

가솔린 연료를 위한 대용혼합물의 상세한 화학반응 메카니즘 개발

이 기 용[†]

(2008년 9월 17일 접수, 2008년 11월 28일 수정, 2008년 12월 10일 심사완료)

Development of a Detailed Chemical Kinetic Reaction Mechanism of Surrogate Mixtures for Gasoline Fuel

Ki Yong Lee

Key Words: Gasoline(가솔린), Kerosene(등유), Perfectly Stirred Reactor(완전혼합반응기), Iso-Octane(이소옥탄), Chemical Reaction Mechanism(화학반응메카니즘)

Abstract

The oxidation of surrogate mixtures for gasoline fuel was studied numerically in perfectly stirred reactor(PSR) to develop the needed detailed reaction mechanism. The reaction mechanism was assembled with the mechanisms for the oxidation of iso-octane or kerosene. It was shown that the reaction model predicted reasonably well the concentration profiles of fuel and major species reported in the literature. As the addition of kerosene into iso-octane as fuel was increased, the concentrations of C₂H₂ and benzene became high. Especially benzene known as a carcinogen appeared at a very high concentration in the flue gases.

1. 서 론

내연기관 내의 복잡한 현상을 해석하기 위해 수치해석은 엔진 실험에 대하여 필수적이고 보조적인 도구로 사용되고 있다. 즉 엔진의 개발, 성능 향상, 분석 및 개선 등에 효과적으로 이용 가능하다. 전기점화엔진, HCCI (homogeneous charge compression ignition) 등의 실제적인 장치에 수치해석을 적용하기 위해서는 연료에 대한 상세한 화학반응 메카니즘이 요구된다. 상세한 화학반응 메카니즘은 연소실 내에서 발생하는 연소에 대한 중요하고 기초적인 현상을 제시해 줄 수 있다. 그러나 최근까지도 연료에 포함된 다양한 종류의

서 연소현상은 다양한 인자들이 서로 영향을 미치는 등 매우 복잡한 형태로 나타나고 있어, 엔진 해석에 사용되는 프로그램에서도 연료로서 많은 화학종을 고려하여 수치해석을 수행하기가 어려운 현실이다.

엔진에서 사용되는 연료에 대한 상세한 화학반응 메카니즘은 연료에 있는 모든 화학종을 고려하기보다 연료의 산화 특성을 대표할 수 있는 화학종을 선택하여 개발되고 있다. 예로써 가솔린인 경우 이소옥탄 또는 이소옥탄과 n-heptane의 혼합물, 디젤인 경우 n-cetane, kerosene인 경우 n-decane 등이 있다.

가솔린은 전기점화엔진의 연료로서 사용되고 있고, 수 백 개의 탄화수소 화학종으로 구성된 혼합물이다. 현재 고유가로 인하여 필요에 따라 다양한 종류의 탄화수소를 가솔린에 섞어 사용하는 경우가 있고, 이러한 경우 엔진으로부터 나오는 배기가스의 성분은 영향을 받게 되며, 공해문제를 야기할 수 있다[1].

석유 연료 부족으로 인한 대체연료 개발, 배기

[†] 회원, 국립 안동대학교 기계공학부
E-mail : kylee@andong.ac.kr
TEL : (054)820-5899 FAX : (054)820-6127

화학종 모두에 대한 상세한 화학반응 메카니즘을 개발하는 것은 가능하지 않다. 또한 실린더 내에

가스 중 유해성분 저감 등을 위해 가솔린 연료에 다른 연료를 첨가한 혼합물을 전기점화 엔진의 연료로 사용한 연구들이 활발하게 이루어져왔다. 첨가 연료로는 주로 알코올(메탄올 및 에탄올 포함)[2-4], 바이오연료[5], kerosene[6] 등을 사용하였다.

탄화수소 연료 중 kerosene(등유)은 가솔린과 디젤 연료 사이의 중간 정제 과정에 추출되는 연료이고, 다양한 형태와 종류를 갖고 있다. 등급에 따라 kerosene은 보일러 등의 가정 난방용, 취사용 등으로 사용될 뿐만 아니라 엄격한 규정 속에서 제트 항공기 연료로도 이용된다. 항공기 연료로서 kerosene은 알칸족(alkanes), 방향족(aromatics), 올레핀족(olefins), 미량의 나프텐(naphthenes) 등의 혼합물로 구성되어있고[7], 등급에 따라 그 성분 비율이 다르다. 연료 혼합물의 복잡성을 피하기 위해 여러 연구자들이 연료 혼합물을 단순화시킨 조건에서 상세한 화학반응 메카니즘을 개발해 왔다 [7-10]. 그러나 단순화된 연료 혼합물을 보면 연구자 마다 kerosene을 구성하고 있는 탄화수소 성분 또는 성분 비율이 서로 다르다.

본 연구에서는 주 연료로 가솔린, 첨가 연료로 kerosene이 혼합된 혼합물의 반응을 살펴보았다. 이를 위해 가솔린을 단일성분의 탄화수소인 이소옥탄으로, kerosene은 3가지 화학종의 혼합물로 고려하였고, 이에 대한 상세한 화학반응 메카니즘을 개발하였다. 반응 메카니즘을 완전 혼합 반응기에 적용하여 농도를 계산하였고, 첨가된 kerosene이 연소가스 농도에 미치는 영향 등을 조사하였다.

2. 수치해법

2.1 상세한 화학반응 메카니즘

가솔린과 kerosene(등유)을 혼합한 연료에 대한 상세한 화학반응 메카니즘을 개발하고자 기존에 발표된 가솔린[11]과 kerosene[9]에 대한 반응 메카니즘을 사용하였다. 가솔린은 수 백개의 다양한 화학종으로 구성된 혼합물이기 때문에 이들에 대한 산화과정 모두를 포함한 상세한 화학반응 메카니즘을 개발하는 것은 불가능하다. 따라서 최선의 방법은 가솔린의 산화 특징을 잘 나타낼 수 있는 화학종을 선택하는 것이 중요하고, 일반적으로

로 이소옥탄을 사용하고 있다. Curren 등[11]이 제안한 이소옥탄에 대한 화학반응 메카니즘을 사용하였고, 이것은 1034개의 화학종(불활성 기체로 아르곤과 질소 포함)과 4236개의 기초반응식으로 구성되어 있다. 이 메카니즘은 jet-stirred reactor, flow reactors, shock tubes 및 엔진에서 이소옥탄 산화에 대한 연구에 적용할 수 있고, 다양한 온도, 압력 및 당량비 조건에서 이용할 수 있다.

kerosene은 종류도 다양하고, 또한 각 종류마다 다양하고 많은 화학종을 포함하고 있다. 따라서 각 연구자 마다 kerosene의 산화 과정을 나타내기 위해 서로 다른 화학종의 산화 반응식을 사용하고 있다. 본 연구에서는 Dagaut 등[9]이 제안한 kerosene 화학반응 메카니즘을 사용하였고, 이것은 209개의 화학종과 1673개의 기초반응식으로 구성되어 있다.

본 연구에서는 가솔린을 주연료로, kerosene을 보조연료로 사용하고 있기 때문에 이소옥탄 반응 메카니즘을 기본으로 하고, kerosene 화학반응 메카니즘을 첨삭하였다. 연료로써 가솔린과 kerosene에 적용할 수 있는 상세한 화학반응 메카니즘은 두개의 메카니즘에 공통으로 있는 화학종 및 기초반응식을 통합함으로써 이루어졌다. 통합된 메카니즘은 1145개의 화학종(불활성 기체로 아르곤과 질소 포함)과 5500개의 반응식으로 구성되어 있다. 이 반응 메카니즘 및 물성치에 대한 상세한 정보는 <http://mech.andong.ac.kr/~combustion/research-mech.htm> 에서 찾을 수 있다.

개발된 반응 메카니즘을 완전 혼합 반응기 (Perfectly Stirred Reactor, PSR)에 적용하였고, 이를 위해 PSR 프로그램(Chemkin 4.1)[12]을 사용하여 수치해석을 수행하였다.

2.2 수치해석 조건

연료의 산화 특징을 나타낼 수 있는 화학종으로 가솔린은 이소옥탄을 사용하였고, kerosene은 Dagaut 등[8]이 제안한 3가지 화학종의 혼합물 (15% n-propyl-benzene(C_9H_{12}), 11% n-propyl-cyclohexane(C_9H_{18}) 및 74% n-decane($n-C_{10}H_{22}$))을 선정하였다.

수치해석에서 반응기의 연료 공급 조건으로 이소옥탄과 kerosene 혼합물을 0.1%(체적비)로 고정

Table 1 : Comparison of properties of gasoline and kerosene [8]

Type	General Characteristics								
	Density (g/cm ³)	Distillation range at atmospheric pressure		Number of carbon atoms in the constituents	H/C atoms ratio	Composition by chemical family (volume %)			
		Initial point (°C)	Final point (°C)			Paraffins	Napthens	Olefins	Aromatics
Gasoline	0.72-0.77	30-35	180-200	4-10	1.7-1.9	40-65	0-5	0-20	15-45
Kerosene	0.77-0.83	140-150	250-280	9-13	1.9-2.1	50-65	20-30	0	10-20

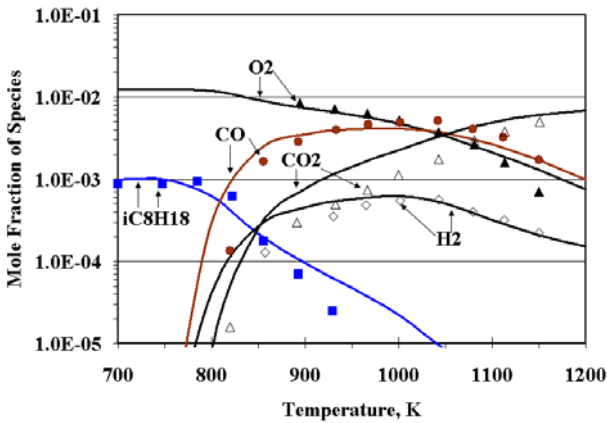


Fig. 1 Comparison for major species profile from JSR experiments of Dagaut[9] performed for the oxidation of 0.1% iso-octane at 10 atm and an equivalence ratio of 1.

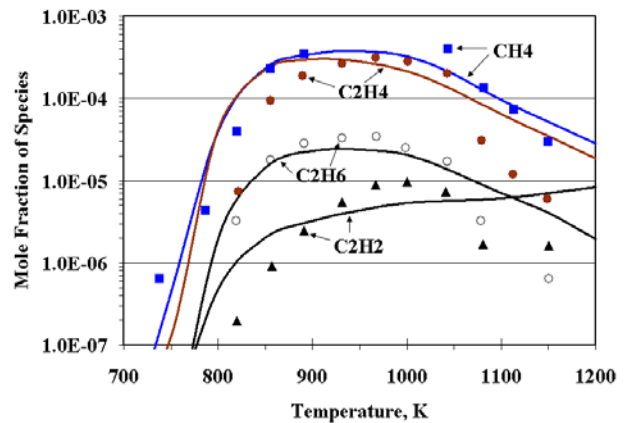


Fig. 2 Comparison for minor species profile from JSR experiments of Dagaut[9] performed for the oxidation of 0.1% iso-octane at 10 atm and an equivalence ratio of 1.

하였다. 또한 PSR 입력 조건으로 거주시간(1 sec), 압력(1 또는 10atm), 체적(30cm³)을 적용하였다. 이와 같은 조건 하에서 연료의 당량비를 0.5 ~ 1, 온도를 탄화수소 저온연소에서 발생하는 negative temperature coefficient(NTC) 보다 높은 조건인 700 ~ 1250K로 변화시키며 수치해석을 수행하였다. 또한 이소옥탄과 kerosene의 혼합비율(체적비)을 100-80%까지 변화시켰다. 즉 100%는 연료로서 이소옥탄 만을 사용한 경우이고, 80%는 80% 이소옥탄과 20% kerosene을 혼합한 연료를 의미한다.

3. 결과 및 논의

3.1 가솔린과 kerosene 특성 비교

가솔린과 kerosene의 기본적인 물리적 성질을 표 1에 나타냈다. 증류 온도를 보면 가솔린은

kerosene보다 낮은 온도에서 증류 분리되며, 적은 수의 탄소원자로 구성되어 있다. 가솔린은 주로 파라핀계와 방향족 화합물로 구성되어 있는 반면 kerosene은 나프텐계가 더 추가된다.

가솔린과 kerosene을 혼합한 경우, 혼합된 연료는 가솔린 보다 더 많은 수의 탄소원자를 갖게 되고, 나프텐 성분이 좀 더 높아진다. 물리적 성분으로 밀도는 약간 증가하지만 휘발성은 감소한다.

3.2 수치해석과 실험결과 비교

연료로서 가솔린과 kerosene을 혼합한 연료의 연소 특징을 나타낼 수 있는 개발된 상세한 화학 반응 메커니즘의 입증을 위해 수치해석 결과는 문헌을 통해 얻어진 다양한 조건에서 수행된 jet-stirred reactor의 실험 결과[8,14]와 비교되었다.

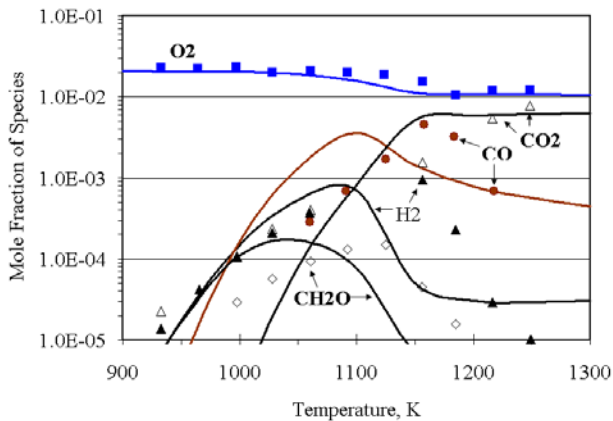


Fig. 3 Comparison for major species profile from JSR experiments of Dagaut[3] performed for the oxidation of 0.07% kerosene at 1 atm and an equivalence ratio of 0.5.

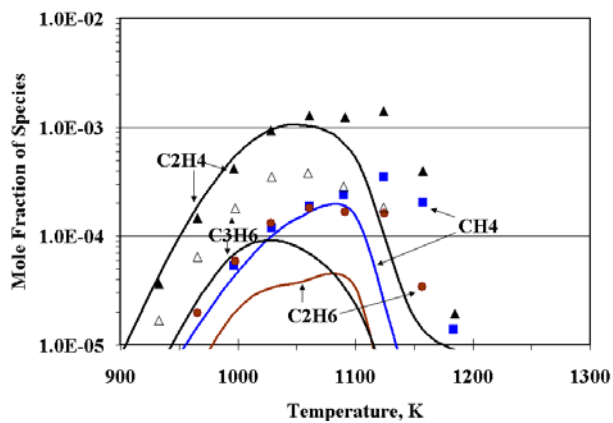


Fig. 4 Comparison for minor species profile from JSR experiments of Dagaut[3] performed for the oxidation of 0.07% kerosene at 1 atm and an equivalence ratio of 0.5.

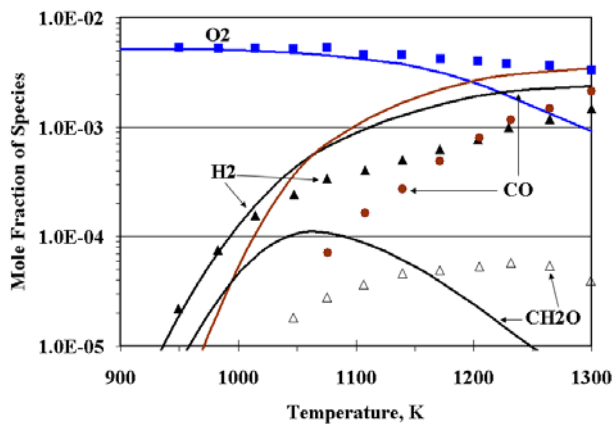


Fig. 5 Comparison for some species profile from JSR experiments of Dagaut[3] performed for the oxidation of 0.07% kerosene at 1 atm and an equivalence ratio of 0.5.

개발된 반응 메카니즘을 이소옥탄과 kerosene 산화에 대하여 각각 적용하였고, 실험결과 및 계산된 화학종의 농도 결과를 Figs 1-5에 나타냈다. 모든 그림에서 실선은 수치해석 결과, 심볼은 실험 결과를 나타낸다.

Figs 1-2는 당량비 1, 거주시간 1sec, 압력 10기압 조건에서 0.1% 이소옥탄 반응 결과를 보여준다. 연료인 이소옥탄의 농도를 살펴보면, 약 750K 근처부터 소비가 진행되고, 이 후 농도가 완만하게 감소되며, 1050K 이후 연료는 거의 소비됨을 보여준다. 또한 산소 농도도 온도 증가와 더불어 완만한 감소를 나타낸다. 수소, 일산화탄소 및 이산화탄소의 농도 계산 결과는 실험 결과와 매우 잘 일치한다. 수소 농도는 약 1050K 이후 감소를 나타내고 있고, 수치해석 결과는 이러한 경향을 잘 예측하고 있다. CO와 CO₂ 농도 분포를 살펴보면, 약1050K 보다 낮은 온도에서 CO 농도는 CO₂ 농도보다 큰 값을 갖지만, 그 이후 온도가 증가함에 따라 CO는 감소하고 CO₂는 증가한다. 이러한 것은 주로 탄화수소 연료의 연소의 특징으로, 수치해석 결과는 언급한 화학종들의 농도 분포를 잘 예측하고 있다.

Fig. 2에서 보는 것처럼, 메탄과 C₂ 화학종들의 수치해석 결과도 비교적 실험 결과와 매우 잘 일치한다. 다만 고온 영역에서 계산된 C₂H₂ 농도는 실험결과보다 높게 예상하고 있다.

Figs 3-5는 당량비 0.5, 거주시간 0.07sec, 압력 1기압 조건에서 0.07% n-kerosene 반응 결과를 보여준다. 여기서 n-kerosene은 74% n-decane, 15% n-prpylbenzene 및 11% propyl- cyclohexane의 혼합물로 고려하였다. 산소와 수소의 농도는 매우 잘 일치하고 있는 반면 이산화탄소는 1100K 이전에서는 실험결과보다 낮은 값을 갖지만 이 후의 온도에서 잘 예상하고 있다. 일산화탄소와 CH₂O의 농도 경향은 비교적 실험결과와 잘 예측하고 있지만 실험 결과보다 약간 앞선 온도에서 최고값이 형성된다. 그러나 언급한 화학종의 최대 농도 값을 살펴보면 수치해석과 실험 결과는 비교적 잘 일치하고 있다.

C₁ ~ C₃를 포함한 화학종 농도 결과를 Fig. 4에 나타냈고, 이러한 화학종들의 최대 농도 발생 온도 계산 결과는 실험결과보다 낮은 온도를 예측하고 있다. CH₄와 C₂H₄는 비교적 농도 분포를 잘 예측하는 반면 C₂H₆와 C₃H₆는 실험결과보다 낮은

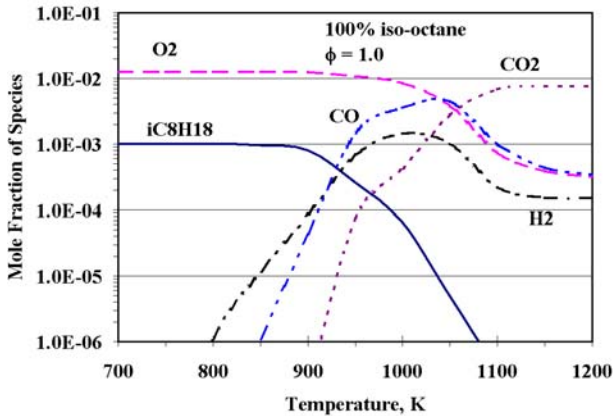


Fig. 6 The concentration profiles of major species for the oxidation of 0.1% iso-octane at 1 atm and an equivalence ratio of 1

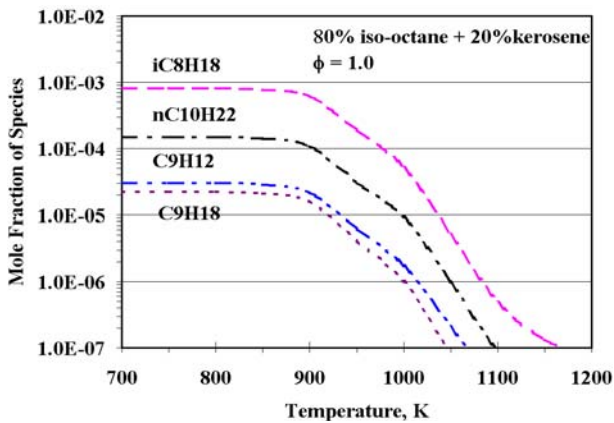


Fig. 7 The concentration profiles of fuels for the oxidation of 0.1% fuel mixture (80% iso-octane) at 1 atm and an equivalence ratio of 1.

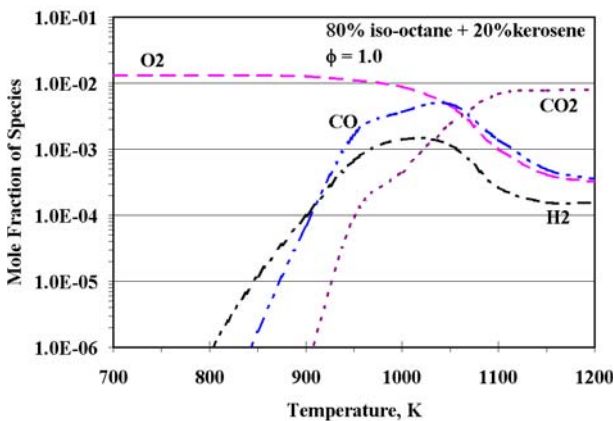


Fig. 8 The concentration profiles of major species for the oxidation of 0.1% fuel mixture (80% iso-octane) at 1 atm and an equivalence ratio of 1.

농도 결과를 보여준다.

Fig. 5에서 보는 것처럼 수치해석 결과는 좀 더 많은 탄소원자를 갖는 화학종의 농도 분포를 잘 예상하고 있다. 톨루엔과 C_3H_6 의 최대 농도값은 비교적 잘 예측하고 있고, 다만 벤젠의 농도는 실험결과보다 낮게 나타나고 있다.

고온에서 수치해석과 실험 결과의 차이는 실험인 경우 고온에서 정확한 측정 어려움, 수치해석인 경우 사용한 기초 반응식에 존재하는 계수 등의 부정확성에 기인할 수 있다. 그러나 제안한 상세한 화학반응 메커니즘을 사용하여 PSR에서 이소옥탄 또는 n-kerosene 연소 계산 결과는 비교적 화학종의 농도 분포를 잘 예측하고 있다. 따라서 언급한 반응 메커니즘은 이소옥탄과 kerosene을 혼합한 연료의 혼합물 연소에 적용할 수 있음을 보여준다.

3.3 Kerosene 첨가에 따른 영향

압력 1기압 조건에서 혼합연료의 물분율을 0.1%로 고정시키고 이소옥탄과 kerosene의 혼합비율을 변화시키면서 kerosene의 첨가가 연소가스에 미치는 영향을 조사하였다. Fig 6에 당량비 1, 거주시간 1sec 조건에서 100% 이소옥탄 연소 결과를 나타냈다. 연료인 이소옥탄은 약 850K 근처에서 분해되기 시작하여, 약 1100K에 이르면 거의 완전히 소비되고 있다. 따라서 생성물인 CO 및 H_2 는 850K부터 생성되기 시작해서 1050K 근처에서 최대값을 갖고, 그 이후로 감소하다 거의 일정한 농도 값을 갖는다. CO_2 는 CO 생성 이후의 온도에서 생성되기 시작해서 증가하다가, 약 1100K 이후부터 거의 일정한 값을 갖는다.

이소옥탄과 공기 혼합물에서 압력의 영향을 살펴보면(Fig. 1 참조), 압력의 증가는 연료인 이소옥탄의 분해온도를 낮추어 주기 때문에 온도 증가에 따라 이소옥탄의 농도 분포가 완만하게 감소한다. 따라서 생성물인 CO와 CO_2 의 생성도 낮은 온도에서 발생한다.

Figs 7-8에 당량비 1, 거주시간 1sec 조건에서 80% 이소옥탄(연료 혼합비 : 80% 이소옥탄+20% kerosene) 반응 결과를 나타냈다. kerosene의 연소 특성을 나타내는 화학종들이 소비되는 경향을 보면 이소옥탄보다 좀 더 완만하게 농도가 감소되고 있으며, 다만 낮은 농도로 인하여 이들은 이소옥탄 보다 앞선 온도에서 거의 완전히 소비된다.

Table 2: The maximum concentration of some species

iso-octane %	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₆ H ₆
100	2.20e-5	6.85e-4	1.12e-7
90	2.24e-5	7.31e-4	4.72e-6
80	2.29e-5	7.77e-4	9.11e-6

혼합연료 분해에서 이소옥탄의 소비 및 중요 생성물의 농도 분포는 100% 이소옥탄의 경우와 비슷하다. 다만 CO와 CO₂ 같은 생성물의 생성이 100% 이소옥탄의 경우보다 좀 더 앞선 온도에서 나타나기 시작하고, 약 950K 이후부터 생성물의 농도 분포는 100% 이소옥탄의 경우와 차이가 거의 없다. 연료로서 이소옥탄과 kerosene이 20% 첨가된 혼합연료의 분해 특성을 비교하면, 20% kerosene의 첨가는 이소옥탄 분해에서 중요한 생성물의 농도 분포에 별 영향을 미치지 않는다.

화학종 C₂H₂는 매연 생성의 전구 물질 (precursor)로 알려져 있고, C₆H₆(benzene)는 발암성 물질로 인체 유해성이 강해 사회적 관심이 있는 물질이다. kerosene의 첨가가 이러한 화학종의 생성에 미치는 영향을 조사하였고, 당량비 1인 조건에서 계산한 결과를 Table 2에 나타냈다. kerosene의 첨가 비율이 증가할수록 C₂ 화학종과 C₆H₆의 최대 농도는 증가한다. kerosene을 20% 첨가한 경우 C₂ 화학종의 농도는 매우 미미하게 증가하는 반면 C₆H₆ 농도는 80배까지 매우 크게 증가한다. C₆H₆ 농도 증가는 방향족 화합물의 생성 증가를 야기할 수 있어, kerosene을 엔진 연료로 일부분 첨가하여 사용할 경우 인체에 유해한 물질을 대기 중으로 많이 배출시킬 수 있다.

4. 결론

이소옥탄을 주연료, kerosene을 첨가물로 혼합한 혼합연료에 대한 상세한 화학반응 메카니즘을 개발하였다. 제안한 반응 메카니즘을 완전 혼합 반응기에 적용하여 수치해석을 수행하였다. 혼합연료에서 이소옥탄과 kerosene의 첨가 비율을 변화시키며 수치해석 결과를 얻었고, 이를 통해 첨가된 kerosene이 생성물 농도에 미치는 영향을 조사하였다.

1. 개발된 상세한 화학반응 메카니즘을 사용하여 온도가 700K 이상인 고온의 PSR 조건에서 이소옥탄 및 kerosene 연소에 대한 결과를 얻었다. 실험결과 비교를 통해 개발된 반응 메카니즘이 이소옥탄 또는 kerosene의 분해 및 생성물의 화학종 농도를 비교적 잘 예측할 수 있음을 입증하였다.

2. 이소옥탄과 kerosene이 혼합된 혼합연료의 연소에서 kerosene의 연소특성을 나타내는 화학종들의 소비되는 경향은 이소옥탄보다 좀 더 완만하게 농도가 감소되었다. 혼합연료에서 kerosene의 첨가량이 증가할수록 매연의 전구물질인 C₂H₂와 발암성 물질인 벤젠의 최대 생성 농도는 증가한다. 특히 20% kerosene이 첨가한 경우 생성물인 벤젠의 최대 농도는 매우 크게 증가하였다.

후 기

University of Auckland Robert R. Raine 교수와 Bivek Baral 및 kerosene 메카니즘 사용을 허락한 Dr. Dagaut에게 감사드립니다.

참고문헌

- (1) The world Bank Group, 2007, "Catching gasoline and diesel adulteration," Retrieved February 10, 2007.
- (2) Arapatsakos, C.I., Karkanis, A.N. and Sparis, P.D., 2003, "Gas emissions and engine behavior when gasoline-alcohol mixtures are used," *Environmental Technology*, Vol. 24, pp. 1069 ~ 1077.
- (3) Goddard, S.J. and McWhannel, D.C., 1979, "Turbocharging with thermal reactor, EGR, and alcohol-gasoline mixtures," *Automotive Engineer*, Vol. 4, pp.51 ~ 54.
- (4) Yuksel, F. and Yuksel, B., 2004, "The use of ethanol-gasoline blend as a fuel in an SI engine," *Renewable Energy*, Vol. 29, pp. 1181 ~ 1191.
- (5) Cataluna, R., da Silva, R. and de Menezes, E.W., 2008, "Specific consumption of liquid biofuels in gasoline fuelled engines," *Fuel*, Vol. 87, pp. 3362 ~ 3368.
- (6) Bivek, B. and Robert, R.R., 2007, "Effects of

- fuel adulteration on the emissions from spark ignition engines," *14th IUAPPA World Congress*, September 9-13, Brisbane, New Zealand.
- (7) Gokulakrishnan P., Gaines G., Currano J., Klassen M.S., and Roby R.J., 2007, "Experimental and kinetic modeling of kerosene-type fuels at gas turbine operating conditions," *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, Vol. 129, pp. 655 ~ 663.
- (8) Dagaut P., 2002, "On the kinetics of hydrocarbons oxidation from natural gas to kerosene and diesel fuel," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 4, pp. 2079 ~ 2094.
- (9) Dagaut P. and Cathonnet M., 2006, "The ignition, oxidation, and combustion of kerosene: A review of experimental and kinetic modeling," *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 32, pp. 48 ~ 92.
- (10) Agosta A., Cernansky N.P., Miller D.L., Faravelli T. and Ranzi E., 2004, "Reference components of jet fuels: kinetic modeling and experimental results," *Experimental Thermal and Fluid Science*, Vol. 28, pp. 701 ~ 708.
- (11) Curran H.J., Gaffuri P., Pitz W.J. and Westbrook C.K., 2002, "A comprehensive modeling study of iso-octane oxidation," *Combustion and Flame*, Vol. 129, pp. 253 ~ 280.
- (12) Reaction Design, <http://www.reactiondesign.com>.
- (13) Guibet J.C, 1999, *Fuels and Engines*, Rev. ed., editions Technip, Paris.
- (14) Dagaut P., Reuillon M. and Cathonnet M., 1994, "High pressure oxidation of liquid fuels from low to high temperature," *Combust. Sci. and Tech.*, Vol. 95, pp. 233 ~ 260.