

# 알코올 연료의 활성화 에너지에 관한 실험적 연구

## An Experiment on Activation Energies of Alcohol Fuels

이 정 현\*, 김 경 오\*\*, 정 석 호\*\*\*  
 J. H. Lee, K. O. Kim, S. H. Chung

### ABSTRACT

Activation energies of alcohol fuels have been determined through droplet combustion and extinction experiments using droplet suspension technique in a low pressure environment to minimize the effect of buoyance. Results show that the activation energies determined are 41.4 kcal/mol for ethanol, 47.6 for 1-propanol, 48.4 for 1-butanol, 40.0 for 2-butanol, 48.0 for 1-pentanol, 50.8 for 1-hexanol and 51.7 for 1-decanol.

### 1. 서 론

알코올계 연료는 매연을 감소시키고 노킹(knocking) 현상을 억제시키는 특성에 기인하여 최근에 들어 내연기관 등의 대체연료로서의 중요성이 점차 증대되고 있다. 액체연료의 이용은 대부분 분무방식에 의존하므로 개개의 액적(droplet)들의 연소특성의 파악은 전체 연소과정의 모델링을 위해 필수적이다. 또한 연료의 활성화에너지(activation energy)는 연료의 점화, 연소 및 소멸 특성과 직접 연관되는 화학반응율의 특성을 표시하므로 활성화에너지를 실험적으로 결정하려는 연구가 널리 수행되었다.<sup>1,2)</sup>

연료의 활성화에너지를 실험적으로 결정하기 위해서는 이론해석의 결과와 비교 검토하여야 한다. 이에 는 주로 연소의 특이현상, 즉

순간점화특성(spontaneous ignition technique)<sup>1)</sup> 혹은 화염전파특성<sup>2)</sup> 등의 해석결과가 이용되었다.

최근에 들어서는 확산화염의 소멸(extinction) 특성으로부터 활성화에너지를 도출하려는 연구가 수행되었는데 활성화에너지가 큰 경우의 접합점근 전개방법(large activation energy asymptotics)이 도입되어 확산화염의 소멸특성에 대한 해석해가 구하여져 왔다.<sup>3,4)</sup> 이러한 해석들은 열확산과 물질확산의 강도비, 즉 Lewis 수  $Le$ 가 1이라는 가정하에서 Shvab-Zeldovich 연계함수를 이용하여 해석되었으며 이 때의 화염온도는 단열화염온도(adiabatic flame temperature)가 된다.

Chung과 Law<sup>5)</sup>는  $Le \neq 1$ 인 경우에 화염온도는 대류와 확산에 의해 영향을 받아 단열화염온도로부터 벗어나게 되며 또한 유동계

\* 서울대학교 대학원, 현 기자동차부

\*\* 서울대학교 대학원, 현 ㈜유공

\*\*\* 정회원, 서울대학교 기계공학과

에 따라 이 효과가 달라짐을 밝혔다. 이 연구의 결과는 실험과  $Le=1$ 인 이론과의 비교를 통해 결정되는 활성화에너지는 유동계에 따라 달라진다는 것을 의미하고 있다.

만약에 Lewis 수와 유동특성이 완전히 고려되는 경우에는 각 계로부터 얻어지는 활성화에너지는 동일할 것으로 예측된다. 그러나 난류유동을 수반하는 연소시스템의 해석에 있어서  $Le \neq 1$ 인 경우에는 해석에 많은 어려움이 따르므로 현재까지는 주로  $Le=1$ 의 가정하에서 해석하고 있다. 따라서 난류유동과 연관된 분무연소의 중요성으로 인해 액적 실험으로부터 활성화에너지를 구할 필요가 있다.

Chung과 Law<sup>6)</sup>는 액적소염실험으로부터 액체연료의 활성화에너지를 도출하는 방법을 제시하였다. 본 연구에서는 이상의 실험방법 및 자료해석 방법을 도입하여 알코올계 연료에 대한 활성화에너지를 결정하였다.

## 2. 실험장치 및 방법

실험장치는 Fig.1에서 보는 바와 같이 연소실(combustion chamber)과 연소실 내의 압력을 조절하는 진공펌프, 산소 및 질소의 공급계통, 그리고 액적의 연소과정을 기록하는 화상기록계통의 3부분으로 나눌 수 있다.

연소실은 두께 15mm의 stainless steel 로 제작된  $25\text{cm} \times 25\text{cm} \times 30\text{cm}$ 의 상자형이며, 전후에 서로 마주보는 관측창과 액적의 주입등을 위한 2개의 문이 달려 있다. 연소실 내

부에는 액적을 지지할 수 있는 석영 fiber 및 그 지지대, 그리고 액적을 점화시키기 위한 전극이 있다. 석영 fiber는 직경  $80 \sim 95\ \mu\text{m}$  이고 액적을 지지할 수 있도록 tip 부분은  $150 \sim 170\ \mu\text{m}$  정도를 유지하였다. 전극은 화염으로부터의 열전달을 최소화하기 위하여 점화가능한 최대거리를 유지하였다.

산소와 질소등 기체의 공급계통은 전체적인 유량을 조절하는 볼 밸브와 미세한 유량을 제어할 수 있는 밸브를 사용하였으며, 연소실 내의 압력측정은 수은액주계를 사용하였는데 이는 대기압계로 보정하였다. 연소실 내의 압력조절을 위해 용량  $150\ \text{l}/\text{min}$ , 도달 압력  $5 \times 10^{-2}\ \text{torr}$  인 진공펌프를 이용하였다.

화상 기록장치는 stereozoom microscope (Nikon, SMZ-10)에 흑백 비디오 카메라를 연결하여 액적의 연소과정을 녹화하였으며, 화염의 녹화에는 흑백 video camera 에 f 75mm 의 렌즈를 연결하여 사용하였다. 화상은 30 fps 로 녹화하였으며 한 화면씩 advance 할 수 있는 VTR을 사용하여 화상을 해석하였다.

실험은 우선 microsyringe 를 이용하여 액적을 tip에 매달고, 연소실의 문을 닫은 후 산소 혹은 질소를 적절히 충전하여 실험농도를 맞추고, 진공펌프를 이용하여 압력을 조절하였다. 이때 VTR을 작동시키고 액적을 점화시켜 녹화하였다. 액적의 초기직경은 microsyringe를 이용하여  $1 \sim 1.2\ \text{mm}$ 가 되도록 하였다.

실험에 사용된 연료로서는 알코올 계통의 ethanol, 1-propanol, 1-butanol, 2-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol, 1-decanol 의 7가지이다.

액적 주위의 산소질량비  $Y_{O_2}$ 는  $0.210 \sim 0.295$  범위 중 5가지를 택하여 실험하였다. 주어진 산소질량비에서 소염직경은 압력의 영향을 받으므로 부력의 효과를 최대한으로 줄이며, 동시에 연료가 완전히 증발되기 전에 소염이 이루어지도록 하였다. 또한 액적의 소염시 직경(extinction diameter)은 석영 fiber의 tip에 영향을 받지 않을 만큼 충분히 크게 유지되도록 하기 위해 실험압력을  $80 \sim$

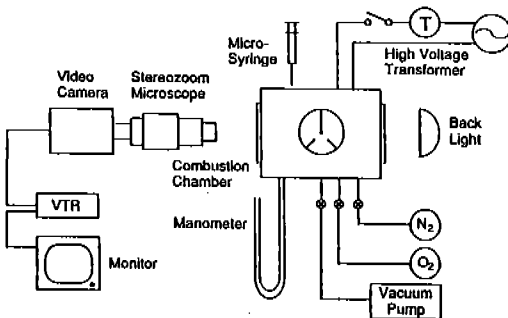


Fig.1 Schematic of the experimental setup.

300 mmHg 범위에서 조절하였다.

### 3. 결과 및 검토

1-pentanol 액적이 점화되는 순간부터 소멸될 때까지의 액적 및 화염 직경의 변화가 Fig. 2에 나타나 있다. 여기서 보면 액적과 화염은 중심이 거의 일치하며 (concentric), 구형대칭 (spherically symmetric)으로서 액적 소멸이론의 기본가정을 만족시킴을 알 수 있다.

Fig. 3은 점화에서부터 소멸까지 액적의 직경이 감소하는 모습을 보여주는데, 액적은 fiber와의 표면장력 (surface tension)에 의해서 타원형의 모양을 갖는다. 그러나 화염의 형상은 Fig. 2에서 보는 바와 같이 구형이며, 액적직경  $d$ 를 모니터에 재현시킨 액적 화상의 장축직경  $d_v$ 와 단축직경  $d_h$ 를 이용하여  $(d_v^3 d_h)^{1/3}$ 으로 표시하면  $d^2$ -법칙을 따르므로 (Fig. 4 참조) 액적의 형상이 구형 확산화염에 미치는 영향은 미소함을 알 수 있는데 이는 화염이 액적으로부터 상당히 멀리 떨어져 있기 때문이다. 여기서  $K = -d(d^2)/dt$ 로 정의되는 증발률 상수 (evaporation rate constant)를 얻을 수 있으며, 기울기가 급격히 변화하는 지점으로 정의되는 액적소멸 직경 (extinction droplet diameter)인  $d_E$ 를 구할 수 있다.

Fig. 5는 1-propanol의  $K$  값을 산소의 농도와 압력에 대해서 나타내었다. 주어진 산소농도에서 증발률상수는 압력이 증가함에 따라 일반적으로 커지는데 이는 부력이 증가함

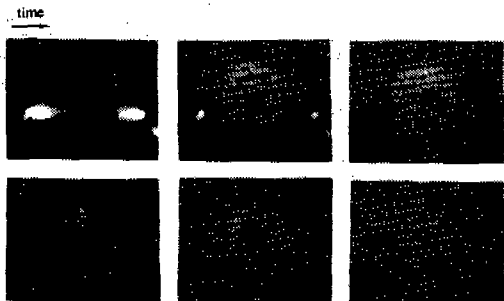


Fig. 2 Photograph showing droplet combustion history (1-pentanol,  $Y_{O_2} = 0.232$ ,  $P_{\infty} = 80$  mmHg, 6 fps).

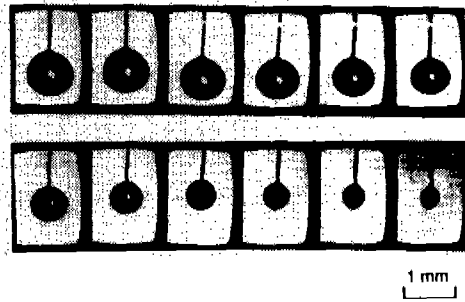


Fig. 3 Photograph showing droplet diameter history (2-octanol,  $Y_{O_2} = 0.212$ ,  $P_{\infty} = 90$  mmHg, 7.5 fps).

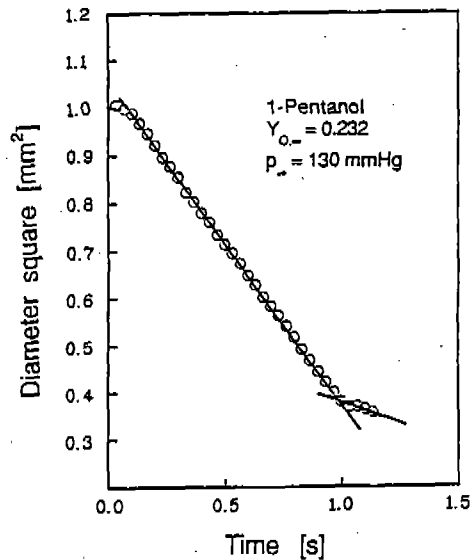


Fig. 4 Typical  $d^2$ -law plot for droplet diameter history.

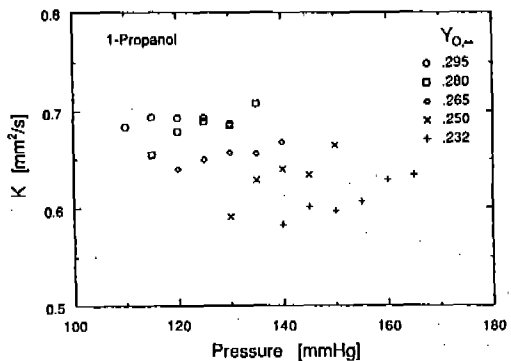


Fig. 5 Evaporation rate constant with pressure for various oxygen concentrations.

에 따라 특히 화염하단부에서 화염대 거리가 짧아져 액적으로의 열전달이 촉진됨에 기인하는 것으로 파악된다. 압력이 매우 낮은 범위에서는 점화가 매우 어려워지며 압력이 더욱 감소하면  $K$ 가 급격히 낮아지는데 이때 더 압력을 낮추면 강한 스파크에 의해서도 점화가 발생하지 않는다. 이러한 낮은 압력영역에서 액적의 연소특성은 화학반응에 의해 제어되는 것으로 예측된다. 그러나, 압력의 증가에 따라서 증발을 상수가 급격히 증가하다가 적절한 압력범위에서 거의 일정하게 유지되는데 이 범위의 낮은 압력에서는 부력의 영향을 무시할 수 있다. 따라서 이론적 결과와의 비교에는 이 범위의 자료만을 이용하였다.

화염의 소염이론에 따르면<sup>3-5)</sup> 화염면에서의 반응율은 유한하며 화염의 온도는 단열화염온도 (adiabatic flame temperature)에 가깝다. 유한한 반응을 때문에 반응물들 (reactants)은 완전히 연소되지 못하고 일부가 화염면의 양쪽으로 누출(leakage)되며, 이에 의해 화염의 온도는 감소한다. 누출이 과다해지면 화염의 지속이 불가능해지고 소염에 이르게 된다. 이러한 경우에 있어서도 단열화염온도로부터의 변화량은 미소한데 이는 온도변화에 민감한 Arrhenius 반응율에 의해 미소한 온도 변화에서도 화학반응율의 변화가 증폭되고 따라서 화염이 소염된다.

주어진 산소농도에서 Damköhler 수의 정의로부터 소염시에<sup>6)</sup>

$$(Kd_E)^2 p_\infty^n = c \quad (1)$$

가 되며, 여기서  $p_\infty$ 는 주위압력이다. 이때 실험으로부터 도출한 총체반응차수(overall reaction order)  $n$ 은 대체로 2.2 정도이며, 이것은 이론에서 가정한 2차 화학반응이 타당함을 보여준다.<sup>4)</sup> 위의 관계에서  $K$ 값이 대체로 일정하므로 주어진 농도에서  $d_E$ 는  $p_\infty$ 에 역비례한다. Fig. 6과 7에서 소염시 액적의 직경  $d_E$  및 화염의 직경  $d_{FE}$ 와 압력의 관계를 몇 가지 농도에 대해서 나타내었다. 거의 모든 경우에서  $d_E$ 와  $d_{FE}$ 는  $p_\infty^{-1}$ 에 비례함을 알 수 있다.

액적의 소염에 관한 이론으로부터, 시스템의 reduced Damköhler 수  $\delta_o$ 와 소염시의 reduced Damköhler 수  $\delta_{oE}$ 는 다음과 같다.<sup>3-5)</sup>

$$\delta_o = \frac{4 D_o \epsilon^3}{T_f [\ln(1+\alpha)]^4} \exp\left(-\frac{E_a}{R^0 T_f}\right) \quad (2)$$

$$\delta_{oE} = e \{ (1-\gamma) - (1-\gamma)^2 + 0.26(1-\gamma)^3 + 0.055(1-\gamma)^4 \} \quad (3)$$

여기서  $E_a$ 는 총체활성화에너지,  $R^0$ 는 기체상수,  $T_f$ 는 단열화염온도,  $\epsilon$ 은  $T_f^2(C_p/Q)/(E_a/R^0)$ ,  $\alpha$ 는  $Y_{O_\infty}/\sigma$ ,  $C_p$ 는 정압비열,  $Q$ 는 단위질량의 연료에 대한 연소열,  $\sigma$ 는 산화제와 연료의 당량비, 하첨자  $o$ 는 leading order를 표시한다.

또한  $\gamma$ 와  $\beta$ 는 각각

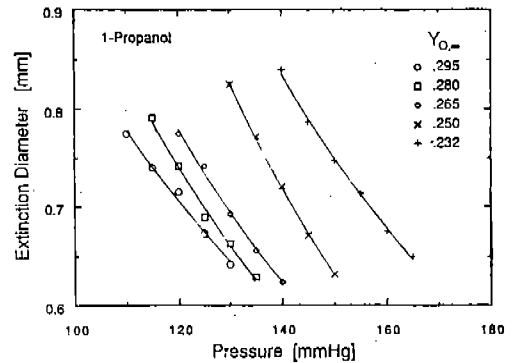


Fig. 6 Extinction droplet diameter with pressure for various oxygen concentrations.

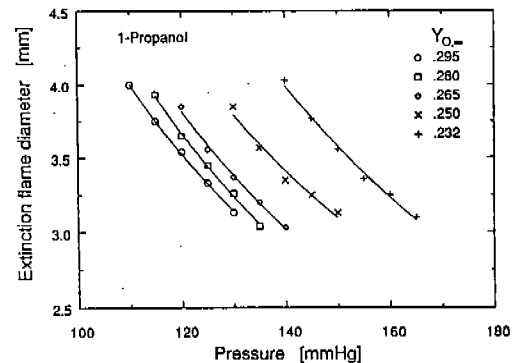


Fig. 7 Extinction flame diameter with pressure for various oxygen concentrations.

$$\gamma = 2(Y_{O_{\infty}}/\sigma + \beta)/(1 + Y_{O_{\infty}}/\sigma) - 1$$

$$\beta = (C_p(T_{\infty} - T_s) + L)/Q \quad (4)$$

와 같이 정의되며, 여기서  $T_s$ 는 연료의 비등 온도,  $L$ 은 연료의 잠열이다. 이때 화염의 소염은  $\delta_0 \leq \delta_{0E}$ 에서 발생하므로 다음과 같은 식이 유도된다.

$$-\frac{E_a/R^0}{T_f} = \ln \delta_{0E} - 4 \ln T_f + 2 \ln \left(1 + \frac{Y_{O_{\infty}}}{\sigma}\right) + \frac{2M}{d_{fE}} + 4 \ln \left(\frac{K}{d_{fE}}\right) + 2 \ln(Kd_E \rho_{\infty}) + c \quad (5)$$

여기서  $d_{fE}/d_E$ 로 정의된  $\tilde{d}_{fE}$ 는 소염시의 화염대거리,  $M$ 은 무차원화된 증발율로서  $\rho_1 K / (8\rho_g D)$ 이며,  $\rho_1$ 과  $\rho_g$ 는 각각 액체와 기체의 밀도,  $D$ 는 물질확산계수이다.

실험에 사용된 알코올계 연료에 대해서 상수  $c$ 를 제외한 상기식의 우변항(RHS)을  $1/T_f$ 에 대해서 나타내어 보면 Fig.8에서와 같이 선형적인 관계를 얻게 되며, 이의 기울기로부터 연료의 활성화에너지를 얻을 수 있다. 여기서  $T_f$ 는 STANJAN<sup>7)</sup>을 이용하여 계산한 단열화염온도로서 기울기로부터 도출한 1-propanol의 활성화 에너지는 47.6 kcal/mol 이었다.

여타의 알코올 연료에 대해 도출한 활성화 에너지의 결과를 Mullins<sup>1)</sup>의 순간 점화법에 의해서 실험한 값과 비교하여 Table 1에 나타내었다. 전체적으로 활성화에너지는 Mull-

ins의 결과보다 약간씩 높게 나타났다. 대체적으로 탄소수가 큰 연료가 탄소수가 작은 연료에 비해 활성화에너지의 값이 크게 나타났지만, 탄소수 증가와 활성화에너지와의 뚜렷한 관계는 보이지 않았다.

결과에서 나타난 차이의 주요 원인은 Lewis 수가 1이 아님에 기인하는 것으로 예측되는데 이때 화염온도가 단열화염온도로부터 벗어나기 때문이다. 따라서 액적의 연소 혹은 분무의 연소에 있어서 활성화에너지는 본 실험의 결과를 사용하여야 할 것으로 판단된다.

Table 1 Comparison of activation energies of alcohol fuels (kcal/mol).

	Mullins <sup>1)</sup>	Present
Ethanol	42.2	41.4
1-Propanol	45.3	47.6
1-Butanol	48.4	50.0
2-Butanol	40.0	43.1
1-Pentanol	48.0	51.2
1-Hexanol	50.8	57.5
1-Decanol	51.7	55.3

### 4. 결 론

알코올계 연료의 액적소염실험에서 부력의 효과를 최소화된 상태에서 증발율 상수, 소염시의 액적 및 화염의 직경을 주위 압력과 산소농도의 함수로 나타내었다. 이것을 액적소염 이론과 비교하여 7종의 알코올 연료의 활성화에너지를 구하였는데, 이는 ethanol이 41.4 kcal/mole, 1-propanol이 47.6, 1-butanol이 50.0, 2-butanol이 43.1, 1-pentanol이 51.2, 1-hexanol이 57.5, 1-decanol이 55.3이었다. 이들 값은 알코올계 액체연료의 연소 모델링에 있어 기본 자료로 이용될 수 있다.

### 후 기

이 논문은 1990년도 문교부 지원 학술진흥재단의 자유공모과제 학술연구조성비에 의하여 연구되었음.

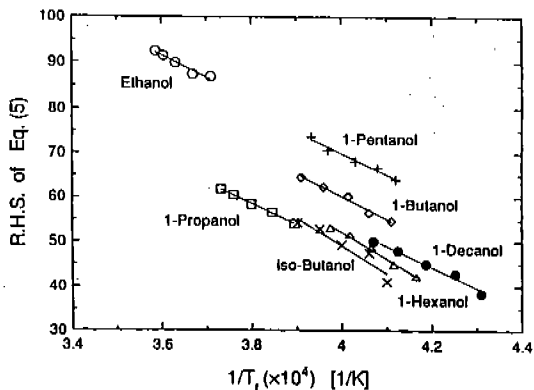


Fig. 8 A plot showing activation energy calculation.

## 참 고 문 헌

1. Mullins, B.P. and Penner, S.S., Spontaneous Ignition, AGARDograph No. 31, pp. 192-217, 1959.
2. Fenn, J.B. and Calcote, H.F., Activation Energies in High Temperature Combustion, *Fourth Symposium (International) on Combustion*, pp. 231-239, 1952.
3. Linan, A., The Asymptotic Structure of Counterflow Diffusion Flames for Large Activation Energies, *Acta Astronautica*, Vol. 1, pp. 1007-1039, 1974.
4. Law, C.K., Asymptotic Theory for Ignition and Extinction in Droplet Burning, *Combust. Flame*, Vol. 24, pp. 89-98, 1975.
5. Chung, S.H. and Law, C.K., Structure and Extinction of Convective Diffusion Flames with General Lewis Numbers, *Combust Flame*, Vol. 52, pp. 59-79, 1983.
6. Chung, S.H. and Law, C.K., An Experimental Study of Droplet Extinction in the Absence of External Convection, *Combust. Flame*, Vol. 64, pp. 237-241, 1986.
7. Reynolds, W.C., Implementation in the Interactive Program STANJAN, Stanford University, 1986.