

불꽃 점화기관의 노킹을 예측하는 화학적 모델

Chemical Kinetic Models for Predicting SI Engine Knocking

朴 炳 完
Pyong Wan Park



박 병 완

- 1959년 9월생
- 내연기관 연소실내의 난류화염 전파, 대체연료 엔진 연구
- 정회원, 대우자동차(주) 기술연구소

불꽃점화기관의 열효율은 일반적으로 압축비가 증가됨에 따라 증가한다. 그러나 압축비를 올림에 따라 knocking 현상이 발생하게 되며, 최근의 불꽃점화기관들의 압축비는 거의 9~10 사이이다.

이 knocking 현상을 좀더 근본적으로 이해하고자 오래전부터 상당한 양의 연구가 여러 분야에서 수행되어 왔다. 최근에 수행된 일련의 연구들은 불꽃점화기관에서의 knocking 현상은 화염면 전단에 있는 미연의 말단가스가 자동점화(autoignition)에 의해 일어난다는 증거를 보여주고 있다. 즉 말단가스가 화염면이 도착하기전, 화염면에 의한 압축으로 온도와 압력이 올라가 자동점화하는 현상이 knocking 인 것이다.

본 연구에서는 말단가스의 온도, 압력, 그리고 농도가 변화함에 따라 어떻게 자동점화가 일어나는지를 서술하는 chemical kinetic model에 대하여 서술하고자 한다. 먼저 자동점화 현상을 화학적으로 modelling 하는데 두가

지 다른 접근방식에 대해 서술하고, 각각 model의 예측치와 실험치와의 상관관계를 알아본 후, 마지막으로 두 model을 비교하여 보겠다.

1. 자동점화현상을 서술하는 chemical kinetic model

불꽃점화기관의 knocking 현상을 예측하기 위한 가장 기본적인 도구는 연료/공기 혼합기의 자동점화를 서술하는 chemical kinetic model 들이다. 두개의 맥을 이루는 model들은 Lawrence Livermore National Lab.(LLNL)의 Westbrook과 Pitz에 의해 개발된 fully detailed model¹⁾과 MIT의 Hu와 Keck에 의해 개발된 reduced model²⁾이다.

MIT의 reduced chemical kinetic model은 Table 1에 주어져 있듯이 19개의 generic reaction과 17개의 representative species로 구성되어 있다. Table에서 보듯이 OH, O₂, HO₂, HOOH와 같은 species들은 실존하는 분자이고 R, ROO 등은 대표적 화학분자의 group을 나타낸다. 마찬가지로 9나 10의 반응은 실제 일어나는 반응이고 나머지는 대표적 화학반응의 group을 나타낸다. 전자의 rate constants는 실험치에 근거를 둔 것이고 후자의 그것들은 transition state theory 와

group additivity에 의해 계산된 Benson의 추정치³⁾에 근거를 둔 것이다. 또한 forward reaction과 backward reaction의 rate constant k^+ 와 k^- 는 농도에 근거한 K_c 에 다음과 같은 Van't Hoff's eq.으로 주어진다.

$$k^+ = K_c k^-$$

그러므로 forward reaction과 backward

reaction의 rate constant들은 서로 독립적으로 정해지는 것은 아니다.

이 model의 19개 반응의 개략도는 Fig. 1에 주어져 있다. 이들 반응들은 기본적으로 3개의 path로 이루어져 있는데, 저온 path (600~800K), 고온 path A(800~1,000K), 그리고 고온 path B(600~800K)가 이 들이며, 각각 Fig.2~4에 주어져 있다. Fig.2의 저온

Table 1 Reduced Chemical Kinetic Model of MIT

#	REACTIONS				A	E/R (KT)	dH (kcal/mol)
1.	RH	+ O ₂	→ R.	+ HOO.	3.160 E13	23.2	46.4
	R.	+ HOO.	→ RH	+ O ₂	1.000 E12	0.00	-46.4
2.	R.	+ O ₂	→ ROO.		1.000 E12	0.00	-31.
	ROO.		→ R.	+ O ₂	2.510 E13	13.82	31.
3.	ROO.		→ .ROOH		7.943 E11	9.567	7.5
	.ROOH		→ ROO.		1.000 E11	5.538	-7.5
4.	.ROOH	+ O ₂	→ .OOROOH		3.160 E11	0.00	-31.
	.OOROOH		→ .ROOH	+ O ₂	2.510 E13	13.82	31.
5.	.OOROOH		→ OROOH	+ .OH	1.995 E11	8.57	-26.6
6.	.OH	+ RH	→ H ₂ O	+ R.	1.995 E13	1.515	-23.5
7.	OROOH		→ ORO.	+ .OH	3.980 E15	21.65	43.6
8.	R.	+ O ₂	→ C=C	+ HOO.	3.160 E11	3.02	-13.5
	C=C	+ HOO.	→ R.	+ O ₂	3.162 E11	9.818	13.5
9.	2HOO.		→ HOOH	+ O ₂	1.995 E12	0.0	-38.5
	HOOH	+ O ₂	→ 2HOO.		2.000 E13	19.4	38.5
10.	HOOH	+ M	→ 2.OH	+ M	1.258 E17	23.16	51.4
11.	ORO.		→ RCHO	+ .R'	1.000 E14	7.55	8.5
12.	.ROOH		→ C=C	+ RCHO + .OH	2.510 E14	15.6	-3.0
13.	ROO.	+ RCHO	→ ROOH	+ RC. O	2.820 E11	4.35	-0.6
14.	HOO.	+ RCHO	→ HOOH	+ RC. O	4.998 E11	4.35	-0.6
15.	C=C	+ HOO.	→ EPOXIDE	+ .OH	8.880 E10	5.0	-0.23
16.	HOO.	+ RH	→ HOOH	+ R.	5.010 E11	8.05	8.0
	HOOH	+ R.	→ HOO.	+ RH	6.310 E10	4.03	-8.0
17.	ROO.	+ RH	→ ROOH	+ R.	1.580 E11	8.05	8.0
	ROOH	+ R.	→ ROO.	+ RH	1.259 E10	4.028	-8.0
18.	2R.		→ RH		1.580 E13	0.0	-85.0
19.	ROO.	+ HOO.	→ ROOH	+ O ₂	1.000 E12	0.0	-38.5

NOTE ON A_s⁺ and E_s⁺

Fuel	A _s ⁺	E _s ⁺ /R	dH
i-octane	1.000 E11	11.27	11.0
n-heptane	7.943 E11	9.567	7.5

path는 탄소수가 4보다 큰 paraffin계 탄화수소의 산화에 기반을 둔 Pollard의 alkyl-peroxy radical isomerization theory⁴⁾에 기반을 둔다. 포화탄화수소에서 수소원자를 추출하여 alkyl radical과 hydroperoxy radical을 만듦으로서(반응 1) 시작되고, 이 alkyl radical은 반응 2에서 5까지의 loop를 돌며 hydroperoxide OROOH와 H₂O를 생성하며, 전체반응은 Fig.2에서 보듯이 non-branching, highly exothermic 반응이다. 이 중 제일 중요한 반응은 내부적으로 분자구조를 재구성하는 isomerization 반응(반응 3)이며, 이 반응의 rate constant는 연료에 따라 값이 달라지는 것으로 알려졌다.

Fig.3의 고온 path A 역시 저온 path와 마찬가지로 non-branching, highly exothermic 반응이다. 반응 9와 10의 hydrogen peroxide HOOH는 고온 path에서 branching agent이며, 이는 실험적 관찰과도 일치한다. 일반적으로 알려진 포화탄화수소의 2-stage ignition에서 1st stage ignition에서 hydroperoxy alkyl radical (ROOH)이 중요한 species 이고 2nd stage ignition에서는 hydrogen peroxide (HOOH)가 중요한 species 라는 사실은 위의 저온 path와 고온 path A의 reaction mechanism과 일치한다.

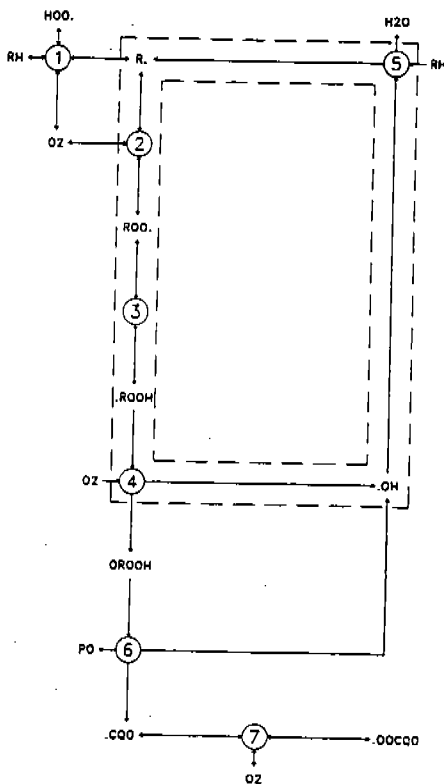
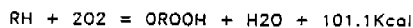


Fig.2 Schematic of Low Temperature Path of MIT Model

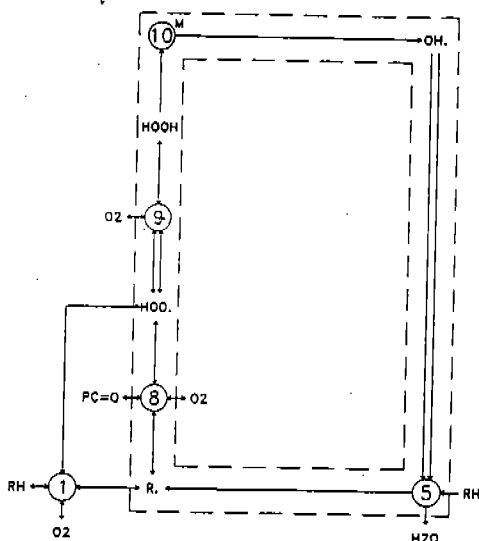
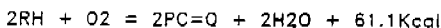


Fig.3 Schematic of High Temperature Path A of MIT Model

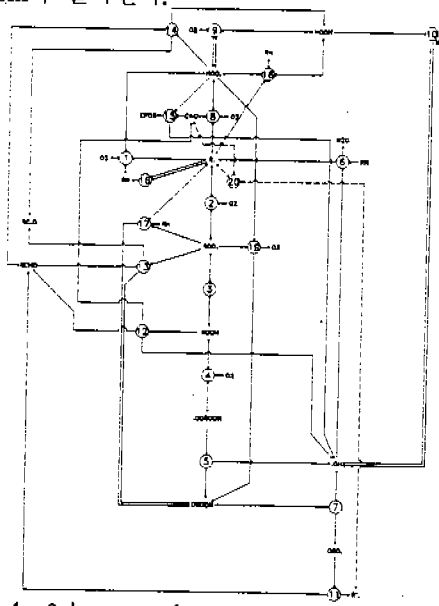


Fig.1 Schematic of MIT 19 Reaction Model

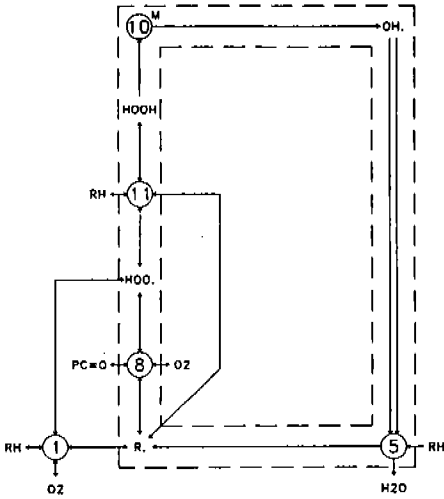
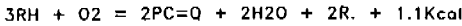


Fig. 4 Schematic of High Temperature Path B of MIT Model

마지막으로 Fig. 4의 고온 path B는 고온 path A에 대한 perturbation이며, 고온 path A와는 달리 branching, thermally neutral 반응이다. 고온 path A는 저온 path와 경쟁하게 되며, 800K 미만에서는 저온 path가 지배적 mechanism이며 이 이상에서는 고온 path A가 지배적 mechanism이다. 800K 이상에서 고온 path B는 저발열 반응이므로 자체적으로는 explosion에 직접적 영향을 미치지 않지만, branching 반응이므로 고온 path A를 가속시켜 800K 이상에서 ignition delay를 짧게 해주는 역할을 하게 된다.

위에서 기술한 MIT의 model은 총 19개의 reaction과 17개의 species를 포함하는 반면, LLNL의 fully detailed chemical kinetic model은 약 천개의 reaction과 수백개의 species를 포함하고 있다.¹⁾ 이 LLNL의 model 역시 MIT model과 마찬가지로 2-stage ignition 특성을 예측할 수 있으나, MIT model과는 달리 각 분자속의 모든 원소들을 추적한다. 또한 MIT model에서 구분하지 않았던 H atom site(primary H, secondary H, tertiary H)에 따른 H 원자의 추출을 구분하여 서로 다른 reaction으로 분리되어 있다. 이 LLNL model의 개발은 비교적 간단한 CH₄로부터 시작

하여 체계적으로 점점 복잡한 paraffin으로 발전되어서, 현재는 iso-C₈H₁₈까지 개발되었다. 이 LLNL model의 rate constant들은 대부분 NIST(구 NBS)의 data base에 근거를 둔 것으로 이 data base에 없는 값들은 비슷한 reaction의 값을 취한 것이다. 그래서 아직은 일부 rate constant에 대한 논란이 있다. 마지막으로 LLNL model의 단점은 상업적 연료인 gasoline과 같이 성분이 불확실한 blended fuel에 대해 적용이 불가능하다는 것이다.

2. 자동점화의 예측

iso-octane(RON 100)으로 1,500 rpm, WOT에서 측정한 knock이 일어나는 crank angle⁵⁾과 앞에서 설명한 두 model(MIT model & LLNL model)로 예측한 결과가 Fig. 5에 주어 있다. iso-octane에 대해서는 LLNL model은 765개의 reaction과 212개의 species로 구성되어 있으며, 한 경우에 대해 cray X/MP로 CPU time이 약 12분 걸렸다. MIT model의 경우 E_a⁺/R 값이 그전 keck²⁾에 의해 iso-octane에 대해 발표된 값인 11.27보다 약간 적은 10.46으로 조정하여 Fig. 5의 결과를 얻을 수 있었으며, cray X/MP의 CPU time이 한 경우에 약 8초면 계산이 완료되었다.

Fig. 5에 있는 6개의 실험치는 한 운전조건에서 취득한 data set에서 일찍 knock이 발생하는 cycle부터 늦게 knock이 발생하는 cycle로 구성되어 있으며, 대각선은 이상적인 측정-예측선이 되겠다. 그림에서 보듯이 MIT model은 LLNL model보다 좀더 측정치에 근사한 값을 예측하고 있다. 실험치들은 한 운전조건에서 측정된 값들이므로 knock이 발생하는 crank angle의 변화는 cycle-to-cycle variation의 결과이고 두 model 다 이 cycle variability를 잘 예측해 주고 있는 것을 볼 수 있다.

Fig. 6은 Fig. 5의 한 경우에 대해 말단가스의 온도변화를 두 model이 예측한 값을 그려본 것이다. 두 예측치가 약 1,000K까지는 아주 근접한 값을 보여 주지만 그 이상의 온도

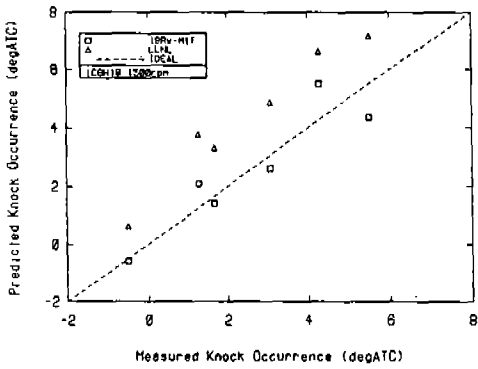


Fig.5 Predicted vs. measured knock occurrence for six engine cycles fueled with iso-octane, using both models, MIT and LLNL

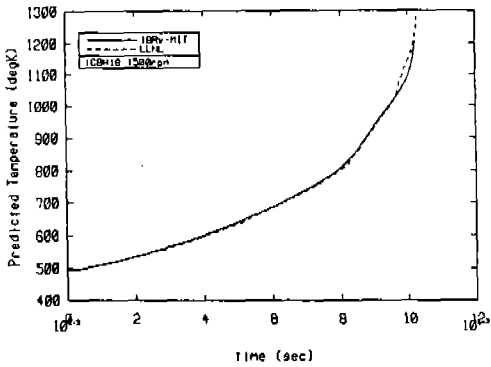


Fig.6 Model predicted unburned end-gas temperature trace from both models, MIT and LLNL

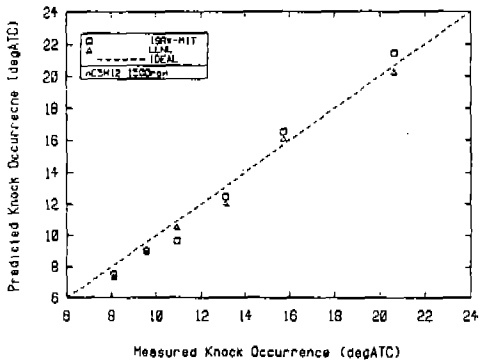


Fig.7 Predicted vs. measured knock occurrence for six engine cycles fueled with normal pentane, using both models, MIT and LLNL

에서는 LLNL model이 좀더 빨리 올라감을 관찰할 수 있다. 두 model을 자세히 비교해 본 결과, LLNL model에 있는 β -scission 반응이 MIT model에는 빠져 있는 것이 발견되었다. 이 β -scission 반응은 ($R \rightarrow C = C + R'$ Fig.1의 반응 20) 약 1,000K 이상에서 fuel radical을 소모하여 자동점화 현상을 지연시키는 효과가 있는 것으로 알려져 있다.

두번째 model들의 검증은 normal pentane (C_5H_{12} RON 62)을 연료로 하여 1,500 rpm, WOT에서 측정된 knock이 발생하는 crank angle을 대상으로 하였다. ($\phi=1$, $T_i=27^\circ C$, spark time $= -32^\circ$ BTDC) normal pentane은 paraffin계 isomer인 iso-octane과는 달리 straight chain 구조로 되어 있어 model들에 대한 좋은 검증이 될 수 있다. 이 연료에 대한 LLNL model은 809개의 reaction과 176개의 species로 이루어져 있으며, MIT model의 E_3^+/R 은 9.88로 조정되었다(그전에 Keck²⁾에 의해 발표된 값은 9.96이었다). Fig.7에서의 두 model들의 예측치들은 Fig.5에서와는 달리 둘 다 아주 훌륭한 결과를 보여주고 있다. 이는 아마도 LLNL model의 기본 building block이 paraffin계 straight chain 이어서 그런것 같다.

마지막 model의 검증은 Rapid Compression Machine(RCM) 실험치⁶⁾⁷⁾에 MIT model을 적용함으로써 이루어졌다. Fig.8에

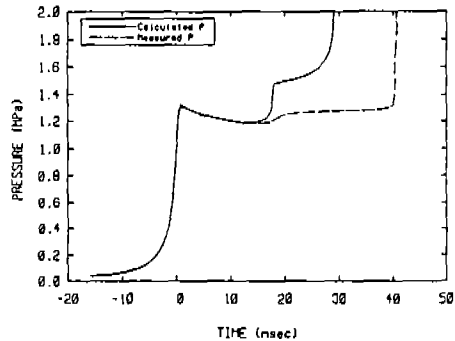


Fig.8 Measured and Predicted pressure trace from Rapid Compression Machine : Operating Condition $P_1=300$ Torr, $ON=100$, $\phi=1.0$, $[diluent]/[O_2]=3.77$

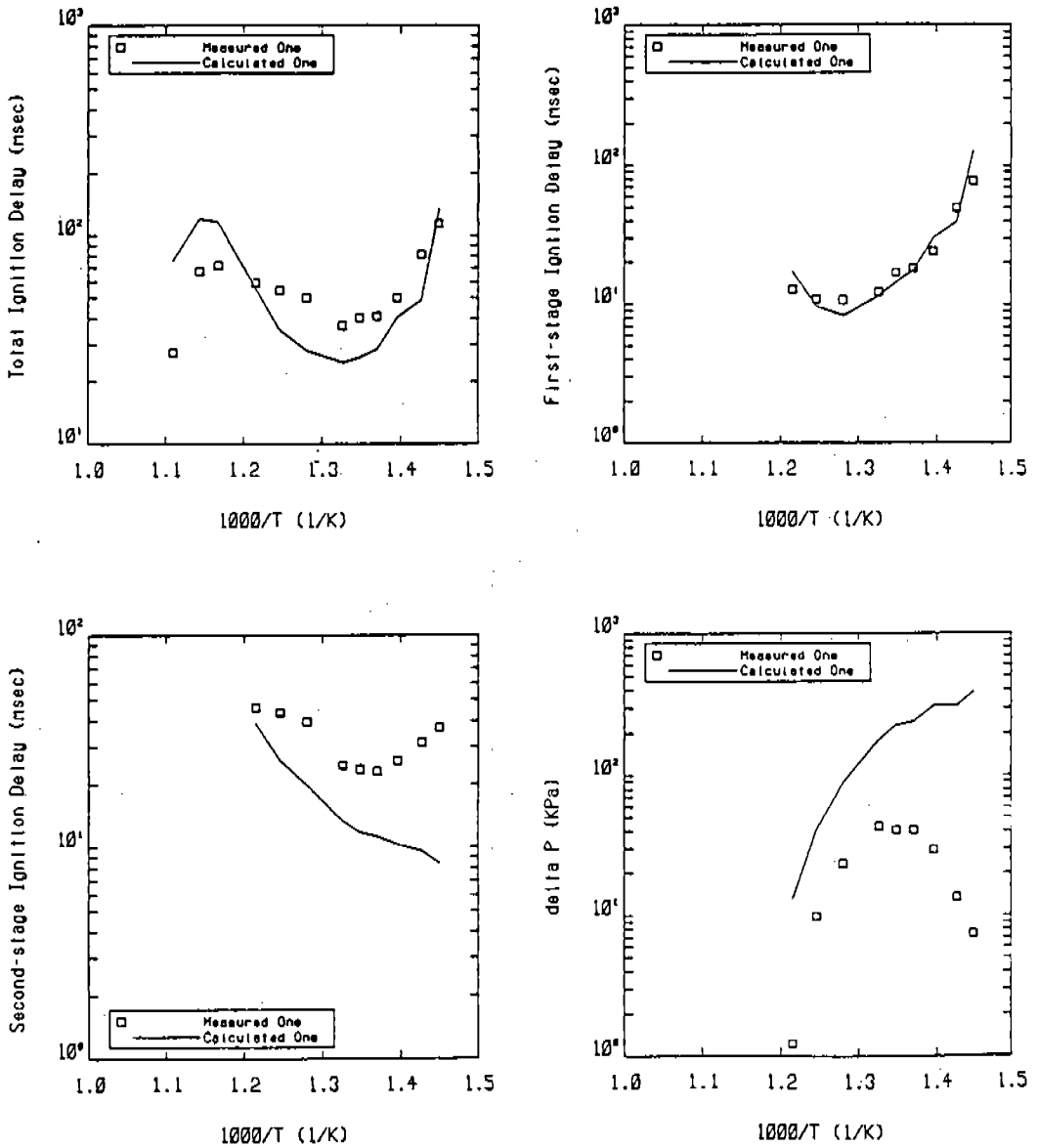


Fig.9 Measured & Predicted Ignition Delays using MIT model: experimental condition: $P_i=300$ Torr, $ON=100$, $\phi=1$, $[diluent]/[O_2]=3.77$

서 보듯이 어떤 조건하에서 paraffin계 연료는 2-stage ignition 특성을 보인다. Fig.9에서는 RCM으로 행한 ignition delay 측정치와 MIT model에 의한 예측치를 비교하였다. 이 그림에서 보듯이 800K 미만에서는 ignition delay가 2-stage 특성을 보이고, 그 이상의 온도에서는 single-stage 특성을 보임을 알 수 있다. 800K 이하에서는 1st-stage igni-

tion delay는 실험치와 예측치가 아주 잘 맞음을 알 수 있다. 그러나 2nd-stage ignition delay와 pressure jump는 실험치와 특히 저온도 영역에서 잘 맞지 않음을 알 수 있다. 800K 이상에서는 single-stage ignition delay 특성을 보이고 있는데, 이 경우 예측치가 실험치보다 아주 큼을 알 수 있다.

이상의 결과에서 저온 path에 의해 지배받

는 1st-stage ignition은 MIT model이 아주 잘 예측한다 할 수 있고 2nd-stage ignition이나 800K 이상에서 single-stage ignition을 지배하는 고온에서의 mechanism은 아직 개발의 여지가 많이 남아 있다 할 수 있다.

3. 두 model의 비교

앞장에서는 실험치와 두 model의 예측치를 비교하여 보았다. normal pentane 과 같이 straight chain인 경우 두 model 다 아주 훌륭한 결과를 예측하였으나, iso-octane 같은 isomer에 대해서는 Fig.5에서 보듯이 MIT model이 좀 더 좋은 결과를 보였다. 다만, MIT model은 연료에 따라 E_3^+/R 을 조정해 줄 필요가 있었지만, LLNL model은 전혀 rate constant 들을 조정해 줄 필요가 없었다는 사실을 잊지 말아야겠다. 그러나 LLNL model의 rate constant들은 대부분 실험치들의 data base에서 나온 것들이며 이 data base에 없는 것들은 비슷한 반응의 것을 가져다 쓴 것이므로 오류의 소지는 있다 하겠다.

만일 상업용 연료인 gasoline에 model을 적용할 경우 MIT model은 앞에서 설명한 바와 같이 E_3^+/R 을 재조정해 줌으로써 적용이 가능한 반면, LLNL model은 아직 한정된 연료(paraffin계 탄소수 8)에만 적용되므로 불가능하다 하겠다. LLNL model 앞으로 더욱 개발되어 복잡한 연료에도 적용이 가능하더라도 $C_{10}H_{22}$ 의 isomer수가 약 1,000개인 점을 감안할 때 reaction과 species수가 수만개에 달할 것으로 생각되어 실용적 가치는 없으리라 판단된다. 또한 계산 속도를 비교했을 때 iso-octane의 경우 LLNL model이 MIT model에 비해 약 90배의 CPU 시간을 소비하므로 MIT model의 실용성은 더욱 높다 하겠다. 다만 MIT model의 경우 저온 path의 E_3^+/R 을 연료마다 재조정해야 하는 점, 고온 path에 β -scission reaction이 빠져 있다는 점, RCM 실험치와 예측치가 일부 영역에서 일치하지 않는다는 점들을 생각할 때 아직 개발의 여지가 많이 남아 있다 하겠다. MIT model의 반응들은 LLNL model의 반응들의 group

을 나타내는 것이므로, 근본적인 elementary reaction에 대한 연구가 수행되어 LLNL model이 더욱 개발될 때, MIT model의 발전도 동시에 있다는 것을 잊지 말아야겠다.

4. 요약 및 정리

지금까지 설명한 내용을 요약 정리하면 다음과 같다.

1) 불꽃점화기관의 knocking 현상은 화염 전 단면에 의해 압축된 말단가스의 자동점화에 의해 일어나며, 이 자동점화 현상을 예측하는 model은 MIT의 reduced chemical kinetic model과 LLNL의 detailed chemical kinetic model이 있다.

2) 두 model 다 straight chain에 대해서는 아주 훌륭하게 실험치를 예측하는 반면, branched chain에 대해서는 rate constant가 조정된 MIT model이 LLNL model보다 실험치에 근사한 예측을 한다.

3) MIT model의 저온 path는 800K미만의 1st-stage ignition을 잘 예측하고 있는 반면, 800K 미만에서 2nd-stage ignition이나 single-stage ignition을 예측하는 고온 path는 아직 개발의 여지가 남아 있다 하겠다.

4) LLNL model은 연료에 따라 rate constant를 조정해 줄 필요가 없는 반면, paraffin계 탄소수 8 이하의 연료까지만 개발되어 있다. MIT model은 연료에 따라 E_3^+/R 값을 조정해 줄 필요가 있지만, 이것을 조정해 줌으로써 어느 연료에나 적용이 가능하다.

5) 실용적 측면에서 MIT model이 LLNL model보다 우수하다 할 수 있다.

참 고 문 헌

1. Cowart, J.S., Keck, J.C., Hyewood, J.B., Westbrook, C.K. and Pitz, W.I., "Comparison of Engine Knock Predictions Using a Fully-detailed and a Reduced Chemical Kinetic Mechanism," Paper presented at the Western States Section of Combustion Institute (1989).

2. Hu, H. and Keck, J.C., "Autoignition of Adiabatically Compressed Combustible Gas Mixture," SAE 872110.
3. Benson, S.W., "The Kinetics and Thermochemistry of Chemical Oxidation with Application to Combustion and Flames," Prog. Energy Comb., Sci. 7, 109 (1981) and "Cool Flames and Oxidation: Mechanism, Thermochemistry and Kinetics," Oxid. Comm. 2, 169 (1982).
4. Pollard, R.T., "Comprehensive Chemical Kinetics," V. 17, C.H. Bamford and C.F.H. Tipper, Eds, Elsevier, Amsterdam (1977).
5. Chun, K.M., Heywood, J.B., Keck, J.C., "Prediction of Knock Occurrence in a Spark Ignition Engine," 22nd Symposium on Comb./Comb. Institute (1988).
6. Park, P., and Keck, J.C., "Rapid Compression Machine Measurement of Ignition Delay Times for Primary Reference Fuels," SAE 900027.
7. Engine Research Consortium Report, Sloan Automotive Lab., MIT, August 1990.

국제학술회의 안내

회 의 명	개 최 장 소	개 최 일 자	abstracts 마 감 일	문 의
第 2 回 韓-日 熱工學 學術會議	北九州, 日本	1992. 10. 19-21	1992. 3. 31	편집이사
3rd International Symposium on Heat Transfer	Beijing, China	1992. 10. 6-10	1991. 12. 15	"
4th International Symposium on Transport Phenomena and Dynamics of Rotating Machinery	Hawaii, U.S. A.	1992. 4. 5- 8	1991. 7. 15	"
3rd UK National and 1st European Heat Transfer Conference	Univ. of Birmingham, UK	1992. 11. 14-18	1991. 9. 6	"

학술회의에 관한 정보를 갖고 계신 회원께서는 학회로 연락주시시오.