

탄화수소계 연료의 축소반응모델과 노말-헵탄(*n*-Heptane)의 자발화 현상

Simplified Reaction Scheme of Hydrocarbon Fuels and Its Application to Autoignition of *n*-Heptane

여 진 구*
Jinku Yeo

ABSTRACT

Mathematically and chemically simplified reaction scheme for *n*(heptane that simulates autoignitions of the end gases in spark ignition engines has been developed and 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, Ta, Arrhenius pre-exponential constants, A, and heats of reaction for stoichiometric *n*heptane/air has all been optimised. Comparisons between computed and experimental autoignition delay times have validated the present simplified reaction scheme. The influences of heat loss and concentration of chain carrier at the beginning of compression upon autoignition delay times have been computationally investigated.

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

1. 서 론

가솔린엔진의 노킹은 연소과정 중 압력의 급격한 증가에 의한 소음을 가리키는 것으로 정상화염에 앞서 엔드가스 또는 엔드가스(end gas)부에서 발생하는 자발화 현상에 기인하는 것으로 알려져 있다. 노킹은 비정상연소의 주요한 현상으로 압축비 증가에 의한 엔진의 성능향상 등을 제한하며 엔진소음의 원인이 되고 심한 경우에는 고온, 고압을 동반하는 연소실내의 압력파에 의

하여 엔진에 치명적인 손상을 가져온다. 이러한 노킹현상에 대하여 지금까지 많은 연구가 진행되어 왔으나 아직까지 발생원인이나 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(tetraethyl-lead) 등과 같은 노킹 억제용 첨가제가 사용되어 왔으나, 현재에는 독성으로 인한

* 회원, 한국로버트보쉬기전

납의 사용이 금지되고 있어 최근의 노킹에 대한 연구는 금속 성분의 첨가제보다는 탄화수소계 연료의 특성과 자발화 현상의 공기 역학적 구조 및 화학 반응 등에 강조가 되고 있다.¹⁾

탄화수소계 연료의 연소는 냉염(cool flame), 2 단계 발화(two-stage ignition), NTC(negative temperature coefficient)현상 등의 특성을 갖는 수천개의 독립적인 부반응(sub or elementary reactions)에 의하여 구성되는 연쇄화학반응(chain reaction)으로 이루어진다.²⁾ 따라서 가솔린 엔진의 노킹 현상을 이해하기 위하여는 이러한 탄화수소계 연료의 연소특성에 대한 화학적인 접근이 필요하다.

2. 탄화수소계 연료의 연소 특성

탄화수소계 연료는 일정 압력 및 온도 이상에서 외부의 점화원 없이 스스로 발화하는 자발화 특성을 가지며 냉염, 2단계 발화 및 NTC 등과 같은 특성을 동반한다. 냉염은 탄화수소계 연료의 가장 중요한 특성의 하나로 상대적으로 낮은 온도 범위에서의(약 500-800K) 연소현상이며 약 200K 미만의 온도상승과 미미한 연료의 반응량을 동반한다. 그러나 냉염은 전체 반응계의 온도를 상승시킴으로써 고온발화, 즉 폭발로 정의되는 일반적인 의미의 발화인 2단계의 발화를 촉진하여 전체적인 자발화 지연시간(autoignition delay time)을 단축하는 효과를 가진다. 가솔린 엔진의 엔드가스부 온도 범위는 약 600(1000K)로 알려져 있으며³⁾ 이는 탄화수소계 연료의 냉염이 존재하는 범위이므로 이러한 특성은 엔진 노킹과 밀접한 관계를 가지고 있다.

급속압축머신(rapid compression machine)을 이용한 자발화 지연시간의 측정은 탄화수소계 연료의 자발화 현상을 고찰하기 위하여 널리 사용된다.^{4,6)} 급속압축머신은 단기통엔진의 형태를 갖는 기구로써 일정 비율을 갖는 연료 및 산화반응물을 특정 온도와 압력에까지 압축시킨 후 자발화 지연시간 및 반응물과 생성물의 화학조성 등의 측정을 통하여 연소특성 분석에 필요한 종

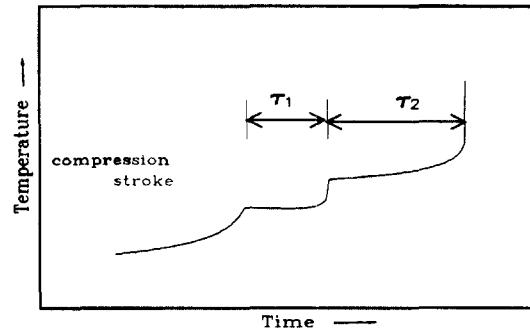


Fig. 1 Temperatutetime variation of hydrocarbon combustion in a rapid compression machine

요한 정보를 얻을 수 있다.

Fig. 1은 냉염에 의한 2단계 발화를 동반하는 탄화수소계 연료의 자발화 지연시간의 일반적인 현상에 대하여 급속압축머신에서 관측한 예를 나타낸다. 가로축은 급속압축머신의 피스톤이 압축행정을 시작하는 시점부터의 시간을 나타내며 전체 자발화 지연 시간, τ 은 압축행정 완료 시점부터 냉염까지의 1단계 지연시간, τ_1 과 냉염부터 고온 발화(폭발)까지의 2단계 지연 시간, τ_2 의 합으로 표시된다.

일반적으로 화학반응은 단일 반응식으로 구성되지 않고 수 많은 부반응을 가지는 연쇄화학반응으로 이루어지며 연쇄화학반응의 각 부반응은 다음과 같은 반응군으로 분류할 수 있다.

- 체인생성(chain initiation) 단계
- 체인분지 또는 체인전파(chain branching or propagation) 단계
- 체인종료(chain termination) 단계

연쇄화학반응은 반응 중 생성되는 활성화된 라디칼(radical) 또는 연쇄담채(chain carrier)에 의하여 지배 받으며 체인생성은 연쇄담채가 안정된 화합물로부터 생성되는 단계이며, 체인분지 또는 전파 단계에서는 하나의 연쇄담채가 2개 이상으로 증식되거나(체인분지) 동일한 수로 이동(체인전파)하게 된다. 그리고 체인종료 단계에서 연쇄담채가 다시 안정된 화합물로 생성된다. 모든 부반응들을 이상과 같은 반응군으로 정확하

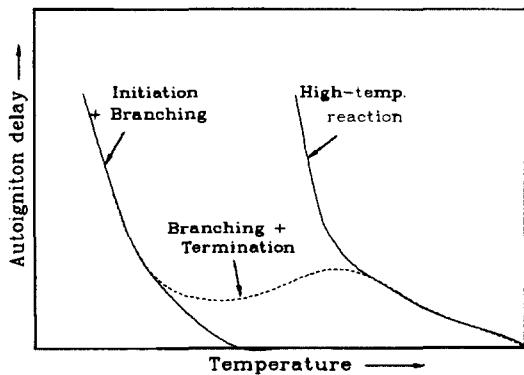


Fig. 2 The rate of reaction as a function of temperature showing the region of negative temperature coefficient

게 분류하는 것은 불가능하지만 반응의 특성에 따라 거의 모든 부반응을 이러한 분류에 포함할 수 있다. Fig. 2에 각 반응 단계가 탄화 수소계 연료의 자발화 지연시간에 미치는 영향을 나타내었으며 어떻게 NTC 효과가 연쇄 화학 반응에서 나타나는지를 점선으로 도시하였다. 저온에서는 체인 생성 및 분지 단계의 반응이 우세하여 냉 염에 의한 2단계 발화 현상이 발생하고 반응물의 온도가 증가함에 따라 체인종료 단계의 반응이 우세하여 냉염의 발생이 억제되고 NTC 현상을 동반하게 된다. 반응계의 온도가 충분히 높은 경우에는 고온의 반응에 의한 연소가 발생한다.

3. 탄화수소계 연료의 축소반응모델

3. 1 축소반응모델

탄화수소계 연료의 자발화 현상에 대한 전체의 반응 메커니즘은 매우 복잡하여 모든 가능한 화학반응을 포함하는 모델의 구성은 현실적으로 불가능하다. 따라서 이론적인 반응모델의 구성을 위해서는 어느 정도 일반화한 반응모델을 도입하는 것이 필요하며 일반적으로 다음과 같은 두 분류의 모델이 제시되어 왔다.

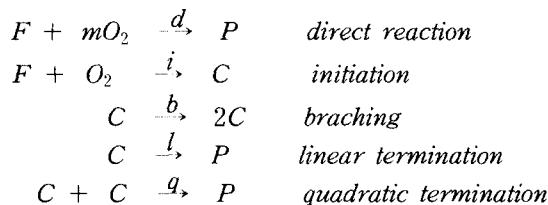
- 1) 전반응모델(full reaction scheme 또는 comprehensive reaction scheme)^{7,9)}
- 2) 축소반응모델(reduced reaction scheme 또는

simplified reaction scheme)¹⁰⁻¹³⁾

전반응모델은 화학적인 신뢰도를 높이기 위하여 실제 발생할 수 있는 가능한 많은 부반응을 포함하며 축소반응모델은 일반화된 최소한의 부반응으로 연소현상을 모델링하는 것이다. 따라서 전반응모델은 축소반응모델에 비하여 많은 화학반응을 포함하므로 많은 계산량과 계산 시간이 요구된다. 또한 광범위한 반응 메커니즘에 필요한 적절한 반응상수를 설정하는데 어려움이 따르고 현실적으로 모든 부반응들의 정확한 반응상수를 적용하는 것은 불가능하여 실험에 의한 모델의 검증이 요구된다. 반면에 축소반응모델은 연쇄반응의 특성에 따라 각 부반응을 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.

축소반응 모델은 Gray와 Yang¹⁰⁾이 처음 제시하였으며 4단계의 일반화된 부반응을 가지는 모델로 냉염 및 NTC 현상을 예측하였다. 그러나 Gray-Yang 모델은 연료의 직접적인 반응효과를 적용하지 못하여 연료와 관련되는 연소현상을 모델링하지 못하였다. 한편 Halstead 등¹¹⁾은 8단계의 화학반응으로 구성되는 Shell knock model을 발표하여 가솔린 엔진의 자발화 및 노킹 현상에 대한 연구에 널리 적용되었다. 본 논문의 목적은 가능한 단순화된 화학반응 모델을 적용하여 탄화수소계 연료의 자발화현상을 예측할 수 있는 축소반응모델을 구성하는 것으로 4단계의 반응으로 구성되는 Gray-Yang 모델을 기초로 하여 5단계의 일반화된 부반응을 가지는 모델을 개발하였다. Gray-Yang 모델을 보완하기 위하여 고온의 직접반응(direct reaction) 단계를 추가하여 반응물에 대한 반응효과를 반영하였으며 Shell knock model에서 2-차 체인종료(quadratic termination) 단계를 도입하였다.¹⁴⁾

5단계 자발화 축소반응모델은 다음과 같다.



이상의 모델은 반응물(연료 F 및 O₂)이 고온의 반응을 통한 생성물 P를 생성하는 고온 직접반응(direct reaction) 단계, 연쇄담체 C를 생성하는 체인생성(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 11의 값을 가진다. 5단계 반응 모델에 대하여 예상되는 탄화수소계 연료의 일반화된 화학반응은 각 반응군으로 분류하여 부록에 수록하였다.

노말-헵탄/공기의 이론공연비를 갖는 혼합기를 사용하는 경우 이상과 같은 5단계 축소반응모델을 적용하면 연료(F), 산소(O₂) 및 연쇄담체(C)의 몰 보존방정식은 다음과 같다.

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

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

$$\frac{d[O_2]}{dt} = -1.1k_d[F]^{0.25}[O_2]^{1.5} - k_i[F][O_2] \quad (3)$$

여기서 []은 몰 밀도를 나타내며 k_n (n=d,i,b,l,q)은 각 반응에 대한 반응상수(rate constants)이고 식(1)과 (3)에서의 지수 0.25 및 1.5는 실험치로 제시된 값이다.¹⁵⁾

한편, 에너지 방정식은 다음과 같다.

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

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

Table 1 Heats of reactions and rate constants for the mixtures n-heptane/air

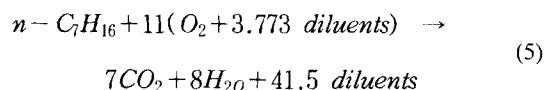
	d'	I	b	q	l
A ²	2×10^6	2×10^7	1×10^{12}	5×10^4	1×10^{14}
Ta ³	15000	12000	11500	0	17000
h ⁴	5000	0	100	0	50

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

2 : mole, m, and sec, 3 : K, 4 : kJ and mole units

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

화학반응은 반응상수에 의하여 지배되므로 반응상수의 결정은 본 모델의 가장 중요한 인자가 된다. 본 모델에 사용된 반응상수는 참고문헌¹⁰⁻¹²⁾을 기초로 적용하였으며 최종적으로 급속압축머신 실험에서 측정한 자발화 자연시간의 결과⁶⁾로 검증하였다. 반응열은 Griffiths¹²⁾의 값을 참조하였으며 고온 직접반응의 반응열은 식(5)와 같은 이론공연비의 노말-헵탄/공기 반응식에서 계산하였다. 이상과 같이 본 논문에서 개발된 축소반응모델에 적용된 반응상수 및 반응열을 Table 1에 요약하였다.



4. 결과 및 고찰

4.1 자발화 자연시간

Fig. 3에 본 모델을 이용하여 계산된 이론공연비를 갖는 노말-헵탄/공기 혼합기의 자발화 자연시간을, 압축초기압력 4.5, 6.0 및 7.0bar에서 예측하여 급속압축머신의 실험치⁶⁾와 비교하였다. 실험에 사용된 급속압축머신은 압축비 11.2:1의 디스크 형상의 연소실을 가지며 벽면온도는 290-360°C로 측정되었다. 본 모델은 반응물의 자발화 자연시간을 측정하기 위하여 시간항에만 종속되는 무차원 계산을 수행하였으나 실험과 동일한 압축조건을 적용하기 위하여 실험에 사용된

압축비을 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.

자발화 지연 시간은 압축 행정이 완료된 시점에서 자발화가 발생하는 시점까지 시간을 나타내며(fig. 1의 τ) 압축온도(T_c) 및 압축압력(P_c)은 압축 행정이 완료된 시점의 온도 및 압력을 나타낸다. 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 비열비 γ 를 변화시킴으로써 원하는 압축온도를 얻었다. 이러한 효과는 본 모델에서도 적용되었으며 이에 따르는 열전달의 변화도 고려하였다.¹⁴⁾

일반적인 연소현상은 온도증가에 따라 자발화 지연시간이 단축되는 것이나, 노말-헵탄의 경우는 Fig. 3에 나타난 바와 같이 압축온도 약 650-750K 범위에서는 온도 증가에 따라 자발화 지연시간이 증가하는 NTC 효과를 나타내어 전체적으로 압축온도의 증가에 따라 S자 형태의 자발화 지연시간을 나타낸다. 이 같은 현상은 전술한 바와 같이 탄화수소계 연료의 중요한 연소 특성으로 냉염 및 2단계 발화의 특성을 동반하며 이러한 효과를 같지 않는 연료(fig. 2에서 직접반응 단계만 갖는 경우)에 비하여 상대적으로 낮은 반응물 온도 조건(약 800K 이하)에서 자발화 지연시간이 단축 된다. 일반적으로 가솔린 엔진의 엔드가스부는 600-1000K의 온도범위를 가지는 것으로 알려져 있으므로 이상과 같은 탄화수소계 연료의 자발화 연소특성은 가솔린 엔진의 자발화 및 노킹 현상과 밀접한 상관 관계가 있음을 예측할 수 있다.

실험의 경우 압축압력 4.5bar 및 6.0bar 조건에서만 NTC 효과를 나타내지만 모델링 결과는 압축압력 7.0bar의 경우에서도 확인한 NTC 효과를

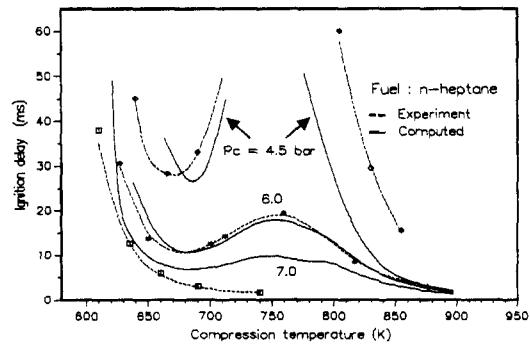


Fig. 3 Comparison of computed and experimental autoignition delay times

나타내어 고압의 압축압력 조건에서는 본 모델을 사용한 예측 결과와 실험 결과에 차이를 나타낸다. 그러나 전체적인 결과는 실험과 모델링의 결과가 비교적 잘 일치하여 본 모델의 타당성을 확인할 수 있다.

Fig. 4는 압축압력 6.0bar 조건에서 압축온도 변화에 따른 온도변화를 도시한 것으로 냉염 및 2단계 발화가 발화지연시간에 미치는 영향을 잘 보여준다. 즉, 압축온도가 680K인 (b)의 경우에서는 강한 냉염반응을 동반하는 2단계 발화를 보여주며, (c)에서는 높은 압축온도 (730K)임에도 불구하고 냉염의 영향이 크지 않아 (b)의 경우보다 오히려 자발화 지연시간이 길다. (a)는 낮은 압축온도에서의 미발화 상태를 나타내고 (d)는 고

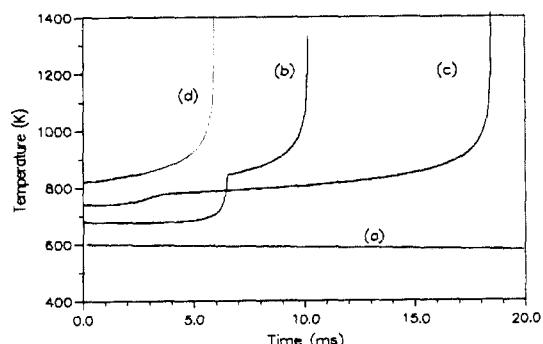


Fig. 4 Temperature-time profiles showing the NTC effect associated with cool flame and two-stage ignition at P_c of 6.0bar ; (a) $T_c=600\text{K}$, (b) $T_c=680\text{K}$, (c) $T_c=730\text{K}$, and (d) $T_c=820\text{K}$

온발화 특성을 보여준다.

4.2 열손실 및 초기 연쇄담체의 영향

가솔린 엔진의 연소실에서의 열전달이 가솔린 엔진의 노킹에 영향을 미친다는 것은 널리 알려져 있다. Fig. 5에 열전달 계수 $h=0, 52, 120$ 및 $145 \text{ W/m}^2\text{K}$ 인 경우에서 노말-헵탄 연료의 자발화 지연시간을 압축압력 6.0 bar 인 경우에 압축온도에 대하여 도시하였다. 열전달 계수의 증가에 따라 전체적인 발화 지연시간이 증가함을 나타내며, 특히 NTC 영역에서의 영향이 큰 것을 알 수 있다. Fig. 6은 압축압력 6.0 bar , 압축온도 650 K 에서 열전달계수가 자발화 지연시간에 미치는 영향을 도시한 것으로 열전달계수의 증가에 따라 자발화 지연시간이 급격히 증가하는 것을 알

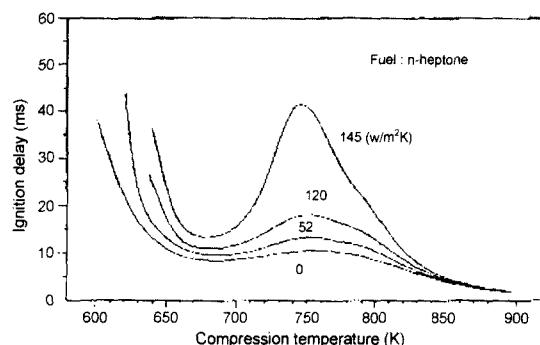


Fig. 5 Computed influence of heat transfer coefficient upon autoignition time for different compression temperatures at P_c of 6.0 bar

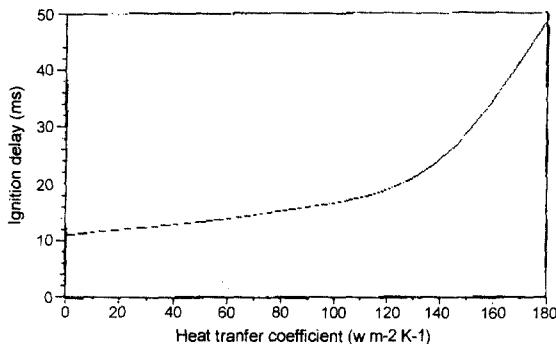


Fig. 6 Influence of heat transfer coefficient upon autoignition delay time; $T_c=650 \text{ K}$, $P_c=6.0 \text{ bar}$

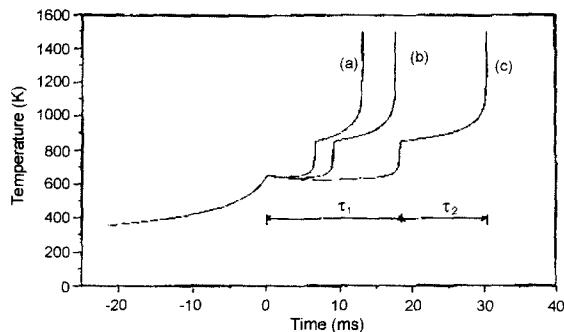


Fig. 7 Temperature-time profiles showing the influence of heat transfer coefficient in two-stage ignition at T_c of 650 K and P_c of 6.0 bar ; (a) $h=52$, (b) $h=120$, and (c) $h=145 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$

수 있다. Fig. 7은 Fig. 6과 동일한 조건에서 열전달계수에 따른 온도-시간 변화를 도시하였으며 열전달계수의 변화는 냉염에 의한 1단계 발화 지연시간(τ_1) 및 고온의 2단계 발화 지연시간(τ_2)에 모두 영향을 미침을 나타낸다. 이상과 결과는 엔진 연소실의 열전달 증가로 엔드가스부의 자발화 지연시간을 증가시킴으로써 노킹의 발생을 억제 할 수 있는 가능성을 제시한다.

전 사이클(Previous cycle)에서 전이된 미연가스, EGR의 적용 및 연소실 내에 축적되는 탄소퇴적물(carbon deposit) 등에 진존할 수 있는 활성화화합물인 연쇄담체는 엔드가스의 자발화반응을 촉진함으로써 가솔린 엔진의 노킹의 촉진시킬 수 있다. 이와 같은 영향을 고찰하기 위하여 압축행정 초기에 연쇄담체를 추가하여 초기 연쇄담체 양의 변화에 따른 자발화 지연시간을 계산하였다.

Fig. 8은 압축압력 6.0 bar , 압축온도 650 K 인 경우에서 초기의 연쇄담체 양의 변화에 대한 결과로써 가로축은 초기 연쇄담체의 몰 수, $[C]_0$ 를 초기연료의 몰 수, $[F]_0$ 로 무차원화 하여 나타내었다. 그럼에서와 같이 소량의 초기 연쇄담체가 노말-헵탄의 자발화 지연시간을 크게 단축시키는 것을 예측할 수 있다. Fig. 9는 이러한 영향을 2단계 발화 영역에서 온도-시간 변화로 예측한 결과를 도시한 것으로 초기 연쇄담체의 영향은 주로

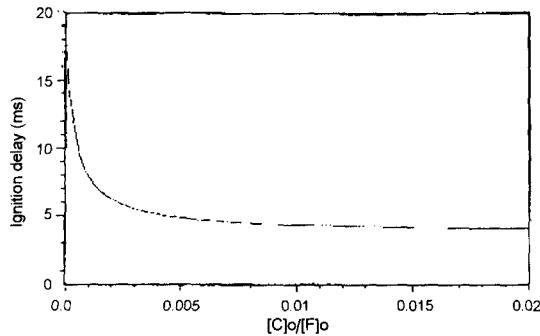


Fig. 8 Influence of initial concentration of chain carrier upon autoignition delay time; $T_c=650\text{K}$, $P_c=6.0\text{bar}$

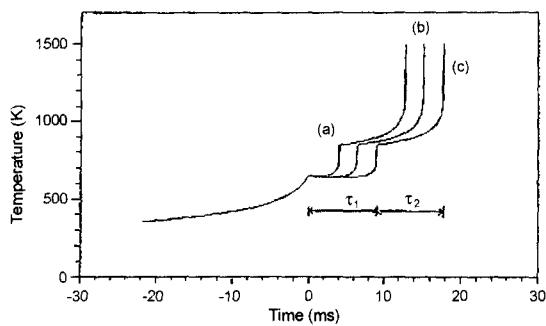


Fig. 9 Temperature-time profiles showing the influence of initial mole concentration of chain carrier at T_c of 650K and P_c of 6.0bar ; (a) $[C]_0/[F]_0=0.00005$, (b) $[C]_0/[F]_0=0.0005$, and (c) $[C]_0/[F]_0=0$

1단계 자발화 지연시간(τ_1)에 관계됨을 보여 준다. 이같은 결과는 엔진내의 잔류가스, EGR 및 엔진운전중에 발생되는 탄소 퇴적물의 화학적 조성이 가솔린엔진의 자발화 및 노킹 현상과 밀접한 관계가 있음을 예측할 수 있으며 이들의 화학조성 변화에서 발생되는 영향에 대한 고찰이 필요함을 알 수 있다.

4. 결 론

가솔린 엔진의 자발화 및 노킹 현상을 이해하기 위해서는 연소실내의 연소 현상에 관련된 공기 역학적인 구조뿐 아니라 가솔린 연료의 화학 반응 특성에 대한 연구가 요구된다. 본 논문에서 탄화수소계 연료의 자발화반응 특성을 고찰

하기 위하여 5단계의 반응식을 갖는 탄화수소계 연료의 축소반응모델을 개발하였으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 5단계 반응식을 갖는 축소반응모델을 노말-헵탄 연료와 공기 혼합기를 이용하여 자발화 지연시간을 모사하였으며 급속압축머신의 실험결과와 비교를 통하여 본 모델의 타당성을 검증하였다.

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

3) 열전달 계수의 증가는 노말-헵탄의 자발화 지연시간을 증가시키며, 특히 NTC 영역에서 많은 영향을 미친다. 이같은 효과는 가솔린엔진에서 냉각효과의 증대를 통한 자발화 및 노킹의 억제 가능성을 제시한다.

4) 미량의 연쇄담체의 존재가 자발화 지연시간을 급격히 단축시킬 수 있으므로 가솔린엔진의 연소실내에 존재하는 탄소퇴적물, EGR, 잔류가스 등의 화학적 조성은 자발화 및 노킹과 밀접한 관계가 있음을 예측할 수 있다.

참 고 문 헌

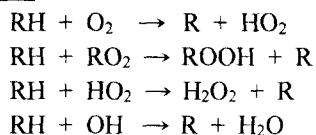
- 1) D. Bradley, G. T. Kalghatgi, C. Morley, P. Snowden, J. Yeo, "Gas Temperature Measurement and Cyclic Dispersion of Knock in Spark Ignition Engine," 25th Symposium (Int.) on Combustion, the Combustion Institute, Pittsburgh, 1994.
- 2) J. Warnatz, "Resolution of Gas Phase and Surface Combustion Chemistry into Elementary Reactions," Invited Lecture, Twenty-Fourth Symposium (Int.) on Combustion, the Combustion Institute, Pittsburgh, p.553, 1992.
- 3) T. Lucht, R. E. Teets, R. M. Green, R. E. Palmer, C. R. Ferguson, "Unburned Gas Temperature in an Internal Combustion Engine: CARS Temperature Measurement," Comb. Sci. Tech, Vol. 55, p.41, 1987
- 4) J. F. Griffiths, S. M. Hasko, "Two Stage Ignitions

- during Rapid Compression: Spontaneous Combustion in Lean Fuel/Air Mixture," Proc. R. Soc., London, Vol.A393, p.371, 1983.
- 5) W. S. Affleck, A. Fish, "Knock : Flame Acceleration or Spontaneous Ignition?," Combust. and Flame, Vol.12, p.243, 1968.
 - 6) R. Minetii, M. Ribaucour, L. R. Sochet, "Collection of Global Reaction Kinetic Data for High C Fuels," Fifth Report, Gas/Surface Interactions and Damaging Mechanism in Knocking Combustion, CEC contract JOUE-0028-D (MB), 1992.
 - 7) 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.
 - 8) W. J. Pitz, C. K. Westbrook, W. M. Proscia, F. L. 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.
 - 9) J. Warnatz, "The Mechanism of High Temperature Combustion of Propane and Propene," Combust. Sci. Tech., Vol.34, p.177, 1983.
 - 10) 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.
 - 11) M. P. Halstead, L. J. Kirsch, C. P. Quinn, "The Autoignition of Hydrocarbons Fuels at High Temperatures and Pressures - Fitting of a Mathematical Model," Combust. and Flame, Vol.30, p.45, 1977.
 - 12) J. F. Griffiths, "Kinetic Fundamentals of Alkane Autoignition at Low Temperatures," Combust. and Flame, Vol.93, p.202, 1993.
 - 13) 김형욱, 배상수, 민경덕, "축소 화학반응 모델링에 의한 탄화수소 연료의 점화지연 특성," 한국자동차공학회 논문집, 제9권 제4호, p. 44, 2001.
 - 14) J. Yeo, "Autoignition in Gasoline Engines," Ph. D Thesis, Leeds University, 1994.
 - 15) F. D. Dryer, "The Phenomenology of Modelling Combustion Chemistry," Fossil Fuel Combustion, Wiley, New York, p.121, 19913.

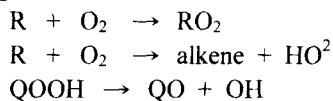
부 록

Generalized elementary reactions for hydrocarbon combustion

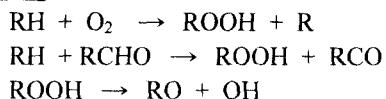
Initiation



Propagation



Branching



Termination

