[Research Paper]

휘발유/에탄올 혼합연료의 자연점화온도 예측

김신우 · 이의주^{*†}

부경대학교 안전공학과 대학원생, *부경대학교 안전공학과 교수

Prediction of Autoignition Temperatures of Gasoline-Ethanol Blended Fuels

Shin-Woo Kim · Eui-Ju Lee^{*†}

Graduate Student, Dept. of Safety Engineering, Pukyong National Univ.,

^{*}Professor, Dept. of Safety Engineering, Pukyong National Univ.

(Received October 11, 2019; Revised October 17, 2019; Accepted October 17, 2019)

요 약

최근 다양한 생산기술의 발전을 통해 바이오연료의 생산이 크게 증가하였고, 석유와 같은 기존의 화석연료 등과 혼합연료를 만들어 소비를 장려하고 있다. 이와 같은 새로운 연료의 등장은 기존 에너지 시스템으로의 적용에 있어 화재 및 폭발의 위험성을 크게 증가시킬 수 있다. 따라서 본 연구에서는 대표적인 바이오연료의 소비형태인 휘발유/에탄올 혼합연료를 사용하는 연소장에서 화재 및 폭발의 위험성을 예측할 수 있는 기법을 제시하는 것을 목적으로 하고 있다. 이를 위해 휘발유/에탄올 혼합기의 자연점화온도를 대상으로 수치해석하였고, 반응표면법을 이용하여 다양한 변수조건에 대해서 예측에 대한 유효성과 효율성을 판단해 보았다. 당량비, 압력, 에탄올 분율 등에 대한 자연 발화온도 변화특성은 전체적으로 에탄올 함량과 압력에 큰 의존도를 보였으며, 에탄올 함량이 줄어들수록 압력에 대한 영향이 줄어들었다. 또한 계산을 통한 실험값과 반응표면법을 통해 얻은 기대값이 매우 잘 일치함을 알 수 있었다. 따라서 연료의 혼합 등 다양한 조건에서 운전하는 연소장에서 자연점화온도를 매우 적은 데이터로서 정확하게 예측할 수 있음을 확인하였다.

ABSTRACT

The recent development of biofuel production technology facilitates the widespread use of bioethanol and biodiesel by mixing them with fossil fuels. However, the use of these new blended fuels in combustion could result in severe safety problems, such as fire and explosion. In this study, numerical simulation was performed on the well-stirred reactor (WSR) to simulate the autoignition temperature (AIT) in homogeneous combustion and clarify the effect of ethanol addition on the AIT, the most important property for assessing the potential for fire and explosion. Response surface methodology (RSM) was introduced as a design of experiment (DOE), enabling the AIT to be predicted and optimized systematically with respect to three independent variables: ethanol mole fraction, equivalence ratio, and pressure. The results show that the autoignition temperature primarily depends on the ethanol mole fraction and pressure, while the effects of the equivalence ratio are independent of the AIT. RSM accurately predicted the experimental AIT, indicating that this method can be used to effectively predict the key properties involved in fires and explosions.

Keywords : Autoignition temperature, Response surface method (RSM), Ethanol blended gasoline

1. 서 론

오랜 기간 동안 인간의 직접적인 생활과 산업에서 사용되는 에너지원으로서 화석연료의 비중은 절대적이었다. 하지만 화석연료 중심의 에너지 경제는 최근 심각한 위기를

가져왔는데, 이는 비가역적인 비재생에너지(Nonrenewable energy)라는 측면과 더불어 기후변화, 산성비 그리고 오존 생성과 같은 다양한 환경문제를 야기 시키기 때문이다. 이를 해결하기 위하여 다양한 대체에너지가 개발되었고, 신 재생에너지의 개발 및 사용이 급증하고 있다. 이중의 하나

[†] Corresponding Author, E-Mail: ejlee@pknu.ac.kr. TEL: +82-51-629-6471, FAX: +82-51-629-6463

© 2019 Korean Institute of Fire Science & Engineering. All right reserved.

가 바이오에너지이다. 특히 바이오에탄올은 석유계 연료를 일부 대체하여 온실가스 및 대기오염물질을 저감할 수 있기 때문에 에너지원의 다양화, 기후변화협약의 대응, 그리고 대기환경의 개선 등의 목적으로 많은 나라에서 보급을 확대하고 있다⁽¹⁾.

현재 바이오에탄올은 다양한 연소시스템 중 주로 자동차에 사용되어 기존 휘발유를 대체하고 있다. 에탄올은 휘발유에 비해 높은 옥탄가(Octane number)와 낮은 발열량, 그리고 분자에 산소를 함유하고 있으며 비점은 휘발유보다 높은 특징을 가지고 있다. 휘발유에서의 옥탄가는 자연점화를 억제하는 능력에 대한 값을 의미하며 자연점화온도(Autoignition temperature, AIT)가 낮은 경우 이상점화가 발생할 가능성이 높아진다. 우리나라의 경우에는 내연기관의 노킹을 방지하기 위하여 Methyl tertiary butyl ether (MTBE)를 섞어 휘발유의 옥탄가를 높이고 있다. 하지만 이 물질이 발암성이 있어 미국에서는 사용금지 되어있으므로 바이오에탄올은 옥탄가 향상제로서 향후 활용이 활발해 질 것으로 예상된다. 또한 바이오연료의 소비를 촉진시키기 위하여 미국의 경우 주마다 다르지만 최소 10%의 에탄올을 휘발유에 섞어 사용하도록 법제화하고 있으며 이러한 에탄올 함유량을 향후 더 크게 늘릴 예정이다. 우리나라는 석유를 전량 수입하기 때문에 석유의 사용량 감축이 요구되므로 향후 휘발유 소비량의 5%를 에탄올로 대체 보급할 예정이다. 따라서 앞으로의 바이오에탄올을 포함한 바이오연료의 사용은 큰 폭으로 증가할 것이고, 에탄올을 혼합한 화석연료를 연소시스템에 적용하는 경우에는 혼합비율에 따른 연료계통 또는 제어방식의 변화가 불가피 할 수 있다. 따라서 이러한 시스템의 변화와 새로운 혼합연료의 사용은 화재 및 폭발 등의 사고에 쉽게 노출 될 수 있으므로, 혼합연료의 연소시스템 사용 전에 위험성을 평가할 수 있는 물리량의 산정 및 예측은 필수적이라고 할 수 있다⁽²⁾.

에탄올/가솔린 혼합연료에 대해서 연소특성의 주요 결과물인 배기물질의 농도에 대해서는 많은 연구가 실제 엔진을 대상으로 수행되었다⁽³⁻⁶⁾. 연구결과는 휘발유에서의 에탄올 함량의 증가가 낮은 연소온도와 높은 자연발화 온도를 유발하였는데 이러한 특성은 에탄올의 낮은 발열량과 산소원자를 포함하고 있기 때문이다⁽³⁾. 또한 매연의 생성은 낮은 PAH 농도에 의해 에탄올 함량과 반비례하고⁽⁴⁾, NOx의 값은 연료의 영향보다는 엔진회전수에 따라 에탄올 함량의 효과가 상반되게 작용한다고 알려져 있다^(5,6). 이러한 기존 연구결과는 많은 시스템적 변수에 의해 좌우되므로 그 특성의 원인이나 이해를 목적으로는 충분하지 않다. 따라서 파라미터 연구가 가능하도록 수치해석기반 모델링을 수행하고 이를 실험적으로 검증하는 것이 요구되었고, 에탄올 부피분을 증가에 따른 온도 및 NOx, CO, UHC(Unburned hydrocarbon), 매연 등 오염물질의 배출량 특성이 조사되었다^(7,8).

본 연구에서는 먼저 휘발유의 대표 위험성 평가물성치

인 자연점화온도를 대상으로 휘발유/에탄올 혼합 비율에 대한 영향을 수치해석하였다. 물성치로서 자연점화온도를 비교하기 위하여 체제시간이 매우 긴 완전화학반응로(Well stirred reactor, WSR)를 도입하였고, 모사 휘발유(Gasoline surrogate)의 조성 및 반응기구의 특성을 검증하였다. 또한 실제 반응시스템으로의 적용을 위해 WSR로서 일반적인 자동차 엔진 환경을 모사하여 다중 변수에 대한 자연점화온도의 변화를 조사하였다. 이를 위해 반응표면법을 이용하여 효율적인 예측을 수행하였고, 최종 결과를 분석하여 그 유효성을 판단하였다.

2. 연구방법

2.1 반응표면법

반응표면법은 여러 개의 설계변수가 존재하는 경우에 이들의 반복해석을 최소화하고 설계 변수 간의 상호작용을 평가하기 위한 대표적인 방법이다^(9,10). 예를 들어 인자가 둘인 경우에는 인자의 각 수준에서의 추정치들을 3차원 공간에 나타내면 어떤 평면이나 곡면 상에 있는 점들이 되므로 이 면상에서의 최대점이나 최소 점을 찾아 최적조건을 얻을 수 있다. 이와 같이 실험결과와 추정치들을 지나는 선이나 면을 반응표면(Response surface)이라 하고, 실험자의 관심영역에서 최적조건을 찾는 방법을 반응표면법이라 한다. 반응표면분석에서 중요한 것은 최소의 실험으로 최적의 실험결과를 얻기 위한 실험점의 설계인데 본 연구에서는 실험계획법으로서 박스-버켄법(Box-Behnken method)을 사용하였다. 박스-버켄법은 1차, 2차 항을 효율적으로 추정하고자 할 때, 모든 요인들이 동시에 낮은 수준 혹은 높은 수준이 아니라는 것을 확신할 때, 그리고 모든 실험이 안정된 공정 영역에서 이루어진다고 확신할 때 활용한다. 박스-버켄법의 장점은 요인수가 같을 경우 중심합성설계보다 실험횟수가 적으므로 꼭짓점에서의 실험비용이 너무 많이 들거나 현실적으로 실험이 불가능할 경우에 유리하게 사용할 수 있다. 하지만 부분요인배치로부터 박스-버켄법의 설계를 할 수 없고 관심 영역이 꼭짓점일 경우에 사용할 수 없다는 단점이 있다. 이러한 반응표면법으로서 많은 연구들이 수행되었고 실험이나 계산값을 매우 정확히 예측하고 있다⁽¹¹⁾. 본 연구에서는 실험 결과를 빠르고 정확하며 저비용으로 얻어내기 위한 방법으로 통계 프로그램인 미니탭⁽¹²⁾을 이용하여 실험계획법을 적용 및 분석을 실시하였다. 또한 수치해석의 경우에는 실험과 달리 자체의 변동이 주어지지 않으므로 중심점에서의 반복데이터가 필요 없고 실험의 신뢰도 판단에 있어서 너무 큰 강도를 가질 수 있어서 각 실험설계에서 반복실험 차수는 삭제하였다.

2.2 모델링 및 WSR 수치해석

수치해석 모델로서는 완전화학반응로를 도입하였는데, WSR는 물리적 차원이 없는 반응로로서 혼합기의 유체역

Table 1. Designed Box-Behnken Method and the Calculated Results

Species	Mole Fraction in Gasoline Surrogate	AIT, K
I-C ₈ H ₁₈	0.5	683
C ₇ H ₈	0.35	753
N-C ₆ H ₁₂	0.15	549

학적 특성을 배제하고 화학반응에 중심을 둔 모델이다. WSR 수치해석에서는 정상상태를 가정하였고 CHEMKIN Pro의 PSR 코드⁽¹³⁾를 이용하였다. 본 연구의 대상은 사용 연소로(Furnace) 또는 자동차 엔진 실린더 내 연소현상이므로 혼합기가 실린더 내에 균질하게 분포되어 있음을 가정하면 반응온도 등과 같은 화재 및 폭발에 있어 중요한 물리량을 예측하는데 매우 적합한 모델이다. 가솔린/에탄올 혼합물을 모사하기 위해서 사용된 화학 반응기구는 모사 가솔린(Gasoline surrogate)의 반응식을 사용하였는데 실제 휘발유는 매우 다양한 분자들의 화합물이므로 이에 대한 단순화된 검증된 기구가 요구되었다. 따라서 문헌조사를 통해 검증된 A. Frassoldati 등의 모델을 사용하였고⁽¹⁴⁾, 이 화학 상세 반응기구는 73 개의 화학종 과 8553 개의 반응 기구로 구성되어 있다. 이 반응기구에서는 모사 휘발유 연료를 3 가지의 유기화합물을 혼합하였는데 혼합물의 조성 및 분율은 Table 1에 각각의 자연점화온도와 함께 나타내었으며, 사용된 산화제의 조성은 일반적인 공기로서 79%의 질소와 21%의 산소로 구성하였다.

3. 연구결과 및 토의

본 연구에 사용된 화학반응기구는 발화온도를 계산하기 위해 검증된 화학반응 기구가 아니다. 그렇기 때문에 사용된 화학반응기구로 점화온도를 측정하기 위하여 화학반응기구의 검증이 필요하다. 화학반응기구의 검증을 위해 기존에 알려진 에탄올과 휘발유의 자연점화온도를 계산결과와 비교하는 방법을 사용하였다. 자연점화온도를 계산하기 위해서 기존연구⁽¹⁵⁾의 방법론을 사용하였는데, 이러한 경향은 잘 알려진 로그(Log)를 취한 지연시간이 온도의 역수에 비례한다는 사실을 잘 보여주고 있다. 따라서 특정 온도 이하로 낮추게 되면 발화시간은 무한대로 접근하게 되고 이때의 온도를 자연점화온도로서 정의할 수 있다. 본 연구에서는 혼합기의 조건을 1기압 상태로 놓아 외부로 누출된 상황을 모사하였고, 발화지연시간을 수치적으로는 무한히 할 수 없으므로 5초 이상의 발화지연시간을 보이는 온도를 자연점화온도로 채택하였다.

문헌조사를 통해 에탄올과 휘발유, 화학반응기구에서 휘발유를 모사하고 있는 물질들의 자연발화온도를 조사하였는데⁽¹⁶⁾, 에탄올의 자연발화온도는 636 K이고 휘발유의 경우에는 553 K-729 K의 범위에 있다. 이와 같이 휘발유의 자연발화온도가 매우 넓은 범위에 있는 이유는 휘발유가

Figure 1. Autoignition temperature with respect to the ethanol mole fraction in gasoline/ethanol surrogates.

다양한 탄화수소화합물들의 혼합물질이고, 휘발유의 정제 및 제조상황에 따라 조성이 일정하지 않으므로 그에 따라 자연발화 온도에 차이가 있음을 보여준다. Figure 1에 수치해석을 통해 점화가 되었다고 판단된 온도를 도시하였다. 그래프에서 보듯이 휘발유에 에탄올의 물분율이 커질수록 자연점화온도가 감소하는 것을 볼 수 있다. 이러한 경향은 일반적으로 에탄올의 첨가가 옥탄가를 높이는 작용을 한다는 사실과 반대의 경향을 보이지만, Table 1과 같이 수치해석에서 사용된 연료의 혼합조성과 AIT를 비교하여보면 결과의 타당성을 확인할 수 있다. 즉, 모사 휘발유에는 옥탄의 AIT인 683 K에 비해 높은 AIT를 가진 톨루엔(C₇H₈)의 비율이 35%나 포함되어 있으므로 일반적인 휘발유에 비해 옥탄가가 매우 높음을 알 수 있다. 따라서 헵탄에 비해 높은 AIT를 가지는 에탄올의 첨가가 본 연구에 사용된 모사 휘발유에서는 옥탄가를 낮추는 경향으로 작용하고, 높은 에탄올 물분율 혼합기에서 낮은 점화 온도를 보인다. 이와 같이 수치해석을 통해 얻은 자연발화온도의 범위는 실제 발화온도와 비교하였을 때 다소 낮게 측정되었지만, 실험 조건에 매우 민감한 AIT의 특성을 고려하면 충분히 타당한 계산 값을 나타내었다. 그러므로 다음의 여러 변수에 대한 AIT의 변화를 반응표면법을 이용하여 산정할 때 본 반응기구를 사용하였다.

화재 및 폭발의 위험성을 AIT측면에서 평가하기 위해 실제 연소시스템을 모델화하였다. 일반적인 연소시스템은 연속적인 연료혼합기의 공급이 이루어지는 오픈 시스템이고 연소기 체적안에 특정 시간이 머무르는 체류시간을 가지고 있다. 본 모델링에서는 체류시간을 5 ms로 결정하였는데 이 값은 일반적인 4행정 내연기관에서 2500 rpm의 동작을 의미한다. WSR를 이용한 자연점화온도 수치해석의 실험계획에는 반응표면법의 Box-Behnken법이 사용되었는데, Box-Behnken법은 중심합성법과 달리 관심범위를 벗

Table 2. Designed Box-Behnken Method and the Calculated Results

Run Order	Input Variables			Output
	Ethanol Mole Fraction (x_1)	Equivalence Ratio (x_2)	Pressure (x_3), Atm	AIT, K
1	1	1	1	1068
2	0.5	1	8	983
3	0.5	1.05	15	950
4	1	0.95	8	950
5	1	1	15	920
6	0	1.05	8	1016
7	0	0.95	8	1019
8	0	1	15	981
9	0.5	1.05	1	1103
10	0.5	0.95	1	1106
11	0	1	1	1139
12	0.5	0.95	15	953
13	1	1.05	8	947

Figure 2. Contour plots of autoignition temperature for three different variables.

어나지 않지만 회전성을 갖지 않는다. 수치해석에 3가지의 변수가 사용되었는데, 가솔린 연료의 에탄올 몰분율(x_1), 당량 비(x_2), 압력(x_3)이며 관심인자는 자연발화온도이다. 각 요인 변수의 범위는 에탄올 몰분율은 0-1.0, 당량비는 0.95-1.05, 압력은 1-15 atm으로 실제 내연기관 작동조건의 근사적인 범위로 사용하였다.

Table 2에 설계된 실험조건과 AIT에 대한 수치해석 결과를 나타내었다. 앞에서 언급한 바와 같이 본 실험은 수치해석을 통해 이루어졌으므로 변량에 대한 고려를 위한 중심점에서의 AIT 편차에 대해서는 의미가 없으므로 반복실험을 수행하지 않았다.

실험계획에 의해 얻은 자연발화온도 수치해석결과로부터 회귀분석을 실시한 후 높은 값의 P-value를 가진 항을 제외하고 높은 유의성을 가진 식들로 회귀분석을 실시하여 0.9194의 S값과 함께 R^2 값 및 조정 R^2 값이 99.99% 이상임을 확인하였다. 이를 통해 얻어진 자연발화온도에 대한 관

계식은 식(1)과 같다.

$$AIT(K) = 1194.74 - 70.36x_1 - 30x_2 - 25.75x_3 - 2.86x_1^2 + 0.9x_2^2 + 0.71x_1x_3 \quad (1)$$

여기서 x_1 , x_2 , x_3 는 각각 에탄올 몰분율, 당량비, 그리고 압력(atm)을 의미한다. 변수들끼리 상호 의존성을 나타내는 교류항의 경우 당량비와의 항들은 모두 높은 P-value를 가지고 있어 AIT에 큰 영향이 없음을 알 수 있었다.

Figure 2에는 자연발화온도에 대한 2가지 요인에 대한 AIT 값의 변화에 대한 등고선도이다. 등고선도에서 고려하지 않은 변수의 물리량은 계산범위의 평균값을 나타내고 있다. Figure 2(a)와 같이 당량비와 에탄올 함량의 등고선도에서 에탄올 함량에 의존하여 자연발화온도가 변화하였으며, 에탄올 함량이 증가할수록 자연발화온도가 감소하였다. Figure 2(b)의 압력과 에탄올에 관한 등고선도에서는 두 요

인에 따라 자연발화온도가 크게 변화하였으며, 압력과 에탄올 몰분율이 증가할 때 자연발화온도는 감소하였다. Figure 2(c)의 압력과 당량비의 관계에서는 압력은 15기압 당량비가 1.01 부근에서 자연발화온도가 가장 낮게 측정되었다. 전체적으로 자연발화온도는 당량비가 1 근처 그리고 큰 에탄올 몰분율, 높은 압력 상황에서 감소하는 경향을 얻을 수 있었다. 이러한 경향성은 화학반응속도와 매우 밀접한 관련이 있다고 판단된다. 또한 자연발화온도의 표면도를 보면 현재 변수의 범위에서는 에탄올의 몰분율이 증가함에 따라 자연발화 온도가 감소가 가장 큰 주요인자임을 확인할 수 있었다.

Table 2의 실험계획에서 AIT와 반응표면법을 통해 얻은 식(1)에 의한 AIT를 비교하여 Figure 3에 나타내었다. 식(1)에서는 낮은 상관성이 있는 항을 제거하였으므로 그 오차를 재고하기 위해 새로운 3가지 조건에 대해서 AIT 계산치를 얻고 기대치를 함께 도시하였다. 모든 데이터에서 계산을 통한 실험값과 RSM을 통해 얻은 기대값이 매우 잘 일치함을 알 수 있었다. 따라서 연료의 혼합 등 다양한 조건에서 운전하는 반응장에서 자연점화온도를 정확하게 예측할 수 있음을 확인하였다. 자연점화온도는 많은 연소시스템에서 화재 및 폭발의 위험성을 평가할 수 있는 대표적인 물리량이고, 이를 예측하는 것은 위험성을 평가하고 운용하는데 매우 중요하다고 할 수 있다. 본 연구에서와 같이 반응표면법을 이용하면 매우 적은 데이터를 이용하여 정확한 자연점화온도를 예측하는데 큰 도움이 될 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 연료의 혼합 등 다양한 조건에서 운전하는 반응장에서 화재 및 폭발의 위험성을 평가할 수 있는 대표적인 물리량인 자연점화온도를 정확하게 예측할 수 있는 방법론으로 반응표면법의 유효성을 판단하려고 하였다. 이를 위해 가솔린/에탄올 혼합기의 AIT를 대상으로 계산하였고 그 결과를 RSM을 통해 해석하여 다음의 결과를 얻었다.

1) 수치해석에 사용된 휘발유/에탄올 모사연료의 반응기구를 검증하기 위해 일반적인물질의 물성치인 자연점화온도를 계산하여 비교하였다. 이 경우 모사 휘발유에는 50%의 옥탄과 더 높은 AIT를 가진 탄화수소화합물이 포함되어 있어 에탄올의 첨가가 본 연구에 사용된 모사휘발유에서는 옥탄가를 낮추는 경향으로 작용하고, 높은 에탄올 몰분율 혼합기에서 낮은 점화 온도를 보인다. 또한 수치해석을 통해 얻은 자연발화온도의 범위는 실제 발화온도와 비교하였을 때 다소 낮게 측정되었지만, 실험조건에 매우 민감한 AIT의 특성을 고려하면 충분히 타당한 계산 값을 나타내어 반응표면법의 적용에 활용할 수 있었다.

2) 당량비, 압력, 에탄올 분율 등에 대한 자연발화온도 변화특성은 전체적으로 에탄올 함량과 압력에 큰 의존도를

Figure 3. Comparison of the calculated AIT with the predicted AIT from response surface model.

보였으며, 에탄올 함량이 줄어들수록 압력에 대한 영향이 줄어들었다. 이는 에탄올 휘발유를 희석시킨 연료를 사용할 경우 자체적인 자연발화온도가 높아질 뿐만 아니라, 압력에 대한 저항성이 줄어들음을 의미한다. 또한 조사된 인자들의 범위에서는 당량비의 효과가 독립적 특성이 있음을 확인하였다.

3) 모든 데이터에서 계산을 통한 실험값과 RSM을 통해 얻은 기대값이 매우 잘 일치함을 알 수 있었다. 따라서 연료의 혼합 등 다양한 조건에서 운전하는 연소시스템에서 매우 적은 데이터로 자연점화온도를 정확하게 예측할 수 있음을 확인하였고, 향후 화재 및 폭발의 위험성 평가 및 설계에 이용할 수 있다.

후 기

이 논문은 2017년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(No. 2017R1D1A1B03036158).

References

1. A. Demirbas, "Progress and Recent Trend in Biofuels", Prog. Energy Combust. Sci., Vol. 33, pp. 1-18 (2007).
2. A. K. Agarwal, "Biofuels (Alcohols and Biodiesel) Applications as Fuels for Internal Combustion Engines", Prog. Energy Combust. Sci., Vol. 33, pp. 233-271 (2007).
3. R. C. Costa and J. R. Sodre, "Hydrous Ethanol vs. Gasoline-ethanol Blend: Engine Performance and Emissions", Fuel, Vol. 89, pp. 287-293 (2010).
4. E. J. Barrientos, J. E. Anderson, M. Maricq and A. Boehman, "Particulate Matter Indices using Fuel Smoke

- Point for Vehicle Emissions with Gasoline, Ethanol Blends, and Butanol Blends”, *Combust. Flame*, Vol. 167, pp. 308-319 (2016).
5. R. Suarez-Bertoa, A. Zardini, H. Keuken and C. Astorga, “Impact of Ethanol Containing Gasoline Blends on Emissions from a Flex-fuel Vehicle Tested Over the Worldwide Harmonized Light duty Test Cycle (WLTC)”, *Fuel*, Vol. 143, pp. 173-182 (2015).
 6. G. Najafi, B. Ghobadian, T. Yusaf, S. M. S. Ardebili and R. Mamat, “Optimization of Performance and Exhaust Emission Parameters of a SI (Spark Ignition) Engine with Gasoline-ethanol Blended Fuels using Response Surface Methodology”, *Energy*, Vol. 90, pp. 1815-1829 (2015).
 7. E. J. Lee, “Numerical Study on Auto-ignition and Combustion Emissions Using Gasoline/Ethanol Surrogates”, *Fire Science and Engineering*, Vol. 30, No. 3, pp. 1-6 (2016).
 8. S. W. Kim and E. J. Lee, “Combustion Characteristics of Gasoline/ethanol Mixed Fuels for Vehicle Fire Safety”, *Journal of the Korean Society of Safety*, Vol. 34, No. 1, pp. 27-33 (2019).
 9. G. Box and K. Wilson, “On the Experimental Attainment of Optimum Condition”, *Journal of Royal Statistical Society, Ser. B*, Vol. 13, pp. 1-45 (1951).
 10. R. H. Myers, D. C. Montgomery and C. M. Anderson-Cook, “Response Surface Methodology: Process and Product Optimization using Designed Experiments”, 3rd Edition, ISBN: 978-0-470-17446-3, Wiley (2008).
 11. E. J. Lee, “Assessment of Coal Combustion Safety of DTF using Response Surface Method”, *Journal of the Korean Society of Safety*, Vol. 30, No. 1, pp. 8-13 (2015).
 12. Minitab, Inc., Minitab 17 Statistical Software [Computer software], Retrieved from www.minitab.com (2010).
 13. R. J. Kee, F. M. Rupley, J. A. Miller, “CHEMKIN-II: A FORTRAN Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas-phase Chemical Kinetics”, Sandia Report SAND89-8009B (1991).
 14. A. Frassoldati, A. Cuoci, T. Faravelli and E. Ranzi, “Kinetic Modeling of the Oxidation of Ethanol and Gasoline Surrogate Mixtures”, *Combustion Science and Technology*, Vol. 182, pp. 653-667 (2010).
 15. E. J. Lee and C. B. Oh, “Ignition Suppression in Hydrogen/Air Mixtures Inhibited by Heptafluoropropane”, *Journal of Korean Institute of Fire Science & Engineering*, Vol. 22, No. 3, pp. 234-238 (2008).
 16. I. Glassman, “Combustion”, Third edition, Academic Press (1996).