

연료유(가솔린, 디젤 연료, 천연가스)의 성능평가 방법 비교 연구

Comparative Study on the Dynamic Properties of Fuel Oils

최 주 환
J. H. Choi



최 주 환
· 1954년 10월생
· 정회원
· 고려대학교 화학과 강사
· 물리화학(분자분광학), 연료유의 분자구조적 조성분석과 물리 및 동력학적 성질예측, 윤활유 진단관리기법 연구

1. 개 요

연료유(가솔린, 디젤 연료, 천연가스)의 성능평가 방법으로서 기존 ASTM 표준엔진 시험방법에 많은 단점들이 지적되어 그동안 이를 대체할 수 있는 방법에 관하여 많은 연구가 진행되어 왔다. 본 고에서는 그동안 연구되어온 이들 사항들을 요약 정리하여 서로를 비교코저 하였다.

새로운 여러 가지 평가방법들은 석유정제 공정의 품질관리, 자동차 생산현장에서의 엔진시험, 연구, 자동차 배기가스 영향 등의 대기환경 연구 등에 필수적으로 사용될 수 있을 것으로 생각되며 해외에서는 최근 이들 방법들의 상업화된 기기의 개발과 시판 사용이 1990년대 접어들면서 급격히 증가하고 있는 실정이다. 이들 방법들은 기존의 ASTM

표준엔진 시험 방법의 여러 가지 난점을 극복키 위해 보다 신속, 정확하고 적은 시료의 양, 측정 가동의 편이성, 저렴한 운용 관리비, 많은 시료의 연속적인 측정 용이, 기존 시험엔진에 비해 저렴한 측정기기 가격등 많은 장점을 보유하고 있다.

특히 자동차 관련 연구소의 엔진시험분야에서 배기가스에 미치는 연료 조성 및 물성의 영향과 동력학적 성질의 예측 등은 매우 중요하리라 생각된다. 그러므로 관련분야의 품질관리, 연구개발을 위해 본고의 내용이 도움이 되었으면 한다.

2. Introduction

2.1 Measurement of octane number of gasoline

ASTM D2699(ROn), D2700(MON) standard engine test methods

리서취법과 모터법에 의한 가솔린 옥탄가(ROn, MON)는 가솔린의 연료로서의 성능에 대한 품질의 측정을 말한다. 엔진시험평가 옥탄가는 가솔린중의 이소피라핀, 방향족,

납성분(Tetramethyl lead, Tetraethyl lead), 황성분 그리고 올레핀 성분의 양에 의해 영향을 받는다. 옥탄가는 전통적으로 관례대로 표준시험엔진에서 2, 2, 4-trimethylpentane (isooctane)과 n-heptane의 표준 혼합물과 시험시료인 가솔린을 비교실험함으로써 결정된다. 가솔린의 옥탄가는 이소옥탄(옥탄가 100)의 옥탄가에 해당하는 값으로부터 n-heptane(옥탄가 0)의 옥탄가 해당값 사이의 값을 갖는다.

표준엔진 시험방법은 여러 가지 단점(예, 비싼 가동경비, 인력, 많은 측정시간, 많은 시료양, 재현성, 등) 때문에 많은 비판이 가해지고 있어서 이를 대체할 수 있는 여러 가지 옥탄가 예측방법이 연구되어오고 있다.

2.2 Measurement of cetane number of diesel fuel

ASTM D613 standard engine test method 오늘날 디젤 연료의 점화특성의 측정값인 세탄가는 어떤 단일 실린더의 표준 디젤엔진의 특정조건들 아래에서의 분무상태형성, 가열, 증기화, 교란된 혼합 그리고 화학적인 유도시간들의 각각 100과 15로 임의 선정된 두 기준연료들인 n-hexadecane(n-cetane)과 heptamethylnonane과의 혼합에 의해서 조화된다. "점화특성"이란 연료가 엔진에 사용되었을 때 점화온도 대 점화지연 특성과의 관계를 포괄적으로 나타내는데 일반적으로 사용된다. 시동능력과 엔진거칠기가 연료의 점화지연 특성에 의해서 어느 정도 조절되어진다.

현재 디젤 연료들의 점화특성에 대한 평가를 위한 표준방법인 ASTM D-613은 시험방법의 재현성과 정밀도가 매우 낮으며 이 방법에 의해 결정된 점화특성은 디젤 엔진 제품 특히 몇가지 대체연료들에 대해서 점화

지연과 적절히 관련되지 않는다고 알려져 있기 때문에 광범위하게 비판받고 있다. 이들 난점들에 덧붙여서 이 표준엔진시험방법에 의한 점화특성 평가에 따른 가동경비와 가동시간은 비엔진시험방법과 연료들의 쉽게 측정 가능한 물리적 성질들으로써 표현된 관련식에 대한 연구를 낳게 하였다.

디젤 연료의 세탄가에 미치는 화학구조적 조성의 영향은 다음과 같다.

Normal alkanes(n-pentane 그리고 작은 탄소수의 알칼들을 제외한)은 점화특성을 개선시킨다. 사슬길이가 길수록(더 큰 탄소수) 세탄가 개선정도는 증가한다. isoalkanes류는 사슬의 가지화 정도에 의존하여 점화특성을 감소시킨다. 그러나 만약 가지화가 분자의 한쪽 끝에 집중되고 그 분자의 다른 부분에는 긴 사슬이 있다면(예를들면, 3, 4-dimethyldecane과 3, 3-diethyldecane) 이런 유형의 isoalkanes는 점화특성을 향상시킨다. 시클로알칸과 방향족 탄화수소들은 일반적으로 고리에 긴 normal alkane(linear) 사슬을 갖지 않는다면 세탄가를 감소시킨다(예를들면, n-hexylbenzene은 점화특성을 개선시킨다).

3. Prediction methods of octane number of gasoline

3.1 From chemical compositions

3.1.1 By gas chromatography and group additivity

P. C. Anderson, J. M. Sharkey, and R. P. Walsh, *J. Inst. Pet.*, 58, 83, 1972.

"Calculation of the Research Octane Number of Motor Gasolines from Gas Chromatographic Data and a New Approach to Motor Gasoline Quality Control"

3.1.2 By¹ H-NMR spectroscopy

M. E. Myers, Jr., J. Stollsteimer, and A. M. Wims, *Anal. Chem.*, 47, 13, 2301, 1975.

“Determination of Gasoline Octane Numbers from Chemical Composition”

M. E. Myers, Jr., J. Stollsteimer, and A. M. Wims, *Anal. Chem.*, 47, 12, 2010, 1975.

“Determination of Hydrogen-Type Distribution and Hydrogen/Carbon Ratio of Gasolines by Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry [¹H-NMR]”

M. E. Myers 등은 가솔린의 옥탄가를 표현하기 위해 isoparaffin index, 방향족 성분량(vol.%), 납성분양(g/gal) 그리고 황성분양(wt.%)의 선형결합으로된 다중 선형방정식을 개발하였다. 그 식은 다음과 같다.

$$RON = A + (B)(\text{isoparaffin index}) + (C)(\text{aromatics}) + (D)(\text{lead}) + (E)(\text{sulfur})$$

$$MON = F + (G)(\text{isoparaffin index}) + (H)(\text{aromatics}) + (I)(\text{lead}) + (J)(\text{sulfur})$$

위의 두식에 도입된 “isoparaffin index”는 가지화된 양의 측정을 말하며 이것은 paraffins에 있는 CH₃:CH₂의 측정된 비율이다. 미지의 paraffins 혹은 paraffins 혼합물에 대한 CH₃:CH₂ 비율은 핵자기 공명 분광법(¹H-BMR)에 의해서 실험적으로 결정될 수 있다. 전형적인 가솔린의 ¹H-NMR 스펙트럼은 그림 1에 나타내었다. 가솔린에 대한 6개의 주된 스펙트럼 영역들과 그 영역을 나타내는 protons의 유형들을 나타내었다. 이들 영역들의 위치는 내부표준물질로서 첨가되는 물질인 tetramethylsilane(TMS)의 공명으로부터의 화학적 이동을 나타내는 ppm 단위로 표시된다.

여기서 첫번째 주된 관심의 두영역들은 pa-

raffins중위 methylene protons와 methyl protons에 기인된 것들이다. 이들 영역들의 적분값은 각각 E와 F로서 주어진다. F/3은 methyl groups의 전체수에 비례하며 E/2는 methylene groups의 전체수에 비례한다.

$$F/3 = k \text{ (CH}_3 \text{ groups의 전체수)}$$

$$E/2 = k \text{ (CH}_2 \text{ groups의 전체수)}$$

그러므로 CH₃:CH₂=2F:3E이다. 가솔린중의 파라핀에 대한 methyl/methylene 전체비율은 5.0과 0.4 사이이며 이 값들은 각

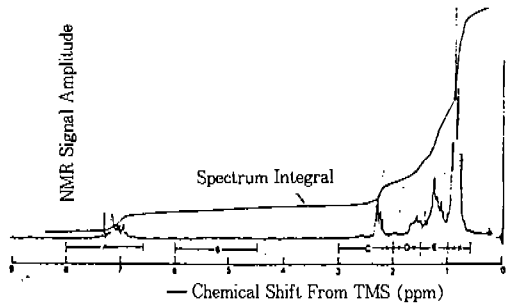


Fig.1 High resolution NMR spectrum of a premium grade gasoline

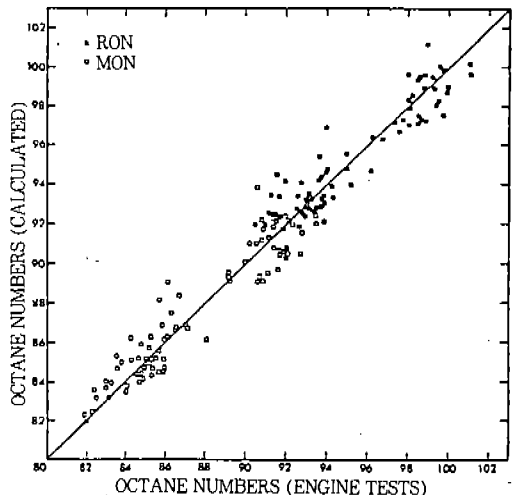


Fig.2 Calculated RON and MON values vs. values obtained by engine test

각 2, 2, 4-trimethylpentane과 n-heptane에 대한 비율값들을 따른다. NMR에 의해 측정된 $\text{CH}_3:\text{CH}_2$ 비율은 옥탄가를 계산하기 위한 위의 두식에 주된 인자로서 들어간다. 이 변수는 나중에 선형회귀분석에 의해 식을 결정하는데 높은 통계적 중요성을 보일 것이다.

그림 2는 위의 두식에 의해 계산된 가솔린 시료의 옥탄가 계산값(ROK, MON)을 표준 엔진시험방법에 의해 측정된 측정 옥탄가에 대하여 도시해 놓은 것이다.

3.1.3 By FT-Infrared spectroscopy

G. E. Fodor, *SAE Technical Paper* 941019, "Analysis of Petroleum Products by Midband Infrared Spectroscopy"

G. E. Fodor, et al., *Anal. Chem.*, 1996. "Analysis of Gasoline by FT-Infrared Spectroscopy"

1) 개 요

하나의 FT-IR 스펙트럼으로부터 여러 가지의 핵심적인 가솔린 성질들을 동시 결정하기 위한 실험적인 전산화된 방안이 확립되었다. 본 연구는 multivariate calibration 분석과 결합된 midband FT-IR 분광학이 2ml이하의 가솔린 시료로써 약 1분 이내에 핵심적인 가솔린 성질들을 동시 추정하기 위한 유효성이 있도 다재 다능하며 효과적이고 정확한 기술임을 보여주고 있다. FT-IR로부터 유도 추정된 가솔린 성질값들은 RON, MON, 방향족, 올레핀 및 포화분 탄화수소 양, 벤젠 양, 에탄올, MTBE 그리고 전체 산소농도 값들이다. 다른 종류의 산소 함유 화합물의 농도 역시 같이 예측할 수 있을 것으로 기대된다. 그러나 이들 산소함유 화합물들은 현재 상업적으로 가능한 가솔린 시료들 사이에서 충분히 표현되지 않고 있기 때문에 이들에 대한 보정은 실험실적으로 제조된 연료

배합물을 사용하여서만 이루어 질 수 있다. 50% 끓는점(유출온도) 자료 역시 추정되어졌다. 소수의 농도의 연료 조성성분에 의해 결정되는 연료 성질들은 예를들면 인화점, 황성분등과 같은 대응되는 FT-IR 피이크들의 신호들은 본 연구에서의 실험적인 사항의 검출한계 이하이기 때문에 모형화되지 못하였다. 본 과정의 정확성은 실험실적 측정과 추정값들 사이의 squared correlation coefficient(R^2) 범위가 0.94~0.99 사이의 값을 갖는 특정한 연료 성질들에 대한 직접적인 측정을 위해 사용되는 표준 실험실적 분석의 재현성과 비교해 봄으로써 알 수 있다. 이 새로운 방법론은 실험자료의 완전무결을 유지하고 시료요구량, 환경적 유해성, 비용 등을 최소화 하면서 200배 이상의 석유실험에 대한 대응결과도출을 증가시킬 수 있었다.

2) 서 론

여러가지의 연구논자들은 그동안 가솔린과 중간 유분 연료 성질들을 결정키 위해 근 적외선(near-IR) 분광학의 이용에 대하여 기술해 왔다. 근 적외선(near-IR) 분광학에 대해서 보편적인 가동범위는 0.9와 $2.5\mu\text{m}$ 사이의 파장이지만 반면 FT-IR 스펙트라는 일반적으로 $2.5\sim 25\mu\text{m}$ 파장에서 얻어지며 이 파장범위는 $4,000\sim 400\text{cm}^{-1}$ 파수 범위에 대응되는 것이다. 근 적외선 스펙트럼은 FT-IR의 직접적으로 측정가능한 영역을 낳는 어떤 작용기들에 관련된 기초적 진동수들의 2nd와 3rd overtones와 combinations tones의 결과이다. FT-IR 분광학은 특징적이며 기본적인 공명들의 측정에 기초하고 있기 때문에 FT-IR 분광학에서는 대체로 증가된 흡광계수에서 독특하고 보편적으로 예리하며 잘 정의된 피이크를 나타낸다. 기대된 것처럼 이전의 연구들은 중간 유분 연료들의 방향족 탄화수소 양, 탄소/수소 비율, 굴절율,

연소열, 세탄지수, 점도 그리고 밀도에 대한 FT-IR로부터 유도된 자료들을 사용한 상관 관계들은 근 적외선에 의해 유도된 값들보다 더 우수한다.

본 연구에서는 연료성질들에 대한 FT-IR 유도측정을 중간 유분 연료들로부터 가솔린으로 확장하였다. 이때 유도 연료 성질들로는 벤젠 함량, 방향족 탄화수소양, 산소함유 화합물 그리고 전체 산소양등과 같은 규정된 성질성분들의 결정을 역시 포함하고 있다. FT-IR 분광학적 상호관계를 개발키 위한 자연스런 요구는 확실적인 적외선 공명 띠들과 관련된 화학적인 구조적 특징들에 기인한 이들 연료 성질들에 대하여 보정된 자료값들 그리고 측정된 연료 성질값들을 스펙트라의 세기에 관련되어야한다. 즉 이들 성질값들은 Beer의 법칙에 따라야 한다는 사실이다.

연료의 화학적 조성과 물질적 성질 사이의 관계를 설명코져 다음과 같은 일반적으로 받아들여지는 주장들이 고려될지도 모른다. 어떤 주어진 연료 유형에 대하여 높은 비중은 방향족 혹은 나프텐계 탄화수소들이 증가된 농도에 관련하며 낮은 비중은 열린 사슬의 파라핀의 상승된 농도에 관련한다. 연료의 연소열은 연료의 산화상태 즉 연료의 탄소/수소 비율에 의해 영향을 받는다. 이것은 역시 방향족 탄화수소 농도를 함축하여 뜻한다. 증가된 방향족 탄화수소 농도는 옥탄가를 증가시키며 세탄가를 감소시킨다. 연료의 Cloud point는 증가하는 iso/normal paraffin 비율에 따라 감소하며 연료에서의 증가하는 방향족 탄화수소양에 따라 감소한다. "Oxygenated" 가솔린은 여러 가지 에테르와 알콜을 포함한다. 에테르에 존재하는 C-O-C 결합 그리고 알콜에 있는 C-O-H 결합들은 역시 연구코져 하는 진동수영역에서 특징적인 공명띠를 준다. 그래서 여러 가지 연료성질

들은 특별한 원자군들의 존재, 포화 탄화수소들의 가지화 정도, normal/iso paraffins의 비율, 방향족 고리에 대한 치환정도와 유형을 포함한 방향족 탄화수소의 양 그리고 이들 여러 가지 구성요소들의 비율에 의해 결정된다. 모든 이들 화학적인 특징들은 화합물의 IR 스펙트라에서 어느 정도 나타난다. 어떤 연료 첨가제들의 존재와 양은 그들의 정량이라고 생각되는 것으로 역시 알 수 있다. 이러한 program에서의 연구가 진행되어오는 동안 역시 여러 기기 제조업자들은 이와 비슷한 수량과 예측능력의 기기들을 개발하고 있었으며 후에 분석기기 시장에 내놓게 되었다. 여러 가지 기기들은 특유의 분석을 위한 스펙트럼의 특정한 부분을 분리시키기 위하여 필터를 사용한다. 또다른 일부의 기기들은 완전한 FT-IR 스펙트럼을 사용하며 역시 옥탄가가 다른 성질들을 예측한다. 1994년 5월에 ASTM에 의해 "Proposed Standard Test Method for Determination of Oxygenates in Gasoline using Infrared Spectroscopy"에 대한 round-robin이 실시되었다. round-robin에서는 다섯가지 산소함유 화합물 즉 methyl tert-butyl ether (MTBE), tert-amyl methyl ether(TAME), ethyl tert-butyl ether(ETBE), diisopropyl ether(DIPE) 그리고 에탄올 뿐만아니라 3가지의 다른 base 연료들을 사용한 특별히 배합된 가솔린들로부터 전체 산소양을 평가하였다. 결과들은 이들 분석을 위해 이 방법의 사용에 대한 받아들일 수 있는 정확도를 보였다. 그러나 본 연구는 처음으로 미국 전역에 걸쳐 수많은 정유업체로부터의 광범위한 상업적 가솔린 시료들을 고려대상으로 하고 있다.

3.2 From Carbon Type Structural Compositions

3.2.1 By¹³C-NMR spectroscopy

J-H Choi, et. al., *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, 4(4) 753, 1993.

3.2.2 By Near-Infrared spectroscopy

G. A. Lang, *Hydrocarbon Processing*, Feb., 69, 1994.

“NIRs monitor critical gasoline parameters”

M. S. Zetter, B. A. Politzer, *Hydrocarbon Processing*, Mar., 103, 1993.

“On-line octane control with NIR analyzers”

J. J. Kelly and J. B. Callis, *Anal. Chem.*, 62, 1444, 1990.

“Nondestructive Analytical Procedure for Simultaneous Estimation of the Major Classes of Hydrocarbon Constituents of Finished Gasolines”

J. J. Kelly, C. H. Barlow, T. M. Jinguji, and J. B. Callis, *Anal. Chem.*, 61, 313, 1989.

“Prediction of Gasoline Octane Numbers from Near-Infrared Spectral Features in the Range 660~1215nm”

D. E. Honigs, T. B. Hirschfeld, and G. M. Hieftje, *Anal. Chem.*, 57, 443, 1985.

“Near-Infrared Determination of Several Physical Properties of Hydrocarbons”

R. DiFoggio, M. Sadhukhan, M. L. Ranc, *Oil & Gas Journal*, May, 87, 1993.

“Near-infrared offers benefits and challenges in gasoline analysis”

N. Asker and S. Kokot

“The Application of NIR Spectroscopy for the Prediction of Properties of Australian Refined Reformate”

S. J. Swarin and C. A. Drumm, *SAE* 912390.

“Prediction of Gasoline Properties with Near-Infrared Spectroscopy and Chemometrics”

S. R. Westbrook, *SAE Technical Paper* 930734

“Army Use of Near-Infrared Spectroscopy to Estimate Selected Properties of Compression Ignition Fuels”

1) 개요

660~1215nm의 파장범위에서 가솔린의 흡수스펙트럼으로부터 가솔린의 품질 파라미터들을 예측할 수 있는 가능성이 조사되었다. 이 스펙트럼 파장영역에서는 메틸, 메틸렌, 방향족 그리고 올레핀 작용기들의 CH기들의 overtones와 combination 진동 bands가 관찰된다.

다중(항)변수 통계학의 도움을 빌어 이들 영역에서의 스펙트럼 특징들은 옥탄가와 같은 가솔린의 여러가지 품질 파라미터들과 관련 지을 수 있다. 한가지 예로서 43개의 무연 가솔린 시료들의 스펙트라의 다중(항)변수 분석은 pump 옥탄가에 대하여 ASTM 표준엔진 시험방법으로 결정된 옥탄가와 매우 훌륭한 상관관계가 좋은 일치율을 주는 3가지 파장으로 표현된 예측식을 낳았다($R^2=0.95$; standard error of estimate, 0.3~0.4 octane number; standard error of prediction, 0.4~0.5 octane number). Partial least square (PLS) regression을 사용한 독립 다중(항)변수 분석은 비슷한 결과를 보았다.

10가지의 다른 품질 파라미터들(research and motor octane numbers, Reid vapour pressure, API gravity, bromine number, lead, sulfur, aromatic, olefinic, and saturation contents)에 대해서도 시험되었으며 스

펙트라의 regression analysis는 10가지중 9 가지 성질에 대해서 0.94~0.99 범위의 R² 값으로써 상관관계를 보이는 결과를 나타내었으며 표준편차는 Independent reference test값들과 근접하였다.

2) 서 론

옥탄가는 실험적으로 측정되는 가솔린의 연료로서의 성능적 성질이며 거의 소비자 만족도와 관련된다. 옥탄가는 특별히 설계된 ASTM-CFR 시험엔진에서 표준 노킹 강도(세기)의 측정에 의해 결정되며 이때 시료 가솔린의 성능은 기준 연료 혼합물과 비교된다. 옥탄가의 측정을 위해 요구되는 기기는 값이 매우 비싸며(US\$ 100,000이상) 지속적인 유지 보수가 요구되며 잦은 표준보정이 필요하며 한 번 시험당 약 1pt의 가솔린 시료를 소비하고 시료당 20분정도 측정시간이 소요된다. 이러한 기기는 배합가동공정에서와 같은 ON-LINE 응용 적용에 대해서는 적합치 못하며 덧붙여서 촉매 연구에 대한 경우에는 더 많은 측정시간소비와 요구되는 많은 양의 시료 때문에 훨씬 경비가 비싸게 든다.

그러므로 분명히 옥탄가 측정을 위한 대체 시험방법이 드물히 요구되며 더 신속하며 간편하고 값싼 on-line 사용에 대해서 적합한 시험방법이 요구된다. Clevett는 on-line 옥탄가 분석을 위한 여러가지의 수많은 대체방안들을 검토하였다. 이들 많은 기기들은 노킹현상의 전조인 부분 산화반응을 감지하기 위해서 thermocouples를 사용한다. 이들 유사한 기기들은 연소측정에 의존하며 상대적으로 비싸며 측정시간이 시료당 5~20분을 소비하나 CFR 엔진에 대한 경우보다 더 적은 가솔린 시료양을 소모한다.

옥탄가 결정을 위한 대체 전략적인 방법은 화학적인 구조와 옥탄가와의 관계에 기초하

고 있다. 직쇄형 탄화수소는 낮은 옥탄가를 나타내며(n-heptane은 0 옥탄가 척도로서 정의한다) 가지형 탄화수소는 옥탄가를 증가시킨다(isooctane는 옥탄가가 척도로서 100으로 정의키 위해 사용된다). 그리고 방향족 탄화수소들은 일반적으로 높은 옥탄가를 갖는다. 가솔린에 존재하는 각 조성 성분들의 옥탄가들과 조성양이 주어진다면 전체적인 옥탄가를 예측키 위한 additive 관계를 이끌어 전개코져 할 수 있다. 이러한 시도는 몇 년전 Walsh와 Mortimer에 의해 채택되었으며 이들은 가솔린의 각 조성성분들을 확인하고 조성양을 정량코져 gas chromatography를 사용하였으며 옥탄가를 예측코져 선형 다중(항)변수 통계학을 응용·적용하였다. 비록 이 기술이 옥탄가에 대한 훌륭한 예측을 준다 할지라도 on-line을 위해서는 너무 많은 시간소비를 하며 틀에 박힌 실험실적 분석방법으로 사료된다.

옥탄가를 포함한 가솔린의 물리적인 성질들을 예측키 위한 또다른 시도는 가솔린 시료에 있는 작용기들의 유형과 수의 사용에 의존한다. Le와 Allen은 관련성 있는 group 성질들에 대한 열역학적 문헌값들을 고려하고 각 group의 기여할당분을 합함으로써 탄화수소의 열용량과 같은 열역학적 성질들을 예측하였다. 그리하여 만약 가솔린 성질들을 예측코져 할 수 있을 것이다. 이러한 사실은 핵자기공명(NMR), mass 혹은 적외선 분광학과 같은 여러가지 분광학적 기술들중 한가지를 사용코져하는 생각을 낳았다. 이들 분광학적 기술은 시료의 모든 조성성분들을 분석 해결하지는 못하지만 작용기들을 추정할 수 있는 스펙트럼 영역의 확인을 가능케 한다. 분광학적인 기술들은 기체 크로마토그래피보다도 훨씬 더 분석이 빠르며 쉽게 계수화되는 자료를 도출한다.

가솔린 조성성분들의 선형 group additivity의 시도는 100MHz에서 proton NMR spectra로부터 옥탄가를 예측키 위해 Meyer 등에 의해 채택되어졌다. 이 연구는 가솔린 조성성분들의 화학구조와 최종 가솔린 제품의 옥탄가 사이의 상호관계를 보였다. 그러나 얻어진 상호관계는 엄밀히 선형이 아니었다. 게다가 이들 저자들은 주로 발전적 교수법과 직관에 근거한 추정을 위한 weighting coefficients를 사용하였다.

Dolbear는 그의 미국특허에서 가솔린의 옥탄가와 좋은 상관관계를 보이는 선형식에 가솔린 시료의 NMR 스펙트라의 aromatic, aliphatic 그리고 allylic 영역의 각 개개의 피크의 적분된 면적들을 사용하였다. 비록 이상의 연구들이 옥탄가를 예측하는데 성공적이었다 할지라도 NMR은 on-line 사용에 매우 적합한 기술이 아니다. 최근의 연구는 진동 분광학적 자료를 분석키 위해 다중(항)변수방법을 체계적인 사용이 이루어질 때 더 강한 보정과 예측이 이루어질 수 있다는 것을 보이고 있다.

이러한 통계적 보정접근의 가능성은 Honigs, Hirschfeld 그리고 Hieftje에 의해 설명되어졌다. 이들은 서로의 근 적외선 흡수 스펙트럼의 다중(항)변수 분석에 의해 3가지 탄화수소의 혼합물에 대해서 생성열, 평균 분자량 그리고 분자당 메틸기들의 수를 동시 결정 가능성을 보였다.

3) 결과 및 고찰

근 적외선 스펙트라의 분광학적 할당

그림 3은 무연 가솔린 시료의 SW-NIR 스펙트라를 나타내고 있다. 그림 3에 보여진 흡수띠들은 가솔린속의 조성성분 탄화수소들의 많은 다른 흡수들의 중첩의 결과이다. 각 개개의 흡수띠들은 가솔린 조성성분들의 SW-NIR 스펙트라와 비교해 봄으로써 할당될

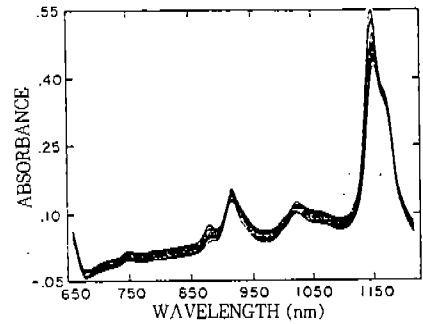


Fig.3 Short wavelength near-infrared(SW-NIR) absorption spectra of 43 unleaded gasolines

수 있다. 그림 4는 대표적인 가솔린 조성성분 탄화수소 스펙트라를 설명하고 있다. 그림 4의 "a" 부분에서는 6개의 메틸 C-H와 10개의 메틸렌 C-H를 갖는 n-heptane는 메틸보다 더 센 메틸렌 흡수띠들을 보인다. 그림의 "b"부분의 벤젠은 알칸의 C-H띠와 분리된 방향족 C-H 흡수띠를 갖는다. 그림 4의 "c"부분에서 15개의 메틸기 C-H와 1개의 메틸렌기 C-H를 갖는 2, 2, 4-트리메틸펜탄(이소옥탄)는 메틸렌기보다 훨씬 더 강한 메틸기에 의한 흡수띠를 보인다.

근 적외선 스펙트럼 영역에서 탄화수소 C-H 결합들에 의한 약한 흡수들은 분자 진동들의 overtones과 combinations로부터 일어난다. SW-NIR 스펙트럼 영역에서의 가솔린 연구의 첫번째 중요성은 symmetric과 antisymmetric C-H stretching vibrations의 overtones이다. symmetric stretching은 비교적 더 약하며 antisymmetric은 더높은 overtones에서 존속한다. 덧붙여서 메틸기의 stretching과 bending vibrations 그리고 메틸렌기들에서의 stretching과 scissoring vibrations의 combination bands는 근 적외선 영역에서 각각 나타나지만 SW-NIR에서의 overtone bands보다 덜 강한 흡수띠를 보인다.

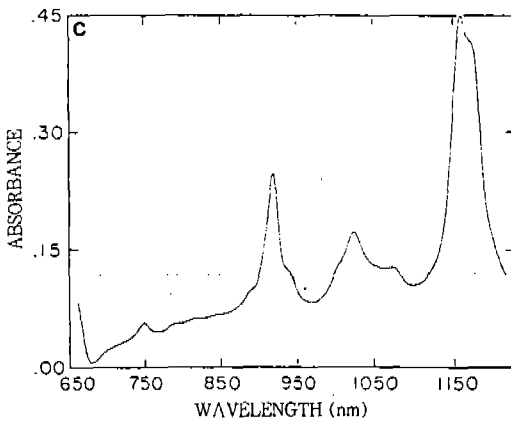
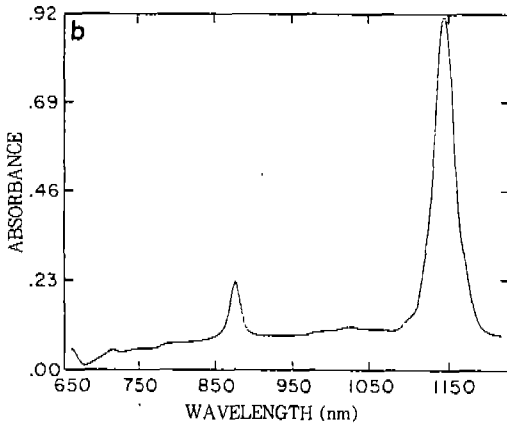
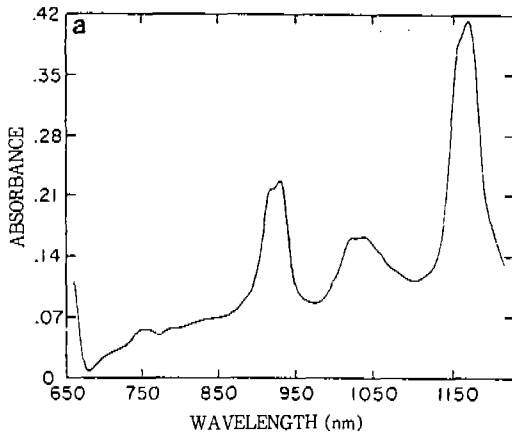


Fig.4 SW-NIR absorption spectra of selected hydrocarbons : (a) n-heptane; (b) benzene; (c) isooctane

Table 1 Main C-H Absorption Bands in the SW-NIR Wavelength Region (approximate peak maxima in nm)

absorption band	methyl C-H	methylene C-H	aromatic C-H
2nd overtone	1,190	1,210	1,145
combination	1,015	1,053	
3rd overtone	913	934	875
4th overtone	746	762	714
5th overtone		715	

다. 올레핀과 방향족 성분들은 근 적외선 영역에서 유사한 C-H overtones를 보이며 이들의 combination bands는 정상적인 SW-NIR 스펙트라 영역에서 겨우 검출된다. 기본적인 C-H의 특정한 overtones와 combinations의 진동수에서의 근 적외선 흡수 피크들의 일반적인 할당은 제안되어있다. 표 1에는 SW-NIR 영역에서 가솔린 시료에서 관찰되는 탄화수소의 C-H 흡수 피크들에 대한 이들 할당들을 정리해 놓았다.

4. Prediction method of octane number of natural gas fuel

J. Kubesh, S. R. King, and W. E. Liss, SAE Paper 922359.

“Effect of Gas Composition on Octane Number of Natural Gas Fuels”

1) Octane number-gas composition correlation

$$\begin{aligned} \text{MON} = & a \times \% \text{CH}_4 / 100 + b \times \% \text{C}_2\text{H}_6 / 100 \\ & + c \times \% \text{C}_3\text{H}_8 / 100 + d \times \% \text{C}_4\text{H}_{10} / 100 \\ & + e \times \% \text{CO}_2 / 100 + f \times \% \text{N}_2 / 100 \end{aligned}$$

where : octane coefficients

$$a = 137.780 (\text{CH}_4 \text{ coefficient})$$

$$b = 29.948 (\text{C}_2\text{H}_6 \text{ coefficient})$$

$$c = -18.193 (\text{C}_3\text{H}_8 \text{ coefficient})$$

$$d = -167.062 (\text{C}_4\text{C}_{10} \text{ coefficient})$$

$$e = 181.233 (\text{CO}_2 \text{ coefficient})$$

$$f = 26.994 (\text{N}_2 \text{ coefficient})$$

2) Octane number-hydrogen/carbon ratio correlation

$$Y = C_0 + C_1 \times X + C_2 \times X^2 + C_3 \times X^3$$

where : Y = MON

X = H/C ratio

$$C_0 = -406.14$$

$$C_1 = 508.04$$

$$C_2 = -173.55$$

$$C_3 = 20.17$$

3) Octane number-methane number correlation

① Regression from calculated MN values:

$$\text{MON} = 0.583 \times \text{MN} + 75.69$$

$$\text{MN} = 1.624 \times \text{MON} - 119.1$$

② Regression from measured MN values:

$$\text{MON} = 0.679 \times \text{MN} + 72.32$$

$$\text{MN} = 1.445 \times \text{MON} - 103.42$$

4.1 개 요

파이프 라인을 통해서 공급되는 천연가스의 조성은 시간에 따라 그리고 미국 전역의 위치에 따라 변한다. 이러한 조성들의 변화는 엔진성능과 연료주행특성에서의 변화를 통한 배기가스에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 고출력과 낮은 배기가스의 천연가스용 엔진은 천연가스의 높은 노킹저항 잇점 때문에 개발되었다. 이들 최적화된 엔진은 연료의 노킹저하에서 변화하는 노킹현상이 제한된 출력으로 밀봉 가능되며 가동상 문제점을 야기시킬 수 있다. 천연가스의 옥탄가 시험은 CFR 옥탄가 평가엔진에서 실행되었다.

모터(MON)와 연료 조성 사이의 두가지 관계가 확립되었다. (1) MON과 H-/C- 비율 사이의 관계가 개발되었고 (2) MON을 예측키 위해 연료의 물 조성을 사용하는 Octane weighting factors가 개발되었고 덧붙여서 (3) 모터 옥탄가(MON)과 메탄가(MN) 사이의 관계가 개발되었다.

이들 관계들은 옥탄가를 결정키 위한 실제적 방법들을 제공하며 연료의 옥탄가에 미치는 중질 탄화수소들의 효과를 현저히 뚜렷하게 보여 주었다. 옥탄가에 미치는 더 복잡한 연료 조성 배합물들의 효과를 결정키 위해 더많은 연구가 필요하다.

4.2 서 론

파이프 라인 속의 천연가스의 조성에 있어서의 큰변화 지역적 그리고 시간에 따른 메탄과 중질의 탄화수소 함유량의 변화는 이들 천연가스를 연료로 사용하는 내연기관의 성능에 영향을 미치기 때문에 실제적으로 관심의 대상이 되고 있다. 특히 연료나 노킹 저항성(안티노킹성)은 연료조성변화와 더불어 변화한다. 천연가스의 주성분인 메탄은 높은 안티노킹성능을 나타낸다. 그러나 에탄이나 프로판과 같은 더 중질의 탄화수소의 함량이 천연가스 혼합물속에서의 양이 증가하면 안티노킹성이 더 낮아진다.

엔진연료의 언티노킹성은 일반적으로 옥탄척도로써 측정된다. 옥탄평가방법은 시험코저하는 연료와 옥탄가가 알려져 있는 기준연료 사이의 노킹갈도에서의 차이를 비교해봄으로써 알 수 있다. 옥탄척도를 위한 기준연료는 옥탄가 100의 이소옥탄과 옥탄가 0의 n-헵탄이다. 이들 연료들의 혼합물들은 다른 옥탄가가 기준연료를 만들어내기 위해 사용된다. 그리고 이것은 시험연료와 비교된다. 만약 옥탄가가 100 이상의 것이 측정되어야

할 경우에는 사에틸납(TEL)을 옥탄가를 증가시키기 위해 이소옥탄에 배합할 수 있다.

옥탄척도는 현재 가솔린과 같은 액체연료를 평가하기 위해 사용되고 있다. 그러나 천연가스연료를 평가하는데 사용하기 위해 채택되지는 않는다. ASTM은 액화 석유가스(LPG)의 MON을 측정기 위한 표준방법이 있다. 이 LPGs는 일차적으로 에탄, 프로판, 그리고 부탄이며 이들은 천연가스 연료보다는 더 낮은 옥탄가를 나타낸다(전형적으로 90~95). 가스연료에 대한 RON 표준시험방법은 아직 개발되어 있지 않다.

더 낮은 옥탄가를 나타내는 액체연료들을 위해 적절한 옥탄가 척도는 높은 옥탄가(100)의 천연가스에 대해 사용키 위해서는 적절치 못하다. 그림은 옥탄가와 이소옥탄 1 갤론에 첨가되는 TEL의 양 사이의 관계를 보이고 있다. 그래프에서의 곡선은 옥탄시험에 관한 ASTM 표준시험에서 알려진 식으로부터 계산되었다. 첨가되는 납성분의 양이 증가할 때 옥탄가에서의 증가는 점점 벌어진다. 그리고 ASTM 표준은 옥소옥탄 갤론당 6.0ml TEL 최고 첨가량을 제공해 주고 있다는 두가지 점을 주목하여야. 이것은 최고 120.34의 옥탄가에서 기인된 것이다. 이런 120이라는 옥탄가 최대값의 책정은 다음과 같다. 현재 알려진 메탄의 옥탄가치가 120이나 이보다 더 큰 값이므로 정상적인 옥탄척도는 이점 부근에서 그 최대치에 도달하며 이점에서 대부분의 천연가스 옥탄가들은 떨어질 것으로 기대된다.

옥탄척도에 있어서의 이와같은 범위의 결여를 극복키 위해서 메탄가 척도가 개발되었다. 이 척도는 안티노킹 기준연료로서 순수한 메탄을 사용한다. 그리고 노킹에민성(민감성) 기준연료로서 수소기체를 사용한다. 이것은 메탄에 어떤 다른 탄화수소 첨가는

더 낮은 메탄가를 초래케 하므로 천연가스 연료들을 포함키 위해 척도규모를 확장한다. 그러나 메탄가 척도에는 여러 가지 문제점들이 있다. 옥탄가는 자동차 산업에 더 많이 잘 알려져 있다. 그리고 옥탄가와 메탄가 사이에 상관관계가 존재한다. 역시 가스 조성자료로부터 메탄가나 옥탄가를 결정키 위한 단순하고 간단한 과정은 없다.

4.3 결과 및 고찰

옥탄가-가스조성 상관관계

측정할 수 있는 결과를 갖는 적은수의 가스혼합물 때문에 가스 혼합물들에서 통계적인 분석은 시도할 수 없었다. 옥탄가에 미치는 가스조성의 효과를 결정키 위해서 두가지 유형의 분석이 사용되었다.

4.3.1 옥탄계수 결정(옥탄계수=octane weighting factors)

첫번째 분석방법은 각 조성성분 양에 대한 옥탄가 감응도를 결정키 위해 각 조성성분에 weighting factors를 응용, 적용하는 것이다. 6가지 종류의 가스 혼합물 연료가 분석되었고 MON이 측정되었다. 이들 가스들은 6가지 조성성분들로 구성되어 있었기 때문에 그리고 6가지 가스연료가 있으므로 6개의 알려지지 않은 항을 갖는 6개의 선형식을 이끌어 낼 수 있다. 각식은 다음과 같은 형태를 갖는다. 옥탄계수 결정을 위한 6개의 선형식은 표 2에 나타내었다.

Table 2 Equations for Finding Octane Coefficients

$0.901a+0.060b+0.007c+0.008d+0.007e+0.017f=126.2$
$0.850a+0.065b+0.030c+0.010d+0.010e+0.035f=119.6$
$0.883a+0.078b+0.012c+0.003d+0.018e+0.006f=126.7$
$0.883a+0.030b+0.119c+0.008d+0.003e+0.007f=112.9$
$0.842a+0.086b+0.037c+0.000d+0.010e+0.025f=120.4$
$0.821a+0.140b+0.012c+0.000d+0.007e+0.020f=118.9$

$$\text{MON} = a \times \% \text{CH}_4 / 100 + b \times \% \text{C}_2\text{H}_6 / 100 + c \times \% \text{C}_3\text{H}_8 / 100 + d \times \% \text{C}_4\text{H}_{10} / 100 + e \times \% \text{CO}_2 / 100 + f \times \% \text{N}_2 / 100$$

where : octane coefficients

- a=137.780(CH₄ coefficient)
- b=29.948(C₂H₆ coefficient)
- c=-18.193(C₃H₈ coefficient)
- d=-167.062(C₄H₁₀ coefficient)
- e=181.233(CO₂ coefficient)
- f=26.994(N₂ coefficient)

이 선형식들의 시스템에 대한 해는 각 조성성분에 대한 octane weighting factors 혹은 coefficients이다. 표 3에는 6개의 알려지지 않은 항에 대한 값을 나타내었다. 이 weighting coefficients는 이들 6개의 식들에 대한 정확한 식들이다. coefficients는 본 계수의 개발에 사용된 6가지 가스혼합물들의 조성들과 유사한 가스조성을 갖는 가스들에 대해서 합당한 결과들을 준다. 이들 coefficients 값들은 예를들면 순수한 프로판과 같은 이들 가스조성성분들과 현저히 다른 가스들의 옥탄가들을 외삽키 위해 사용되어져서는 안된다. 그러나 82~100%의 메탄양을 갖는 가스들에 대해서는 좋은 결과들이 발견된다.

이들 octane coefficients는 역시 가스이 물리적 성질을 반영하는 것으로 나타났다. 100% 메탄으로 구성된 가스는 MON=137.

Table 3 Octane Coefficients

a=137.780(CH ₄ coefficient)
b=29.948(C ₂ H ₆ coefficient)
c=-18.193(C ₃ H ₈ coefficient)
d=-167.062(C ₄ H ₁₀ coefficient)
e=181.233(CO ₂ coefficient)
f=26.994(N ₂ coefficient)

8을 나타내며 순수한 메탄에 대한 140의 추정값에 매우 근접된다(이 140의 추정치는 옥탄-메탄가 관련 분석시 이루어진 값이며 이 분석은 다음에 논의될 것이다). 메탄은 양의 계수를 갖는다. 그러나 그것의 더낮은 노킹 저항성 때문에 그 양은 더 낮아진다. 프로판과 부탄은 천연가스에서의 이들 두 가스성분의 존재가 가스의 옥탄가를 감소시키므로 음의 계수를 갖는다. 특히 부탄은 메탄과 비교하여 매우 낮은 옥탄가를 갖기 때문에 매우 큰 음의 계수를 갖는다. 부탄은 천연가스의 안티노킹성을 측정키 위한 기술에서 pro-노킹 화합물로서 실제로 사용된다. 이산화탄소와 질소에 대한 계수들은 이들이 연료-공기 혼합물에서 희석제로서 작용하기 때문에 양의 값이다. 이들 두가지 가스조성성분들은 연소시 가스온도를 더 낮춰준다. 이러한 사실은 가스연료의 걸보기 옥탄가를 증가시키다.

4.3.2 옥탄-수소/탄소 비율 상호 상관 관계

두번째 분석은 MON과 H/C 비율 사이의 상관관계이다. data fitting에 polynomial regression을 사용하였다. 그림 5는 이들 data

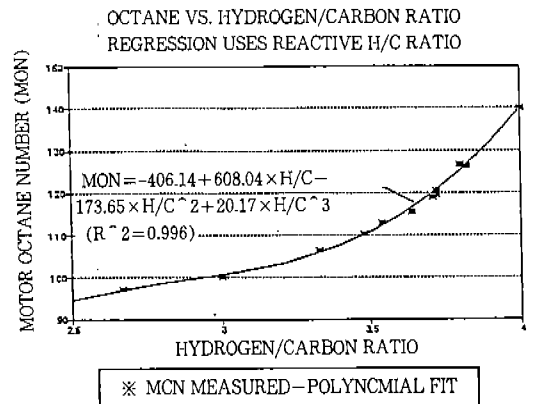


Fig.5 Correlation Between Motor Octane Number and Reactive Hydrogen-Carbon Ratio of the Fuel

를 표시해 놓았으며 3rd order polynomial fitting을 data fit에 사용함과 동시에 고려대상의 H/C ratio 범위에 걸쳐서 매우 좋은 상관관계가 발견되었다는 점을 주목하라. reactive H/C ratio는 연료의 탄화수소 조성에 포함된 수소원자 총수를 탄소원자 총수로써 나누어 준 것으로 정의된다. 이 ratio는 이산화탄소에 존재하는 탄소원자들은 제외한다. reactive H/C ratio는 보편적으로 전체 H/C ratio 보다도 더 높은값을 보인다. CO₂ 양의 증가는 옥탄가를 증가시키지만 전체 H/C ratio는 더 낮게 한다. 더 낮은 전체 H/C ratio는 옥탄가를 낮게 평가하기 때문에 reactive H/C ratio가 사용된다. reactive H/C ratio는 더 정확하게 옥탄가를 예측한다.

3rd order polynomial은 R²값에 기초한 data에 대한 가장 좋은 fitting 때문에 그리고 더 작은 H/C ratio에 대한 곡선의 행동 때문에 선택되어졌다. 3rd order polynomial은 더 낮은 H/C ratio에 대한 더 낮은 옥탄가를 예측한다. 그것은 천연가스에서 발견되는 직쇄형 파라핀 조성성분의 경우에서와 마찬가지로 2.5의 H/C ratio 이하의 영역에서 증가를 시작하도록 옥탄가를 예측하였다. H/C ratio의 함수로써 MON을 예측키 위해 개발된 3rd order polynomial은 식 (1) 하단에 나타나 있다.

$$Y = C_0 + C_1 \times X + C_2 \times X^2 + C_3 \times X^3$$

where : Y = MON
 X = H/C ratio
 C₀ = -406.14
 C₁ = 508.04
 C₂ = -173.55
 C₃ = 20.17

(1)

이 polynomial은 R²값이 0.995 이었으며 data에 대하여 매우 좋은 fit를 보였다. 이 polynomial data와 실제 data 사이의 가장 큰 설명할 수 없는 오차는 1.63 MON이었다. 이값은 개략적으로 ±2 MON인 옥탄가 측정에서의 정확도 간격폭보다 더 작은 값이다. 이 관계식은 2.5 이하의 H/C ratio에 대해서는 사용되어져서는 안되며 전형적으로 1~5% 범위보다도 더 큰 불활성 기체 성분 농도를 갖는 가스에 대해서도 사용할 수 없다.

4.3.3 메탄가-옥탄가 상관관계

실험적으로 측정된 메탄가와 옥탄가(MON) 사이의 상관관계에서 Linear regression에 대한 R²값은 0.981이다. 이것은 두변수 사이의 매우 좋은 선형관계를 나타내는 것이다.

- ① Regression from calculated MN values : $\langle R^2 = 0.947 \rangle$
 MON = 0.583 × MN + 75.69
 MN = 1.624 × MON - 119.1
- ② Regression from measured MN values : $\langle R^2 = 0.981 \rangle$
 MON = 0.679 × MN + 72.32
 MN = 1.445 × MON - 103.42

5. Prediction methods of cetane number of diesel fuel

5.1 Cetane index Calculation by ASTM D976-81 :

$$CI = 65.01[\log M]^2 + 0.192[G][\log M] + 0.016[G]^2 - 0.0001809[M]^2 - 420.34$$

$$CI = 454.74 - 1641.416D + 774.74D^2 - 0.554B + 97.806(\log B)^2$$

where CI = cetane index

D=density at 15°C, g/ml
 B=mid-boiling temperature, °C

where : $X_1 = \sigma^2/T_m$
 $X_2 = (D/\sigma) \times 10^5$
 $X_3 = (D^2/\sigma)^2 \times 10^5$
 σ : surface tension at 25°C,
 in mN/m
 D: density at 20°C, in kg/L
 $T_m = (T_{10} + T_{50} + T_{90})/300$, in °C
 $X_4 = (T_m^2/D^2) \times 10^{-1}$
 $X_5 = D \times \ln(T_m^2)$
 $X_6 = (D/T_{90})^2 \times 10^5$
 $X_7 = V$ [V: viscosity at 40°C, in
 cSt]

5.2 Prediction of cetane number in terms of surface tension

O. L. Gulder and G. Moroz, SAE 861520
 "Surface tension as an indicator of cetane number of diesel fuels"

$\sigma, D, T_m, T_{10}, T_{50}, T_{90}, V$
 $CN = -1.8653X_1 - 0.7522X_2 + 8.6675X_3$
 $+ 1.65X_4 - 289.22X_5 + 111.25X_6$
 $+ 0.39X_7 + 6.26(1/X_7) + 2761.3$

Table Comparison of the cetane index correlations and the predictive equation developed in terms of surface tension

	In terms of surface tension	ASTM D976	CGSB Index	New proposal to ASTM	NRCC Cetane index-1
Error > 20CN	0	0	1	0	0
> 15CN	0	0	4	3	1
> 10CN	0	5	7	6	1
> 5CN	2	22	15	15	6
> 2CN	30	55	49	46	25
< 2CN	91	66	72	75	96
St. deviation of Residuals	1.79	4.05	4.60	4.17	2.52

5.3 Canadian General Standards Board (CGSB) Cetane Index

D. E. Steers, SAE Paper 841344.
 "Development of the Canadian General Standards Board (CGSB) Cetane Index"

$CI = 77.7628 + 0.1765[AP] + 0.003867$
 $[AP]^2 - 11.6150[K_c] + 0.584[K_c]^2$
 $- 0.6350[V]$

Where : $K = (T_{10} + T_{50} + T_{90} + 820)/200$
 $\times d^2$
 $V = \exp[\exp(-2.707 + 0.01057$
 $\times T_{50})] - 0.4$

5.4 NRCC Cetane Index-1

O. L. Gulder, G. F. Burton, and R. B. Whyte, SAE
 "NRCC Cetane Index-1 : An Improved Cetane Number Predictor"

$$\begin{aligned}
 \text{CN} = & 11.113Y_1 - 0.3175Y_2^2 - 391.644(1/Y_2) \\
 & + 269.14D^2 + 10.881(Y_4/D)^2 - \\
 & 719.41(D/Y_4) + 612.473(1/Y_3^2) + \\
 & 1727.94(1/Y_4) - 949.466(1/Y_4^2) + \\
 & 0.0223V + 11.425(1/V) + 8.19 \ln \\
 & [(Y_3 - Y_4)^2] + 5.181[(Y_3 D)Y_4]^2 + \\
 & 15.365(\text{AP}/50) + 4.23(\text{AP}/50)^2 - \\
 & 595.3
 \end{aligned}$$

where : $Y = T/D$

$$Y = T/D$$

$$Y = T/100 \times D$$

$$Y = T/100 \times D$$

$G = \text{API gravity}$

$D = \text{density at } 20^\circ\text{C, kg/L}$

$d = \text{density at } 15^\circ\text{C, kg/L}$

$M = \text{midboiling point, } ^\circ\text{F}$

$\text{AP} = \text{aniline point, } ^\circ\text{C}$

5.5 Prediction of Cetane Number in terms of T_{10} , T_{50} , T_{90} , D , and Aniline Point

M. C. Ingham, J. A. Bert, and L. J. Painter, *SAE* 860250.

“Improved Predictive Equations for Cetane Number”

① From aniline point

$$\text{PCN} = -0.611 + 45.5 \times \exp(0.0150 \times \text{APN})$$

where : $\text{APN} = (\text{AP} - 60)$

② From T_{10} , T_{50} , T_{90} and density

$$\begin{aligned}
 \text{PCN} = & 45.2 + 0.0892 \times T_{10N} + (0.313 \\
 & + 0.901 \times B) \times T_{50N} + (0.0523 \\
 & - 0.420 \times B) \times T_{90N} + 4.90E \\
 & \times (T_{10N} - T_{90N}) + 107 \times B + 60.0 \\
 & \times B^2
 \end{aligned}$$

where : $B = \exp(-3.50 \times \text{DN}) - 1$

$$\text{DN} = (D - 0.850)$$

$$T_{10N} = (T_{10} - 215)$$

$$T_{50N} = (T_{50} - 260)$$

$$T_{90N} = (T_{90} - 310)$$

③ From T_{10} , T_{50} , T_{90} , density, and aniline point

$$\begin{aligned}
 \text{PCN} = & 44.9 + 0.0376T_{10TN}637 + 0.620 \\
 & \times B \times T_{50N} + (0.0118 - 0.241 \\
 & \times B)T_{90N} - 7.40E^{-4} \times T_{90N} + \\
 & 50.7 \times B + 132 \times B^2 + (0.382 \\
 & + 0.00238 \times \text{VN}) \times \text{APN}
 \end{aligned}$$

where : $\text{VN} = [(T_{10} + T_{50} + T_{90})/30] - 260$

$$\text{APN} = \text{AP} - 60$$

$$B = \exp(-3.5 \times \text{DN}) - 1$$

$$\text{DN} = d - 0.85$$

$$T_{10N} = T_{10} - 215$$

$$T_{50N} = T_{50} - 260$$

$$T_{90N} = T_{90} - 310$$

5.6 From Carbon Type Structural Compositions

5.6.1 By $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy

O. L. Gulder and B. Glavincevski, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 25, 2, 153, 1986.

“Prediction of Cetane Number of Diesel Fuels from Carbon Type Structural Compositions determined by Proton NMR Spectroscopy”

$$\begin{aligned}
 \text{GCN} = & B_0 + [B_1/C_A + B_2/C_A^2] + (B_3C_a \\
 & + B_4 \ln C_a) + (B_5C_2 + B_6C_2^2) + (B_7C_3 \\
 & + B_8C_3^2)
 \end{aligned}$$

where : $B_0 = 24.3848$

$$B_1 = -286.728$$

$$B_2 = 587.3567$$

$$B_3 = 1.5227$$

$$B_4 = -15.882$$

$$B_5 = 0.9778$$

$$B_6 = 0.0047$$

$$B_7 = -0.2835$$

$$B_8 = 0.002$$

B. Glavincevski, O. I., Gulder, and I. Gardner, *SAE Paper* 841341.

“Cetane Number Estimation of Diesel Fuels from Carbon Type Structural Composition”

O. L. Gulder, and B. Glavincevski, *Preprints, Division of Petroleum Chemistry*, 30, 1, 287, 1985.

“Effect of Carbon Type Structure on Cetane Number of Diesel Fuels”

O. L. Gulder and B. Glavincevski, *Combustion and flame*, 63, 231, 1986.

“Ignition Quality Determination of Diesel Fuels from Hydrogen Type Distribution of Hydrocarbons”

B. K. Bailey, J. A. Russell, W. W. Wimer, and J. P. Buckingham, *SAE* 861521.

“Cetane Number Prediction from Proton-Type Distribution and Relative Hydrogen Population”

O. L. Gulder, B. Glavinecvski, and R. Kassinger, *SAE* 872144.

“Ignition Quality Determination of Marine Diesel Fuels”

O. L. Gulder 등은 연료의 점화특성과 그 탄소유형별 구조적 조성 사이의 관계를 정립하였으며 디젤 연료의 점화특성에 우월한 효과를 나타내는 탄소 유형별 구조적 조성들을 확인하였다. 핵자기공명 분광법(¹H-NMR)을 이용하여 이들 탄소 유형별 구조적

조성들으로써 탄화수소 화학을 특징지우는 계획이 제안되었다. 많은 표준 세탄평가엔진들에서 결정된 디젤 연료들에 이 분석기법을 적용하여 세탄가를 연료의 탄소유형별 구조적 조성들과 관련시키는 경험적인 유도식을 개발하였다. 개발한 유도식으로부터 예측된 세탄가에 있어서의 오차는 표준세탄평가엔진에 의해 결정된 세탄가의 오차범위보다 더작게 나타났다.

점화특성에 대한 연료의 탄화수소의 탄소 유형별 구조적 조성의 효과가 비록 정상적으로 곧 알려졌다 하더라도 실제 디젤 연료들에서 각 탄화수소의 양을 확인할 분석방법이 불충분하여 점화특성에 대한 탄화수소 유형별 효과를 정량적으로 표현할 만한 sound model이 확립되지 못하고 었다. 이에 따라 연구된 몇가지 이전의 결과들과 관련식들은 디젤 연료들의 점화특성을 추측하기에 만족스럽지 못하였다. O. L. Gulder 등의 연구실험에서는 점화특성에 대한 연료조성의 효과들에 대한 평가와 디젤 연료의 탄소 유형별 구조적인 조성을 결정하기 위한 간단한 기술에 대하여 집중적으로 기술하였다. 그리고 높은 정확도로 세탄가를 예측하기 위한 탄소 유형별로 나타낸 앞서의 관련식을 개발하였다.

효과 정도의 차이를 보기 위하여 연료의 다른 탄소 무리들으로써 연료 특성화들을 제안하였다. 여기서 한 탄화수소 분자에서 탄소 유형들을 다음과 같이 분류하였다.

C_A, 단일 그리고 축퇴된 방향족 고리들에서의 탄소원자들

C_B, 방향족 고리의 α-위치에 있는 탄소원자들

C_C, 방향족 고리들에서 β-CH₂, γ-CH₂ 그리고 β-CH₃를 포함하는 alkane의 CH₂, CG 탄소원자들

C₃, 방향족 고리들에서 말단, 가지화 그리고 γ를 포함하는 alkane CH₃ 탄소원자들
 디젤 연료에 대한 ¹H-NMR 스펙트라에
 서의 5가지 유형의 수소에 대한 그림과 영역
 을 그림 6과 표 4에 나타내었다.

5.6.2 By ¹³C-NMR spectroscopy

T. H. DeFries, D. Indritz, and R. V. Kastrup, *Ind. & Eng. Chem. Res.*, 26, 2, 188, 1987.7

“Prediction of Cetane Number by Group Additivity and Carbon-13 Nuclear Magnetic resonance”

O. L. Gulder and B. Glavincevski, *Ind. & Eng. Chem., Res. & Dev.*, 27, 2192, 1988.

“Comments on Prediction of Cetane Number by Group Additivity and Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance”

J-H Choi, et al., *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, 4 (4), 709, 1993.

D. Indritz 등의 연구에서는 역사적으로 열역학적인 성질들을 예측하기 위해 사용되었던 Group Additivity 개념을 통력학적으로 관련된 성질-디젤 연료의 세탄가를 예측하는데 확장시킬 수 있다는 것을 보였다. 덧붙여서 단일 순수화합물로부터 탄화수소 혼합물로 이 예측방법을 확장하는데 ¹³C-NMR 분광법을 사용하였다. 그리하여 혼합물의 세부적인 분리를 하지 않고서 물리적 성질과 동력학적 성질에 영향을 미치는 혼합물내의 분자구조적 조성을 측정할 수 있다.

동력학적 행동인 세탄가는 분자의 구조와 밀접한 관련성이 있다. 사실상 구조를 세부적으로 평가하고 세탄가를 예측하는데 Group Additivity Rule을 사용한다. 순수한 화합물에 대해서는 간단한 Group Counting Scheme이 Normal & Branched Paraffins와 단일 치환된 알킬벤젠들의 세탄가를 예측하기 위해서 사용된다. Counting Scheme을 탄화수소

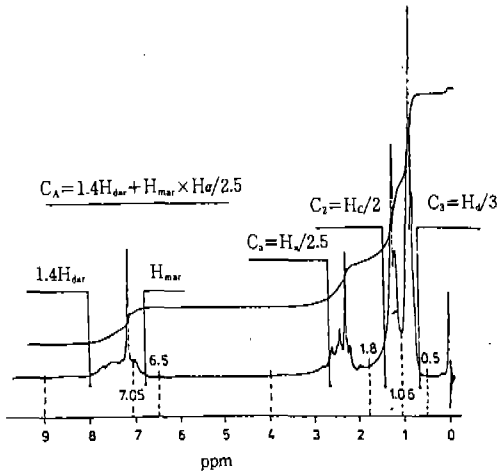


Fig.6 Regions of five hydrogen types on a typical proton NMR spectrum

Table 4 Regions of Hydrogen Types on ¹H NMR Spectra

hydrogen type	chemical shift from Me ₄ Si, ppm
H _{ar}	9.0~7.05
H _{mar}	7.05~6.5
H _a	4.0~1.8
H _c	1.8~1.06
H _d	1.06~0.5

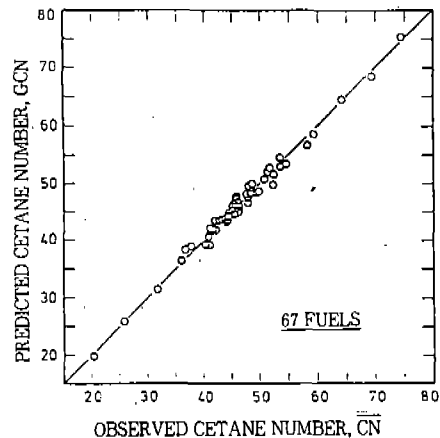
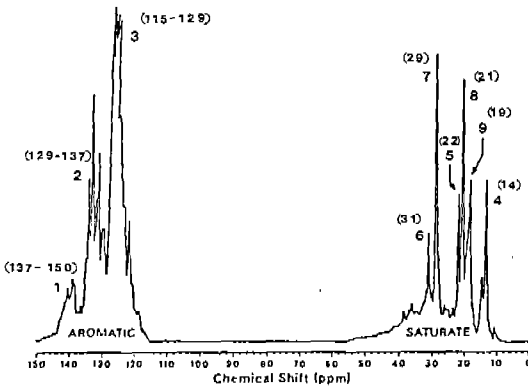


Fig.7 Predicted cetane numbers vs. observed cetane numbers

혼합물에 확장 적용키 위하여 ^{13}C -NMR 분광법이 사용된다. ^{13}C -NMR은 각 탄소원자의 국부적인 3개 혹은 4개의 탄소원자의 분자조각들이 고려되어야 한다는 것을 내포한다. D. Indritz 등의 연구에서는 ^{13}C -NMR 스펙트라로부터 유도된 Group Concentrations는 탄화수소 혼합물의 세탄가를 예측하는데 유용하다는 것을 보였다.

그림 7은 ^{13}C -NMR 스펙트라에 의한 탄소 유형별 구조적 조성으로부터 예측한 디젤 연료의 세탄가를 표준시험엔진에 의해 측정 한 세탄가에 대하여 도시해 놓은 것이다. 그림 8은 ^{13}C -NMR 스펙트라의 탄소유형별 구조적 해석을 나타낸 것이다.

Myers등(1975), Drugarin등(1979) 그리



The structural interpretation of major NMR spectral features (of a hydrocarbon mixture)

The major peaks that are present in a typical hydrocarbon mixture are those that are also important to cetane number:

- (1) aromatic carbon bonded to an ethyl or longer chain
- (2) aromatic carbon bonded to a methyl
- (3) aromatic carbon bonded to a hydrogen
- (4) methyl on a long chain
- (5) methylene α to a methyl on a long chain
- (6) methylene β to a methyl on a long chain
- (7) methylene γ or farther from anything other than a methylene
- (8) methyl carbon on an aromatic ring, and
- (9) methyl carbon on a naphthenic ring or at a branch point

The aliphatic hump contains immobile saturated carbon atoms, e.g., methylene groups in naphthenic rings.

Fig.8 Structural interpretation of ^{13}C -NMR spectra

고 Obuchi등(1982)은 NMR data와 옥탄가나 세탄가를 관련시켰다. 다음은 ^{13}C -NMR이 Group Additivity의 향으로 표현될 때 ^{13}C -NMR 기술은 순수한 화합물과 탄화수소 혼합물의 세탄가를 예측할 수 있다는 것을 설명하겠다.

세탄가는 탄소 Group Additivity 개념을 따른다(순수한 화합물에 근거해 볼 때). 이 기술을 혼합물에도 확장시키기 위해 각 작용기 범주에 있는 탄소원자들의 비율이 필요하다. 혼합물의 모든 성분들의 분리와 확인은 피하기 위하여 ^{13}C -NMR 분광학은 작용기 농도들을 분류하고 측정하는데 사용될 수 있다. 비록 ^1H -NMR이 ^{13}C -NMR에 비해서 가동상의 잇점을 가지고 있다. 하더라도 ^{13}C -NMR은 탄소 골격구조에 대한 직접적인 정보를 제공하기 때문에 채택되어졌다. 만약 분자기가 수소원자를 가지고 있지 않다면 예를들면 4차 탄소원자(Quaternary carbon atom) 혹은 치환된 방향족 고리의 탄소원자 이러한 기는 ^1H -NMR로써는 검출되지 않지만 ^{13}C -NMR로써는 검출이 가능하다.

5.7 From chemical compositions

5.7.1 From chemical compositions(n-alkanes, branched plus cyclic saturates, and total aromatics) by HPLC & ^{13}C -NMR

D. J. Cookson, J. L. Latten, I. M. Shaw, and B. E. Smith, *Fuel*, 64, 509, 1985.

“Property-composition relationships for diesel and kerosene fuels”

$$CI = a_1[n] + a_2[B] + a_3[Ar]$$

where: [n] = n-Alkanes

[BC] = Branched plus cyclic saturates

[Ar] = Total aromatics

$$a_1=98.7, a_2=52.0,$$

$$a_3=-7.2, R^2=0.973$$

$$CI=98.7 \times n + 52.0 \times BC + 7.2 \times Ar$$

1) 개요

18개의 디젤 연료들이 조사되었으며 무게%로 나타낸 자세한 조성은 n-alkanes, branched plus cyclic saturates, single-ring aromatics, double-ring aromatics, and polynuclear aromatics로서 정의되었으며 표 5와 6은 이들 정의된 항들에 대한 hplc실험에 사용된 항들을 나타낸 것이다. h.p.l.c.와 ¹³C-n.m.r. 기술을 이들의 분석을 위해 사용하였다. 연료의 조성파 성분들 사이의 관계가 관찰되었다. 성분들에 대한 측정값과 조성분석값들 사이에 단순선형관계(simple linear relationships)가 사용되었다. 다중선형 회귀분석을 사용하여 명료한 상관관계식들이 유도되었으며 이와 함께 실제 측정 관찰된 성분 값과 계산값 사이의 적합성 정도를 보이는 다중결정계수(coefficient of multiple determination), R²값도 함께 계산하여 나타내었다. 대부분의 경우들에서 좋은 상관관계

들이 이루어졌다. 디젤 연료에 대하여 조사된 성분들에 대한 사항을 R²값과 함께 다음과 같이 열거할 수 있다. inverse specific gravity(0.99); ¹³C-nmr aromaticity(0.99); ¹H-nmr aromaticity(0.88); cetane index(0.97); aniline point(0.96); diesel index(0.98); 그리고 FIA-measured aromatics content(0.77). 연구의 목적은 통계적으로 만족스럽고 물리적으로 합당한 물리적 성분들과 조성사이의 상관관계를 확립하여 조성분석값으로부터 이들 성분들을 예측시켜 함이다. 표 7은 디젤연료에 다중선형회귀분석 결과를 나타낸 것이다.

5.7.2 From chemical compositions (saturates, single-ring aromatics, double-ring aromatics, polynuclear aromatics) by HPLC

J. H. Choi, Papers in press 그리고 국내 특허출원 예정임

“Prediction of Physical and Dynamic Properties from Chemical Compositions of Diesel Fuel by HPLC Analysis”

고성능 액체크로마토그래피 분석(HPLC)

Table 5 Response factors for h.p.l.c. analysis

Saturates	Single-ring aromatics	Double-ring aromatics	Polynuclear aromatics
2.85(2.07)	1.56	1.02	0.8

Table 6 Definition of terms for description of fuel composition

Compound class	Symbol for weight fraction
Total saturates	[S]
n-Alkanes	[n]
Branched plus cyclic saturates	[BC]
Total aromatics	[Ar]
Single-ring aromatics	[1]
Double-ring aromatics*	[2]
Polynuclear aromatics	[P]

* 디젤 연료의 multiple linear regression 분석에서 symbol [2]는 double-ring aromatics와 polynuclear aromatics의 합을 가리킴에 사용한다.

Table 7. Results of multiple linear regression analysis for diesel fuels

Properties	[1]	[2]	[Ar]	[n]	[BC]	R ²
(SG) ⁻¹			0.989	1.354	1.164	0.987
AP			35.6	244.5	153.7	0.963
CI			- 7.2	98.7	52.0	0.973
DI			-19.7	120.6	51.9	0.978
C _{ar}	50.5	81.3				0.986
H _{ar}			24.5			0.877
FIA			112			0.773

〈분석결과〉

<p>〈Operation 관련사항〉</p> <p>분석일자 :</p> <p>시료명(시료번호등) :</p> <p>분석자명 :</p> <p>기 타 :</p>										
<p>〈High Performance Liquid Chromatogram〉</p> <p style="text-align: right;">Peak no. RT 면적 % 무게 %</p>										
<p>〈조성분석결과〉</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Saturates: 2. Total Aromatics: 3. Single-ring Aromatics: 4. Double-ring Aromatics: 5. Polynuclear Aromatics: 										
<p>〈물리 및 동력학적 성질 예측값〉</p> <table style="width: 100%; border: none;"> <tbody> <tr> <td style="width: 50%;">1. 비 중 :</td> <td style="width: 50%;">6. 굴절율</td> </tr> <tr> <td>2. API 비중 :</td> <td>7. 총 연소열 :</td> </tr> <tr> <td>3. 아닐린점 :</td> <td>8. Car% :</td> </tr> <tr> <td>4. 세탄가 :</td> <td>9. Har% :</td> </tr> <tr> <td>5. 디젤 지수 :</td> <td>10. Ar% :</td> </tr> </tbody> </table>	1. 비 중 :	6. 굴절율	2. API 비중 :	7. 총 연소열 :	3. 아닐린점 :	8. Car% :	4. 세탄가 :	9. Har% :	5. 디젤 지수 :	10. Ar% :
1. 비 중 :	6. 굴절율									
2. API 비중 :	7. 총 연소열 :									
3. 아닐린점 :	8. Car% :									
4. 세탄가 :	9. Har% :									
5. 디젤 지수 :	10. Ar% :									

에 의하여 디젤 연료의 화학적인 조성을 saturates, single-ring aromatics, double-ring aromatics 그리고 polynuclear aromatics로 분리, 분석후 이들 값으로부터 비중, API 비중, 골질율, 연소열, 세탄가, diesel index, 아닐린점, Car%, Har%, Ar%의 규정된 규격값을 포함한 10가지의 성질값들을 동시에 한꺼번에 99%의 좋은 정확도로써 예측할 수 있는 기법이며 분석시간(약 15분), 요구되는 시료양(최대 약 15mg), 가동방법이 매우 간단하여 특별한 가동인력이 필요없으며 현장에서의 활용이 용이하며 기기 자체의 가격 또한 ASTM 표준시험엔진이나 현재 개발되어 시판되고 있는 다른 종류의 기기들에 비해서도 매우 저렴하다. 그리고 다음과 같은 결과 보고서의 내용과 같이 타 기기적 방법보다도 훨씬 포괄적이며 활용도가 높은 여러 가지 장점들을 갖고 있다. 본 기법에 대해 향에 대해서는 별도 문의하시기 바랍니다.

5.8 Prediction of Cetane Number of Alternative Fuels

M. J. Murphy, SAE Paper 831746

“An Improved Cetane Number Predictor for Alternative Fuels”

$$PCN = 21.56 \ln T - 59.346 ID - 0.835 I + 75.435 \ln H - 265.2$$

where T = mid-boiling temperature, °C

D = density, g/ml

H = hydrogen content of fuel, wt. %

6. Appendix

6.1 Estimation of Average Molecular Weight of Diesel Fuels

B. Glavincevski and L. Gardner, SAE 861523.

“An Expression for the Average Molecular Weight of Diesel Fuels”

$$MW = T_b / n_D^d - \ln MW = \ln T_b - d \times \ln n_D^{20}$$

where : T_b = volumetric average boiling point, °C at 1 atm

d = density at 15 °C, g/cm³

n_D^{20} = refractive index at 20 °C, 1 atm

Table 8 Parameters used for Estimating Cetane Number

Eq. No.	Index	Physical Property	Correlation
1	Diesel Index	APIG A.P.	$D.I. = \frac{(APIG)(A.P.)}{100}$
2	Calculated Cetane Index	APIG M.B.P.	a. $C.C.I = 175.4(\log M.B.P) + 1.98(APIG) - 496$ b. $C.C.I = -420.34 + 0.016G^2 + 0.1926G \log M + 65.01(\log M)^2 - 0.0001809M^2$ c. $C.C.I = 454.74 - 1641.416D + 774.74D^2 - 0.554B + 97.803(\log B)^2$
3	CFR Calculated Cetane Index	APIG M.B.P	$CFRC.C.I = 97.833[\log(M.B.P)]^2 + 2.21[(APIG)\log(M.B.P) + 0.0125[APIG]^2 - 423.5[\log M.B.P] - 4.78[APIG] + 419.63$

Eq. No.	Index	Physical Property	Correlation
4	Characterization Factor	M.A.B.P S.G	$C.F. = \left(\frac{M.A.B.P}{S.G} \right)^{\frac{1}{3}}$
5	Ignition-Quality Number	APIG A.P N.B.P	$I.O.N = \frac{(APIG)(A.P)(M.B.P)}{100,000}$
6	Modified Ignition Quality Number	APIG A.P M.B.P	$M.I.Q.N = \frac{(APIG)(A.P)(M.B.P)^{1.4}}{100,000} + 11$
7	Cetane Value	X_{AR} X_N X_P	$C.V = 0.2X_{AR} + 0.1X_N + 0.85X_P$
8	Viscosity-Gravity Number	S.G K.V	a. $V.G.N = \frac{(S.G)60^\circ F + 0.0877 - 0.776[\log \log(KV - 4)]}{1.082 - 0.72[\log \log(KV - 4)]}$ b. $V.G.C = \frac{10S.G - 1.0752 \log(V - 38)}{10 - \log(V - 38)}$ c. $V.G.C = \frac{S.G - 0.1244 \log(V_1 - 31)}{0.9255 - 0.0979 \log(V_1 - 31)} - 0.0839$
9	Specific Parachor	S.G σ	$S.P = \frac{0.25\sigma}{S.G}$
10	Calculated Cetane Number	D.I M.B.P	$C.C.N = \frac{(D.I)[(M.B.P) + 13]}{790}$
11	Calculated Cetane Number	M.B.P S.G	$C.C.N = \frac{M.B.P^\circ C - 56}{5(S.G)}$
12		D.I M.B.P	$C.C.N = \frac{(D.I)[(M.B.P) + 14]}{810}$
13		D.I	$C.C.N = \frac{2}{3}(D.I) + 14$
14		D.I M.B.P	$C.C.N = \frac{2}{3}(D.I) + (0.068M.B.P) - 22$
15		D.I M.B.P	$C.C.N = \frac{2}{3}(D.I) + (0.068M.B.P) - (0.685APIG) + 10.5$
16	Cetane Number	A.P	$C.N = 0.18[(A.P) - 7]$
17	Cetane Index	A.P(°C) D B.Points K.V(40°C)	$C.I = 77.7628 + 0.1765A.P + 0.003867(A.P)^2 - 11.6150KC + 0.5844KC^2 - 0.6350KV$
18	G.C.N		$G.C.N = A_0 + \frac{A_1}{C_A} + A_2C_A^{1.5} + A_3C_a + A_4LnC_a + A_5C_2 + A_6C_3$