

## 초음파 개질 경유의 연료특성과 연소특성의 상관관계에 관한 연구 (II) -화학구조와 세탄가의 상관성-

이 병 오<sup>\*1)</sup> · 류 정 인<sup>2)</sup>

충남대학교 기계공학과 대학원<sup>\*1)</sup> · 충남대학교 기계공학과<sup>2)</sup>

## A Study on Relationship between Fuel Characteristics and Combustion Characteristics of Reformed Diesel Fuels by Ultrasonic Energy Irradiation ( II )

- Relationship between Chemical Structure and Cetane Number -

Byoungoh Lee<sup>\*1)</sup> · Jeongin Ryu<sup>2)</sup>

<sup>\*1)</sup>Department of Mechanical Engineering, Graduate School of Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

<sup>2)</sup>Department of Mechanical Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

(Received 14 June 2002 / Accepted 11 September 2002)

**Abstract** : In order to analyze the effect of the chemical structure and the cetane number of reformed diesel fuels by ultrasonic energy irradiation, proton nuclear magnetic resonance spectrometer(<sup>1</sup>H-NMR) was used.

From the study, following conclusive remarks can be made.

- 1) Branch Index(BI), aromatics percentages, and alpha methyl radical( $H_\alpha$ ) of the reformed diesel fuels by ultrasonic energy irradiation decreased more than the conventional ones.
- 2) All the cetane numbers which were calculated from carbon type structure and hydrogen type distribution of the reformed diesel fuels increased more than the conventional ones.
- 3) It is more reasonable to predict cetane number equation from carbon type structure than from hydrogen type distribution.
- 4) BI, aromatics percentages, and  $H_\alpha$  on both for conventional fuel and reformed diesel fuels by ultrasonic energy irradiation are inversely proportional to cetane number for these fuels.

**Key words** : Ultrasonic energy irradiation(초음파 에너지 조사), Ignition quality(착화성), BI(브랜치 인덱스), Cetane number(세탄가), NMR(핵자기 공명)

### Nomenclature

TMS : tetramethylsilane,  $(CH_3)_4Si$   
FFT : fast Fourier transform  
Hi : hydrogen types of hydrocarbon  
 $C_A, C_\alpha, C_2, C_3$  : carbon types of hydrocarbon

### 1. 서론

오늘날 디젤 연료의 착화 성능을 나타내는 세탄가의 표준 측정방법은 1979년 제정된 ASTM D-613 규격을 참조하고 있는데 이 방법은 재현성과 반복성이 매우 낮으며 이 방법에 의해 결정된 착화성은 일부 대체연료의 착화지연과 관련성이 다소 떨어진다는 문제점이 지적되고 있을뿐만 아니라 ASTM-

\*To whom correspondence should be addressed.  
boleee@cnu.ac.kr

CFR 표준기관 시험방법에 의한 착화성 평가에 따른 운전비용이 많이 들고 운전시간이 오래 걸리는 많은 단점을 가지고 있기 때문에 기존 ASTM 표준기관 시험방법을 대체할 수 있는 방법에 관한 연구가 많이 진행되어 왔다.<sup>1-5)</sup>

수행된 연구 실험들을 간단히 살펴보면, Gülder 등은 핵자기 공명분광법(<sup>1</sup>H-NMR)을 이용하여 디젤 연료의 착화성과 이들 연료의 착화성에 지배적인 영향을 미치는 탄소골격구조와의 관련성을 정립하였으며, 많은 표준 세탄평가 기관에서 결정된 디젤 연료에 이 관련기법을 적용하여 디젤 연료의 탄소골격구조를 이용한 세탄가 경험식을 개발하였을 뿐만 아니라<sup>1,4)</sup>, 디젤연료의 착화성과 탄화수소 연료를 구성하고 있는 수소타입과의 관련성 정립 및 수소타입조성을 이용한 세탄가 경험식을 개발하였다.<sup>2,3)</sup>

한편, 디젤연료의 세탄가에 미치는 화학구조의 영향을 살펴보면, n-파라핀(n-pentane 그리고 작은 탄소수의 alkanes은 제외)은 착화성을 개선시킬뿐만 아니라 사슬 길이가 길어질수록 또는 탄소수가 늘어날수록 세탄가는 증가하는 반면, 나프텐과 방향족 탄화수소들은 일반적으로 고리가 긴 n-파라핀(linear)사슬을 갖지 않으면 세탄가가 감소되는 특징을 가지고 있다.

따라서, 본 연구에서는 초음파 에너지를 조사하여 경유를 개질한 다음, 이 개질된 경유에 대한 연료특성과 연소특성과의 상관성을 알아보기 위한 일환으로 핵자기 공명분광법과 Gülder 등이 개발한 연료의 탄소골격구조에 따른 세탄가 예측식 및 연료의 수소타입조성에 따른 세탄가 관련식을 토대로 화학구조와 세탄가 분석을 통하여 초음파에너지 조사시간과 화학구조 및 세탄가와의 상관관계를 정립하고자 한다.

## 2. 관련 이론

### 2.1 세탄가

압축 착화 기관에서는 공기-연료 혼합기의 자발화가 필요하기 때문에 기관 사이클에서 적절한 시기에 자발화 할 수 있는 알맞은 연료가 선택되어야

한다. 이를 위해서는 연료의 발화 지연시기를 알고 조절하는 것이 필요한데 이것을 데이터로 정량화한 것이 세탄가(cetane number)이다.

디젤 연료 착화성의 측정값인 세탄가는 표준 단기통 디젤 기관의 특정 조건하에서 분사된 연료가 분열, 미립화되어 기화, 증발, 고온공기와 혼합확산하는 물리적 착화지연기간과, 연료증기의 열분해 과정에서 발생하는 저급탄화수소와 산소가 반응해서 전파가능한 화염핵을 형성하는 화학적 착화지연기간에 따라 달라진다.

연료가 실린더내 고온·고압의 공기중에 분사·착화될 때 착화지연기간이 길어지면 그동안에 실린더내에 분사·누적된 연료량이 많아지게 되며, 이 누적된 많은 양의 연료가 일시에 급격히 착화·연소·팽창하게 되면 피스톤헤드에는 고열과 함께 심한 충격이 가해지게 된다. 피스톤에 가해진 심한 충격은 피스톤이 실린더벽을 타격하는 소음 즉, 디젤 노크로 나타난다. 따라서 이러한 디젤노크 현상을 방지하기 위해서는 연료의 착화성이 우수해야 한다. 경유의 착화성을 나타내는 세탄가가 높을수록 착화지연은 짧아지고, 연료가 연소실 주위에서 빨리 자발화가 일어나는 특성이 있다.

세탄가는 시료 연료를 규정된 운전 조건하에서 이미 알고 세탄가를 알고 있는 표준연료의 착화성과 비교하여 정해지는 것으로 범위는 0~100 사이이다. 원래 0의 값은  $\alpha$ -methyl naphthalene(C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>CH<sub>3</sub>)으로 정하고 100의 값은 n-cetane(C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>)으로 정한 상태에서,  $\alpha$ -methyl naphthalene에 혼합된 n-cetane의 체적 백분율(percentage by volume)로 표시하였으나 1962년  $\alpha$ -methyl naphthalene을 세탄가 15인 iso-cetane인 heptamethylnonane(HMN)으로 바뀌어 보다 나은 안정성과 유용성을 지닌 물질을 활용할 수 있게 되었으며 다음과 같이 표시한다.<sup>6)</sup>

$$\text{Cetane number} = \text{n-cetane}\% + 0.15(\text{HMN}\%) \quad (1)$$

일반적으로 사용되는 세탄가 범위는 40~60으로 주어진 기관 분사 시기와 분사율에 대해, 연료의 세탄가가 낮으면, 착화지연이 너무 길게 되어 바람직한 양보다 많은 연료가 최초의 연료 입자가 점화되기 전에 연소 시작에서 크고 빠른 압력증가를 일으

키면서 실린더로 분사되므로 인해 낮은 열효율과 열악한 구동 기관을 초래하게 될 뿐만 아니라 세탄가가 40 이하인 경우에는 배기 스모크의 허용 기준을 초과하고, 배출법에 저촉된다. 반면 연료의 세탄가가 높으면, 연소사이클이 너무 빨리 시작되어 압력은 상사점 전에 상승하고, 많은 일이 압축행정에 필요하게 된다.<sup>7)</sup>

세탄가는 연료의 성분구성비율에 따라 달라지는데 일반적으로 n-파라핀, 올레핀, 나프텐, 이소파라핀, 방향족 순으로 낮아진다.

### 3. 실험장치 및 방법

#### 3.1 초음파 연료공급장치

Fig. 1은 초음파 연료공급장치의 개략도로서 크게 초음파에너지 발진장치와 연료에 초음파에너지를 조사하는 조사장치로 구성되어 있다.

초음파에너지 발진장치는 크게 발진부, 증폭부 및 정합부로 구성되어 있으며 초음파에너지 조사장치는 볼트체결형 랑주빈 진동자(BLT)와 혼 등으로 이루어져 있다. 전원 AC 110V로 초음파 발진장치를 작동시키면 볼트체결형 랑주빈 진동자 및 혼이 28kHz로 진동하면서 매스실린더 내의 연료에 초음파에너지를 조사하게 된다.

실험에 사용된 시료의 수는 총 7개로서, 1개는 시판경유이고, 6개는 초음파에너지 조사연료이다. 여기서, 6개의 초음파에너지 조사연료의 제조는 초음파에너지 조사방법에 따라 개방계에서 6개의 메스실린더에 시판 경유 약 30cc를 채우고, 초음파에너지 발진장치 및 조사장치를 이용하여 초음파 조사

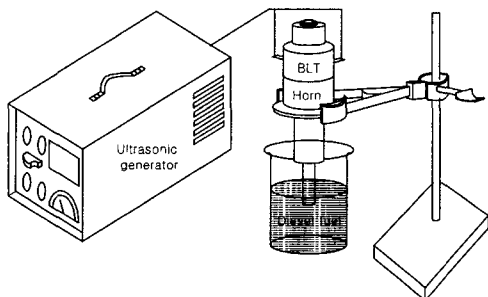


Fig. 1 Ultrasonic energy irradiating system on diesel fuel

시간을 각각 30, 60, 90, 120, 150, 180초로 하여 제조하였다.

#### 3.2 핵자기 공명 분광기

Fig. 2는 핵자기 분광기의 개략도로서 크게 전체 자기장이 제한된 범위에서 변화할 수 있도록 이차자석에 변화되는 직류 전류를 공급할 수 있는 전자석, 시료관(sample tube), 자기장에 수직 방향으로 시료에 에너지를 전달하는 코일에 연결된 라디오파 발신기(transmitter), 시료를 감도는 코일에 연결된 라디오파 수신기(receiver), 증폭기, 기록기 및 감도, 정확도, 편의성을 높이는 부분들을 포함한 기록계(recorder) 등으로 구성되어 있다.

본 실험에 사용된 핵자기 공명분광기는 NMR (Varian Unity Inova 400)을 사용하였고 이 분광기의 진동수는 400MHz이다. 용매로는 일반적으로 값이 싸고 시료와 반응하지 않으면서 용해력이 큰 중수 소화 클로로포름인  $CDCl_3$ 를 사용하였으며, 화학적 이동의 영점조정용 기준물질로는 대단히 높은 자기장에서 선명한 단일봉우리를 나타내고 잘 분리될뿐만 아니라 비활성이면서 대부분의 유기액체에 쉽게 녹는 TMS물질을 이용하였다.

NMR 분석용 시료채취는 초음파에너지 발진장치 및 조사장치를 이용하여 만든 시간별 시료 6개와 시판 경유 각각을 NMR tube에 0.4cc를 채우고, 기준물질 TMS를 0.03% 함유하고 있는 용매  $CDCl_3$  0.4cc를 혼합하여 희석하였다.

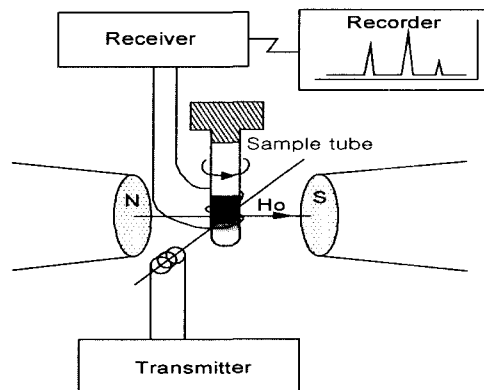


Fig. 2 Schematic diagram of nuclear magnetic resonance spectrometer

측정방법은 시료가 들어있는 NMR tube를 NMR cell에 넣은 후 조사를 균일하게 하기 위해 NMR tube를 회전시키면서 공명에 따른 에너지의 흡수를 검출한 후 FFT처리를 하여 신호를 자장의 강도와 함께 기록계에 기록하며 기록계에서는 적분기가 적분값을 동시에 출력한다.

시료의 화학 구조 비교분석 기준은 기존 연구의 분석기준<sup>8,11,12)</sup>을 그대로 적용하여 초음파에너지 조사의 경우와 상대 비교하였으며, Table 1에 나타낸 것처럼 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼을 통해 얻어진 결과에서 각 수소타입에 대한 화학적 이동영역내의 적분강도 및 이를 근거로 식 (3)에 의해 탄소수를 구하였다.<sup>4,5)</sup>

Table 1 Region of five hydrogen types on <sup>1</sup>H-NMR spectrum

Hydrogen type	Chemical shift from TMS, ppm		
H <sub>dar</sub>	9.0	~	7.05
H <sub>mar</sub>	7.05	~	6.5
H <sub>α</sub>	4.0	~	1.8
H <sub>c</sub>	1.8	~	1.06
H <sub>d</sub>	1.06	~	0.5

$$\sum_{i=1}^5 H_i = 100 \quad (2)$$

$$\begin{cases} C_A = 1.4H_{dar} + H_{mar} + \frac{H_{\alpha}}{2.5}, & C_{\alpha} = \frac{H_{\alpha}}{2.5} \\ C_2 = \frac{H_c}{2}, & C_3 = \frac{H_d}{3} \\ C_A + C_{\alpha} + C_2 + C_3 = 100 \end{cases} \quad (3)$$

여기서, H<sub>dar</sub>은 다환 방향족 고리에 붙어있는 수소, H<sub>mar</sub>는 단환 방향족 고리에 붙어있는 수소, H<sub>α</sub>는 방향족 고리의 알파위치에 붙어있는 수소, H<sub>c</sub>는 파라핀의 메틸기 및 메틸렌기의 수소, H<sub>d</sub>는 메틸기의 수소, C<sub>A</sub>는 다환 및 단환 방향족 고리를 구성하고 있는 탄소, C<sub>α</sub>는 방향족 고리의 알파위치에 있는 탄소, C<sub>2</sub>는 메틸기 및 메틸렌기를 구성하는 탄소, C<sub>3</sub>는 메틸기를 구성하는 탄소를 의미한다.<sup>4,8)</sup>

또한 Branch Index(BI)를 이용하였는데 이것은 파라핀에 있는 CH<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>의 비율로 미지의 파라핀 혹은 파라핀 혼합물에 대한 시료의 메틸-메틸렌기 비를 비교하여 시료 연료의 분자구조의 변화를 파악하였다.<sup>8)</sup>

## 4. 세탄가 계산 방법

### 4.1 연료의 탄소골격에 의한 세탄가 계산

연료의 탄소골격구조에 의한 세탄가 계산은 Gülder 등<sup>4)</sup>이 개발한 세탄가 예측식을 활용하였는데, 이 세탄가 예측식은 디젤 연료의 탄소 유형별 구조적 조성과의 관계를 정립하기 위해 67종의 연료(Cetane number : 20~75)를 토대로 Table 1과 같이, <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼에서 화학적 이동영역을 다섯가지 유형의 수소로 구분하고 식 (2)와 (3)을 이용하여 개발되었는데, 표준편차가 1.11, 상관계수 0.992으로 식 (4)와 같이 표시된다.

$$\text{Cetane number} = B_0 + \left[ \frac{B_1}{C_A} + \frac{B_2}{C_A^2} \right] + (B_3 C_{\alpha} + B_4 \ln C_{\alpha}) + (B_5 C_2 + B_6 C_2^2) + (B_7 C_3 + B_8 C_3^2) \quad (4)$$

여기서,

$$\begin{aligned} B_0 &= 24.3848 & B_1 &= -286.728 & B_2 &= 587.3567 \\ B_3 &= 1.5227 & B_4 &= -15.882 & B_5 &= 0.9778 \\ B_6 &= 0.0047 & B_7 &= -0.2835 & B_8 &= 0.002 \end{aligned}$$

### 4.2 연료의 수소타입에 의한 세탄가 계산

연료의 수소타입에 의한 세탄가 계산은 Gülder 등<sup>2)</sup>이 개발한 세탄가 예측식을 활용하였는데, 이 세탄가 예측식은 디젤 연료의 수소타입별 구조적 조성과의 관계를 정립하기 위해 70종의 디젤 연료(Cetane number : 20~75)를 토대로 Table 2와 같이 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼에서 화학적 이동영역을 6개의 수소유형으로 구분한 다음, 식 (5) 및 (6)을 이용하여 개발되었는데, 표준편차가 2.271, 상관계수 0.998으로 식 (7)과 같이 표시된다.

여기서, H<sub>a1</sub>은 다환 방향족 고리에 붙어있는 수소, H<sub>a2</sub>는 단환 방향족 고리에 붙어있는 수소, H<sub>α</sub>는

Table 2 Region of six hydrogen types on <sup>1</sup>H-NMR spectrum

Hydrogen type	Chemical shift from TMS, ppm
H <sub>a1</sub>	9.2 ~ 7.05
H <sub>a2</sub>	7.05 ~ 6.2
H <sub>α</sub>	4.4 ~ 2.0
H <sub>c1</sub>	2.0 ~ 1.4
H <sub>c2</sub>	1.4 ~ 1.05
H <sub>d</sub>	1.05 ~ 0.5

방향족 고리의 알파위치에 있는 수소, H<sub>c1</sub>는 파라핀의 메틸기, H<sub>c2</sub>는 파라핀의 메틸렌기, H<sub>d</sub>는 메틸기의 수소를 의미한다.<sup>2,8)</sup>

$$\sum_{i=1}^6 H_i = 100 \quad (5)$$

$$\begin{cases} F_1 = \frac{A_1}{H_{a1}} + \frac{A_2}{(H_{a1} + H_{a2})^4} \\ F_2 = \frac{A_3}{H_{a2}} + \frac{A_4}{H_{a2}^2} + A_5 H_{a1}^{1.5} + A_6 H_{a2}^{0.5} \\ F_3 = A_7 H_{\alpha} + A_8 \ln H_{\alpha} \\ F_4 = A_9 H_{c1} + A_{10} H_{c2}^{0.5} + A_{11} H_{c2} \\ F_5 = A_{12} H_d + A_{13} H_d^{0.5} \end{cases} \quad (6)$$

$$\text{Cetane number} = A_0 + \sum_{k=1}^n F_k(H_i) \quad (7)$$

여기서,

$$\begin{aligned} A_0 &= -48.4907 & A_1 &= 0.0165 & A_2 &= 10.8428 \\ A_3 &= 18.4686 & A_4 &= -9.0653 & A_5 &= -0.2175 \\ A_6 &= 0.3909 & A_7 &= -0.2254 & A_8 &= -3.7344 \\ A_9 &= -0.3152 & A_{10} &= 17.1928 & A_{11} &= -0.7688 \\ A_{12} &= -1.6835 & A_{13} &= 13.6658 \end{aligned}$$

## 5. 실험결과 및 고찰

### 5.1 연료의 화학구조 분석

Fig. 3 및 Fig. 4는 초음파에너지를 조사하지 않은 시료에 대한 핵자기공명 스펙트럼으로, Fig. 3은 Table 1과 같이 시료의 수소 흡수신호를 5개의 화학적 이동영역으로 구분한 것이고, Fig. 4는 Table 2처럼 6개의 화학적 이동영역으로 구분한 것으로서, 가로축은 각 작용기의 화학적 이동영역으로 실측의 화학주파수를 분광기의 주파수로 나눈 값으로 단위는 ppm( $\times 10^6$ )이다. 세로축은 흡수신호의 진폭 즉, 흡수피크의 높이를 나타낸다.

그림을 보면 알 수 있듯이 시료의 수소 흡수신호들은 기준물질인 TMS에 대한 상대적인 다양한 수소타입으로, 각 영역에서 수소원자의 상대수는 이들 영역내에 존재하는 신호들의 면적으로부터 계산된다.

Table 3은 Fig. 3에 나타난 시료를 포함하여 본 실험에 사용된 7개 시료들의 핵자기공명 스펙트럼에 나타난 5개 화학적 이동영역에 대한 수소의 적분강도를 식 (2)를 이용하여 나타낸 것이고, Table 4는

Fig. 4에 나타난 시료를 포함하여 본 실험에 사용된 7개 시료들의 핵자기공명 스펙트럼에 나타난 6개 화학적 이동영역에 대한 수소의 적분강도를 식 (5)를 이용하여 나타낸 것이다.

Table 5는 탄소원자수를 나타낸 것으로 Table 3에 표시된 각 수소의 적분강도와 식 (3)을 토대로 탄소원자당 수소갯수에 대한 수소타입의 적분강도인 면적비율으로부터 계산된 것이다.

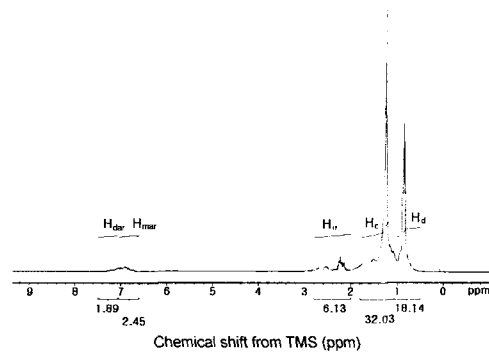


Fig. 3 The regions of the five hydrogen types on <sup>1</sup>H-NMR spectrum of samples (0 sec.)

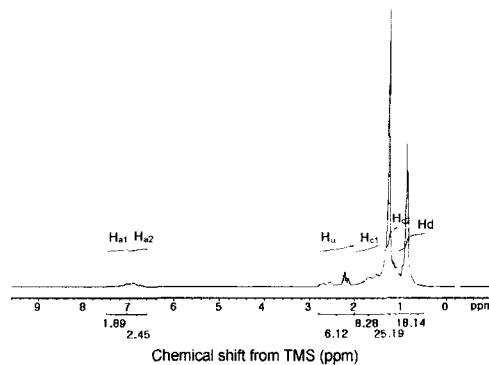


Fig. 4 The regions of the six hydrogen types on <sup>1</sup>H-NMR spectrum of samples (0 sec.)

Table 3 <sup>1</sup>H-NMR integral intensities of different samples in five chemical shift regions

Sample Time(sec.)	Proton type					Sum
	H <sub>dar</sub>	H <sub>mar</sub>	H <sub>α</sub>	H <sub>c</sub>	H <sub>d</sub>	
0	3.12	4.04	10.11	52.82	29.91	100
30	3.13	4.03	10.10	53.01	29.73	100
60	3.27	3.94	9.98	53.11	29.71	100
90	3.31	3.85	9.95	52.98	29.90	100
120	3.30	3.87	9.94	52.98	29.90	100
150	3.65	3.58	9.74	53.20	29.83	100
180	3.73	3.79	8.99	53.60	29.89	100

Table 4 <sup>1</sup>H-NMR integral intensities of different samples in six chemical shift regions

Sample Time(sec.)	Proton type						Sum
	H <sub>a1</sub>	H <sub>a2</sub>	H <sub>α</sub>	H <sub>c1</sub>	H <sub>c2</sub>	H <sub>d</sub>	
0	3.04	3.95	9.86	13.34	40.58	29.23	100
30	3.05	3.94	9.83	13.56	40.61	29.01	100
60	3.21	3.87	9.62	13.35	40.81	29.14	100
90	3.23	3.76	9.69	13.14	41.00	29.18	100
120	3.22	3.78	9.66	13.23	40.93	29.18	100
150	3.56	3.49	9.47	13.25	41.14	29.09	100
180	3.63	3.69	8.72	13.72	41.16	29.08	100

Table 5 The sum of the relative number of carbon atoms in each regions

Sample Time(sec.)	Carbon atom number					Sum
	C <sub>A</sub>	C <sub>α</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>		
0	23.54	7.65	49.95	18.36	100	
30	23.53	7.64	50.10	18.73	100	
60	23.62	7.54	50.14	18.70	100	
90	23.57	7.52	50.07	18.84	100	
120	23.57	7.52	50.07	18.84	100	
150	23.73	7.35	50.17	18.75	100	
180	23.81	6.79	50.60	18.81	100	

Fig. 5는 초음파에너지 조사시간에 대한 시료의 Branch Index(BI= $H_d/H_{c2}$ ) 및 alpha methyl radical( $H_α$ )의 변화를 나타낸 그래프이다.

그래프를 보면 알 수 있듯이 초음파에너지 조사 시간이 증가함에 따라 시료의 Branch Index(BI)가 전반적으로 감소하는 것을 볼 수 있는데, 이는 시료에 초음파에너지 조사에 의해 발생한 공동현상으로 인해 파라핀계의 주사슬결합에서 곁가지인 메틸기(CH<sub>3</sub>)가 떨어져 나가는 과정에서 메틸기 수에 비해 메틸렌기(CH<sub>2</sub>) 수의 증가비율이 보다 많아지는 등 전체적으로 이소파라핀계 성분이 노멀파라핀계 성분으로 바뀌었기 때문으로 사료된다.<sup>12)</sup>

또한 초음파에너지 조사시간이 증가함에 따라 시료의 alpha methyl radical( $H_α$ )도 감소하는 것을 볼 수 있는데 이것은 연료를 구성하고 있는 방향족 성분 중 방향족 고리의 알파위치에 있는 메틸기가 초음파 진동에 의해 생성되는 공동 소멸시 발생하는 충격력에 의해 떨어져 나갔기 때문으로 생각된다.

Fig. 6은 초음파에너지 조사시간에 대한 각 시료들의 방향족( $C_A+C_α+H_{dar}+H_{mar}+H_α$ ) 비율을 나타낸 그래프로, 방향족은 다환 및 단환 방향족 고리의 탄

소와 수소 및 방향족 고리의 알파위치에 있는 탄소와 수소 모두를 합친 것을 의미한다.

이것 역시 초음파에너지 조사시간이 길어질수록 방향족의 비율이 점차 감소하는 것을 볼 수 있는데, 이는 Table 3 및 Table 5에서 나타낸 바와 같이 초음파에너지 조사에 의해 발생한 공동현상에 의해 고분자인 방향족성분( $C_A+C_α+H_{dar}+H_{mar}+H_α$ )이 저분자인 지방족성분( $C_2+C_3+H_c+H_d$ )으로 개질되었기 때문이다.

또한 Fig. 5와 Fig. 6에서 보는 바와 같이 초음파에너지 조사시간 변화에 따라 90초까지는 점차 감소하다가 120초에서 증가한 다음 다시 감소하는 경향을 보이고 있다.

이것은 연료를 형성하고 있는 탄화수소계 화합물에서 방향족성분 및 지방족성분을 구성하고 있는 탄소-탄소 결합, 탄소-수소 결합이 초음파에너지 조사에 의한 공동현상으로 결합에너지(탄소-탄소의

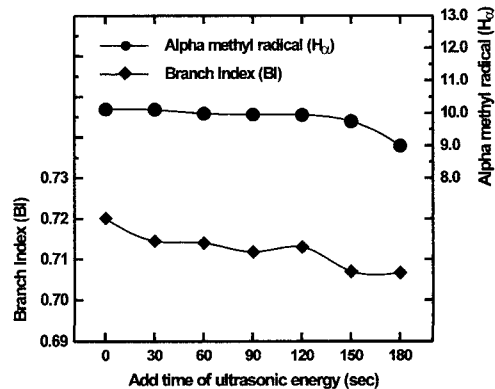


Fig. 5 Branch Index (BI) and alpha methyl radical ( $H_α$ ) from <sup>1</sup>H-NMR spectrum of samples

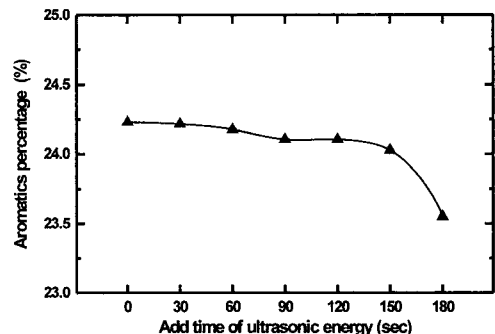


Fig. 6 Aromatics percentages of samples

경우 : 삼중결합>이중결합>단일결합, 탄소-수소의 경우 :  $H_d > H_c > H_a > H_{ar}$ <sup>9,10)</sup>가 서로 다르기 때문에 가장 약한 결합의 분열이 먼저 일어나고 강한 결합의 분열이 나중에 일어날뿐만 아니라<sup>11)</sup> 분열된 탄화수소 화합물의 일부가 초음파에너지 조사에 의한 공동현상에 의해 연료내부에서 국부적인 화학적 환경이 변하면서 재결합이 일어나는 등 연료의 화학적 분자구조 중 일부 탄소-탄소 또는 탄소-수소의 분열과 재결합이 반복되었기 때문이다.

### 5.2 세탄가 분석

Fig. 7은 초음파에너지 조사시간에 대한 시료의 세탄가 변화를 나타낸 그래프로서, 탄소골격구조에 의한 세탄가 계산은 식 (4)와 Table 5를 토대로 이루어졌으며, 수소타입에 의한 세탄가 계산은 식 (7)과 Table 4를 토대로 이루어진 것으로, 탄소골격구조에 의한 세탄가 및 수소타입에 의한 세탄가 모두 초음파조사시간이 길어짐에 따라 전반적으로 증가하는 것을 볼 수 있다.

이것 또한, 초음파에너지 조사에 의해 생성된 공동현상으로 인해 연료를 구성하고 있는 고분자인 방향족 성분이 저분자인 지방족 성분으로 개질되었을 뿐만 아니라 파라핀계 성분 중 이소파라핀이 노멀 파라핀으로 개질됨으로 인해 세탄가가 전반적으로 증가한 것으로 판단할 수 있다.<sup>12)</sup>

한편, 수소타입에 의해 계산된 세탄가는 전체적으로 45이하로 나타났을 수 뿐만 아니라 채택된 세

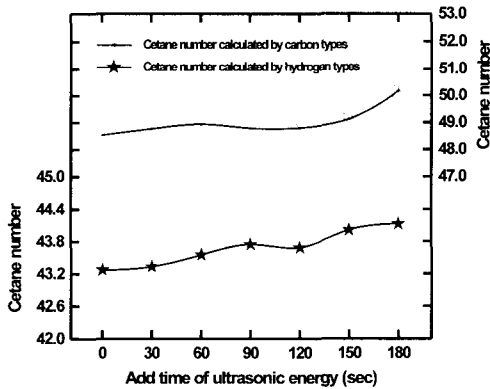


Fig. 7 Cetane numbers calculated by carbon and hydrogen types of samples

탄가 예측식의 표준편차가 2.271인 반면, 탄소골격 구조에 의해 계산된 세탄가는 전체적으로 45이상으로 나타났고 세탄가 관련식의 표준편차가 1.11인 점과, 현재 시판되고 있는 자동차용 경유의 세탄가가 45이상인 것 모두를 종합해 볼 때, 초음파를 조사하여 개질한 경유의 세탄가는 탄소골격구조에 의해 구한 값과 동일내지 거의 일치한다고 할 수 있으며, 본 논문의 경우에는 탄소골격구조에 의한 세탄가 예측식을 이용하는 것이 유리하다고 판단할 수 있다.

### 5.3 연료의 화학구조와 세탄가와의 상관관계

Fig. 8은 초음파에너지 조사시간에 대한 시료의 세탄가와 Branch Index(BI), 방향족 성분비율 및 alpha methyl radical( $H_a$ )의 관계를 나타낸 것이다. 그래프에서 보는 바와 같이 초음파에너지 조사시간에 따라 세탄가는 증가하는 반면, Branch Index(BI)와 방향족 성분비율 및 alpha methyl radical( $H_a$ )는 수치의 차이는 있으나 전반적으로 감소하는 즉, 세탄가와는 상반된 경향을 보이고 있다.

이것 역시 전술한 바와 같이 경유에 초음파에너지를 조사함으로 인해 연료의 화학구조 중 Branch

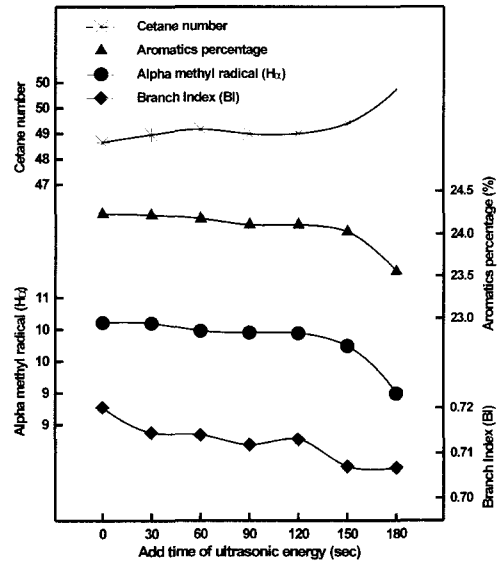


Fig. 8 Relation between cetane number, aromatics percentage, alpha methyl radical( $H_a$ ), and Branch Index(BI) of samples

Index(BI) 저감에 따라 이소파라핀이 노멀파라핀으로 개질되고 방향족 성분비율이 지방족 성분비율로 바뀌었을뿐만 아니라 방향족 고리의 알파위치에 있는 alpha methyl radical( $H_{\alpha}$ )가 감소함에 따라 단일장쇄(single long chain)의 방향족 치환비율보다 상대적으로 다중 단쇄(multi short chain)의 방향족 치환비율이 보다 감소하는 등 여러 가지 인자들에 의해 세탄가가 증가한 것으로 볼 수 있는데, 이는 다른 연구자들의 연구결과와 잘 일치하고 있다.<sup>5,11,12)</sup>

## 6. 결론

본 연구에서는 디젤연료에 초음파에너지를 조사했을 때 연료특성인 화학구조와 연소특성인 세탄가의 변화 및 상관관계를 정립하기 위하여 시판 경유와 시판 경유에 초음파에너지를 조사한 경우에 대하여 핵자기 공명스펙트럼( $^1H-NMR$ ) 스펙트럼에 의한 화학구조 분석 및 세탄가 분석을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 핵자기 공명스펙트럼( $^1H-NMR$ ) 분석 결과, 시판 경유보다 초음파에너지를 조사한 연료의 Branch Index(BI), 방향족 비율 및 alpha methyl radical( $H_{\alpha}$ )는 전반적으로 감소하였다.

2) 탄소골격구조 및 수소타입에 의한 세탄가 계산 결과, 초음파에너지 조사시간 증가에 따라 세탄가가 증가하였다.

3) 수소타입에 의한 세탄가 예측식을 이용하는 것보다 탄소골격구조에 의한 세탄가 예측식을 이용하는 것이 타당하다.

4) 초음파조사 및 비조사 연료 모두, 세탄가는 Branch Index(BI)와 방향족 성분비율 및 alpha methyl radical( $H_{\alpha}$ )의 비율과 상반되는 경향을 보였다.

## References

- 1) B. Glavincevski, Ö. L. Gülder, L. Gardner, "Cetane Number Estimation of Diesel Fuels from Carbon Type Structural Composition," SAE 841341, 1984.
- 2) Ö. L. Gülder, B. Glavincevski, "Ignition Quality Determination of Diesel Fuels from Hydrogen

- Type Distribution of Hydrocarbons," Combustion and Flame, Vol.63, pp.231-238, 1986.
- 3) B. K. Bailey, J. A. Russell, W. W. Wimer, J. P. Buckingham, "Cetane Number Prediction from Proton-type Distribution and Relative Hydrogen Population," SAE 861521, 1986.
- 4) Ö. L. Gülder, B. Glavincevski, "Prediction of Cetane Number of Diesel Fuels from Carbon Type Structural Composition Determined by Proton NMR Spectroscopy," Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., Vol.25, No.2, pp.153-156, 1986.
- 5) Ö. L. Gülder, B. Glavincevski, R. Kassinger, "Ignition Quality Determination of Marine Diesel Fuels," SAE 872144, 1987.
- 6) KS M 2040, Petroleum products-Determination of the Ignition Quality of Diesel Fuels-Cetane Engine Method, 2000.
- 7) W. W. Pulkrebek, Engineering Fundamentals of the Internal Combustion Engine, Prentice Hall, pp. 149-150, 1997.
- 8) M. E. Myers, Jr., J. Stollsteimer, A. M. Wims, "Determination of Gasoline Octane Numbers from Chemical Composition," Anal. Chem., Vol.47, No.13, pp.2301-2304, 1975.
- 9) K. K. Kuo, Principles of Combustion, John Wiley & Sons, pp.42-45, 1986.
- 10) K. T. Kim, B. R. Lee, K. H. No, D. J. Chu, K. H. Park, S. K. Choi, S. E. Park, M. H. Hyun, Principles of Organic Chemistry, Jayu Academy, pp.110-116, 1998.
- 11) 大内日出夫, 大正明彦, 青山兵五郎, "ディーゼル燃料の平均分子構造の解析," 内燃機関 21卷 15號, pp.9-21, 1982.
- 12) M. J. Jeong, C. S. Cho, J. I. Ryu, "The Performance Improvement of the Diesel Engine by the Ultrasonic Vibrations," Journal of the Korean Society of Automotive Engineers, Vol.13, No.6, pp.65-71, 1991.