

첨가제에 따른 경유연료의 세탄가 유도세탄가 및 세탄지수 분석

임영관[†] · 김종렬 · 정충섭 · 임의순 · 김동길

한국석유관리원 연구센터
363-883 충북 청원군 오창면 양청리 653-1
(2010년 1월 11일 접수, 2010년 4월 12일 채택)

Determination of the Cetane Number, Derived Cetane Number and Cetane Index for Diesel Fuel by Additives

Young-Kwan Lim[†], Jong-Ryeol Kim, Choong-Sup Jung, Eui Soon Yim and DongKil Kim

Research Center, Korea Institute of Petroleum Management, Ochang-eup, Cheongwon-gun, Chungbuk 363-883, Korea
(Received 11 January 2010; accepted 12 April 2010)

요 약

압축착화엔진용 경유연료 세탄가는 연료의 착화성을 나타내는 연료의 주요 특성중의 하나이다. 기존 CFR 엔진을 이용한 세탄가 분석의 번거로움을 피하기 위해 세탄가를 세탄지수로 대체하여 사용하고 있으나, 현재 다양한 첨가제에 의한 세탄가와 세탄지수 값의 차이를 보이고 있다. 본 연구에서는 첨가제로서 바이오디젤, 등유유분, 세탄가향상제를 베이스경유에 일정 비율로 혼합한 뒤, 세탄가, 유도세탄가 및 세탄지수를 분석하였다. 연구결과, 첨가제에 의한 세탄가와 유도세탄가는 유사한 결과값을 보였지만 세탄지수는 바이오디젤과 세탄가향상제 첨가시 현저한 분석값 차이를 보였다.

Abstract – Cetane number of diesel fuel for compression ignition engine is one of main properties for fuel ignition quality. Recently the cetane index has been replaced the cetane number in order to resolve the disadvantage of CFR engine test, but these two value have slightly difference values due to addition of various additives. In this study, we analyzed the cetane number, derived cetane number and cetane index for diesel fuel which was blended with various ratios of biodiesel, kerosene and cetane improver as additives. As a result, Cetane number showed the similar value with derived cetane number, but cetane index showed quite different value with cetane number when biodiesel and cetane improver were used as additives.

Key words: Diesel, Cetane Number, DCN(derived cetane number), Cetane Index, Additives

1. 서 론

경유는 원유를 증류할 시 휘발유, 등유 다음으로 얻을 수 있는 비점이 200~370 °C 범위의 유분으로, 보일러연료, 전력용 보조연료, 기계 등의 세척용으로 일부 사용되나 80% 이상을 압축착화엔진인 경유차량, 철도, 건설기계 등에 사용되기 때문에 디젤엔진연료유로 불려진다[1]. 이러한 경유를 디젤엔진에 적용하기 위해, 엔진에 필요한 착화성과 적당한 점도 및 휘발성을 가져야 하며, 유해한 고형물질과 부식성분이 없어야 하는 등 다양한 요구가 필요하다. 특히 디젤엔진은 고압착화엔진이기 때문에 연료의 착화성이 중요하며, 착화성은 연료가 연소실에 분사되었을 시 발화되는데 걸리는 시간으로, 발화시간이 짧을수록 높은 착화성을 보이게 된다[2]. 이러한 착화성은 경유성분 중 정파라핀계(n-paraffin) 탄화수소가 가장 양호하며 올레핀

계(olefin), 나프텐계(naphthen), 이소파라핀계(iso-paraffin), 방향족(aromatics) 순서로 약화된다[3]. 높은 착화성을 지니는 경유는 연소시, 디젤노킹현상 감소, 저온에서의 시동성 증가, 분진(particulate matter, PM) 감소, 질소산화물(NOx) 배출감소와 함께 차량의 출력과 연비를 증가시킬 수 있다[4-6].

이러한 경유의 착화성을 측정하기 위해 1928~1929년에 미국 CFR(Cooperative Fuel Research) 위원회의 연구를 통해 세탄엔진(CFR)을 개발하였으며, 1931년에 경유연료의 착화성을 나타내는 세탄가를 측정할 수 있는 장비로 표준화가 되었다[7]. 현재까지 경유의 세탄가를 분석하기 위해선 전 세계적으로 CFR 엔진을 이용하고 있지만, CFR 엔진을 이용하여 연료의 세탄가를 측정하기 위해선 1시간 이상 안정화(warming-up)시키는 작업과 함께, 1 L 이상의 분석시료가 요구된다[8].

CFR 엔진을 이용해 세탄가를 측정하기 위해서는 많은 시간과 시료를 사용해야 하기 때문에 이러한 번거로움을 피하기 위해 연료의

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: yklim92001@yahoo.co.kr

물성(증류성상, 밀도)으로부터 도출된 세탄지수(cetane index)를 연료의 세탄가로 대체하여 사용하고 있다. 순수한 물질은 단일 끓는점을 보이지만 연료는 매우 복잡한 혼합물형태이기 때문에 증류성상을 측정함으로써 이들의 끓는점분포를 측정할 수 있으며, 이러한 끓는점분포와 밀도의 정보로부터 세탄지수를 도출시킬 수 있다. 하지만 세탄지수는 순수한 원료로부터 증류된 형태의 경유 비점범위의 유분에 적용가능하며, 세탄가향상제가 포함되거나 순수한 탄화수소, 오일셰일(oil shale), 알킬레이트(alkylate) 및 타르샌드(tar sand, oil sand) 등으로부터 기인된 합성연료는 일반적인 경유유분과 물성이 다르기 때문에 적용할 수 없다는 단점을 지니고 있다[9].

최근에 CFR 엔진과 세탄지수의 단점을 보완하기 위해 고온상태에서의 연료의 착화성을 측정하는 방법으로 유도세탄가(derived cetane number)를 분석하는데, 유도세탄가를 측정하는 방법으로 ASTM D 6890은 일반적인 디젤연료, 오일샌드로부터 생산된 연료, 바이오디젤이 포함된 연료, 세탄가향상제를 포함하는 연료 및 고농도 또는 저농도의 황분이 포함된 연료들을 측정할 수 있는 방법이다. 유도세탄가는 기존 CFR 엔진에 비해 짧은 분석시간, 적은 시료 및 높은 분석재현성을 보이기 때문에 최근 연료의 착화성을 분석하는데 많이 이용되어지고 있는 방법이다[10].

연료의 품질은 자동차산업의 발전과 함께 발전하고 있으며, 기존의 경유연료는 원유를 증류하여 세탄엔진의 연료로 사용될 수 있는 유분을 그대로 차량에 사용하였지만, 연료품질을 향상시키기 위해 유동성향상제, 윤활향상제, 소포제, 부식방지제, 청정분산제 등을 사용하고 있다. 또한 혹한기지역에서 경유차량의 유동성(시동성)을 향상시키기 위해 동절기용 경유제품은 하절기에 비해 등유유분 비율이 높은 제품이 제조, 유통되고 있다.

연료성능을 향상시킬 목적으로 사용되는 연료첨가제뿐만 아니라 신재생에너지 보급 및 활성화방안으로 2007년도부터 국내 자동차용 경유에는 바이오디젤이 일정비율 혼합되어져 유통되고 있으며, 현재(2010년)는 2.0 부피%의 바이오디젤이 자동차용 경유에 혼합, 2012년까지 3.0 부피%까지 높일 계획으로 알려져 있다[11,12]. 또한 특정 경유제품(고급경유)에는 세탄가를 향상시킬 목적으로 세탄가향상제를 일정비율 혼합하여 유통시키고 있으며, 석유 및 석유대체연료사업법(2009년)에서 기존 자동차용 경유의 세탄가(45 이상)를 상향조정(52 이상)함으로써 앞으로 경유제품에 세탄가향상제를 혼합할 것으로 전망되고 있다. 세탄가가 낮은 경유연료는 디젤노크, 혹한기의 열악한 시동성과 같은 문제점이 야기되기 때문에 세탄가향상제를 첨가하는 경우가 있으며, 세탄가향상제는 보통 과산화물(hydroperoxide)이나 질소산화물(alkyl nitrate) 형태가 많이 사용되고 있다[13,14].

현재 이러한 다양한 첨가제가 함유된 경유제품이 유통되면서, 실제적으로 세탄가와 이를 대체하는 세탄지수의 차이를 보이고 있지만, 이에 대한 연구가 보고된 바가 없다. 본 연구에서는 첨가제가 첨가된 경유에 대한 세탄가와 세탄지수의 차이를 분석하기 위해, 첨가제가 함유되어있지 않은 베이스경유에 첨가제로서 등유유분, 바이오디젤, 세탄가향상제를 일정비율로 혼합한 뒤, 세탄가, 유도세탄가 및 세탄지수를 측정하였다.

2. 실험

본 실험에 사용된 경유유분, 등유2호 유분은 국내 4개 정유사(현대오일뱅크, SK 에너지, S-OIL, GS칼텍스)로부터 첨가제가 함유된 화학공학 제48권 제3호 2010년 6월

어 있지 않은 석유유분을 사용하였다. 첨가제로서 사용된 바이오디젤은 대두유로부터 생산된 바이오디젤을 (주)M에너지로부터 제공받았으며, 세탄가향상제는 GS칼텍스로부터 공급받았다.

본 실험에 사용된 베이스경유는 각 정유사의 하절기용 베이스경유의 성상에 맞게 경유유분과 등유2호 유분을 혼합하여 제조하였으며, 베이스경유에 첨가제로서 등유2호 유분, 바이오디젤, 세탄가향상제를 일정 비율로 혼합하여, 이들의 세탄가, 유도세탄가 및 세탄지수를 측정하였다.

분석에 이용된 장비는 ASTM 방법을 적용할 수 있는 인증된 장비를 사용하였으며, 반복성과 재현성은 ASTM 방법에 명시된 범위안에 들어오도록 실험하였다.

2-1. 밀도, 증류성상 및 세탄지수 측정

연료의 일반적 특성을 분석하기 위해 밀도는 ASTM D 4052 방법에 의한 Anton Parr사의 DMA 5000을 이용하였다. 측정방식은 시료를 15 °C에서 진동식 U자관법을 이용하여 시료에 일정한 주파수 조건에서 진동주기의 변화를 측정함으로써 밀도로 환산 처리되는 방식을 통해 시료의 밀도를 측정하였다.

증류성상은 TANAKA사의 AD-6 Auto Distillation Tester를 이용하였으며, ASTM D 86방법에 준하여 측정하였다. 시료를 100 mL 취한 뒤, 4.5 mL/min의 속도로 가온시켜, 초기증류온도(IBP)를 측정 한 뒤, 증류량이 10 vol% 단위로 받은 다음 해당온도를 측정하였으며 97 vol%가 증류되었을 때 종말점 온도로 설정하였다. 기기 내에 기압계가 장착되어 측정값은 실제 측정값을 1기압에서 측정된 것으로 보정된 값을 보여준다.

세탄지수는 경유제품의 끓는점 분포 및 밀도로부터 KS M ISO 4264방법에 준해 세탄지수를 산출하였다.

$$CI(\text{cetane index}) = 45.2 + 0.0892T_{10N} + (0.131 + 0.901B)T_{50N} + (0.0523 - 0.42B)T_{90N} + 0.00049(T_{10N}^2 - T_{90N}^2) + 107B + 60B^2 \quad (1)$$

여기에서 $T_{10N} : T_{10} - 215$

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

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

$T_{10} : 10\text{부피\% 증류유출온도}(^{\circ}\text{C})$

$T_{50} : 50\text{부피\% 증류유출온도}(^{\circ}\text{C})$

$T_{90} : 90\text{부피\% 증류유출온도}(^{\circ}\text{C})$

$B = [\exp(-0.0035D_N)] - 1$

$D_N = D - 850$

여기에서 D: 15 °C에서의 밀도(kg/m³)

2-2. 세탄가 측정

경유시료의 세탄가는 Waukesha사의 CFR/F-5장비를 활용하였으며, ASTM D 613 방법에준하여 세탄가를 측정하였다. 측정된 세탄가의 정확성을 높이기 위해 시료분석 전 1시간 이상을 경유연료를 이용하여 안정화(warming-up)시켰으며, 표준시료로서 착화성이 좋은 세탄가 100인 n-세탄(n-cetane, C₁₆H₃₄)과 착화성이 낮은 세탄가 15인 헵타메틸노난[2,2,4,4,6,8,8-heptamethyl nonane, C₉H₁₃(CH₃)₇]의 혼합액을 표준용액으로 사용하였다.

$$\text{세탄가} = n\text{-세탄\%} + 0.15 \times \text{헵타메틸노난\%} \quad (2)$$

실제 시료의 세탄가를 측정하기 위해 실제시료의 세탄가가 두 종류(고세탄, 저세탄)의 표준시료의 세탄가 사이에 들어오도록 표준 시료를 제조하였다. CFR/F-5장비를 이용하여 표준시료를 분석한 값(handwheel reading)과 실제 분석시료의 값을 측정함으로써 아래와 같이 시료의 세탄가를 계산하였다.

$$CN_S = CN_{LRF} + \left(\frac{HW_S - HW_{LRF}}{HW_{HRF} - HW_{LRF}} \right) (CN_{HRF} - CN_{LRF}) \quad (3)$$

- 여기에서 CN_S = 분석시료의 세탄가
- CN_{LRF} = 저세탄 표준시료의 세탄가
- CN_{HRF} = 고세탄 표준시료의 세탄가
- HW_S = 분석시료의 핸드휠 측정값
- HW_{LRF} = 저세탄 표준시료의 핸드휠 측정값
- HW_{HRF} = 고세탄 표준시료의 핸드휠 측정값

2-3. 유도세탄가 측정

유도세탄가(Derived Cetane Number; DCN)는 SETA사의 IQT-LM을 이용하였으며, ASTM D 6890 방법에 준하여 유도세탄가를 측정하였다. 580 °C로 유지된 챔버에 일정량(0.0985 g/inj)의 연료를 분사한 뒤, 연료가 연소되는 시간을 측정하여 유추하는 방법으로, 연료를 15번 분사, 연소시킴으로 연료라인과 챔버내에 잔류하고 있는 불순물과 전시료를 제거시킴과 동시에 분석장비의 안정화를 시킨 뒤, 16번째부터 47번째(총 32번)까지 연료분사를 통해 측정된 유도세탄가의 평균을 구함으로 재현성과 반복성을 높였다. Fig. 1은 IQT(Ignition quality tester)를 이용해 연료의 유도세탄가를 측정하는 원리를 그래프를 통해 표현하였다. 연소챔버 내에 연료가 분사됨으로 인해 압력 변화가 일어나며, 연료의 발화로 인해 또다른 압력증가가 일어난다. 이 두 압력변화 시간, 즉 연소지연시간(Ignition delay time; ID)을 측정함으로써 식 (4)을 통해 유도세탄가가 계산된다. 본 식은 ASTM D 6890에 표현된 식으로, 세탄가가 다른 표준연료들을 실제 엔진과 IQT를 이용해 비교 실험함으로써 유도된 경험식이다.

$$DCN = 4.460 + \frac{186.6}{ID} \quad (4)$$

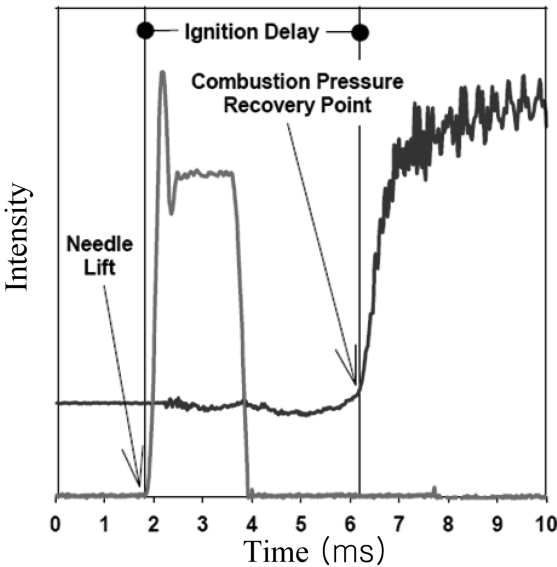


Fig. 1. Signals motion sensor and chamber dynamic pressure sensor during a single combustion cycle in IQT.

실제 분석시료를 측정하기 전에 IQT 연소실 온도를 조절함으로 표준시료인 헵탄(n-heptane)의 착화지연시간을 3.78±0.01 msec.가 되게 기기를 초기화시킨 후 실제 시료의 착화지연시간을 측정함으로써 유도세탄가를 얻을 수 있었다.

2-4. 가스크로마토그래피 분석

Gas Chromatography를 이용하여 첨가제가 첨가된 시료들의 패턴을 분석하였다. 사용된 기기는 Agilent사의 6890N System과 Methyl siloxane으로 코팅된 Agilent 19091Z-141(10 m×0.1 mm×0.1 μm film thickness) Capillary column을 사용하였다. 오븐온도는 초기 1 min간 80 °C, 최종 270 °C로 9 min 동안 분석하였으며, 검출기는 FID(flame ionization detector)를 사용하였고 350 °C에서 분석을 수행하였다. 시료의 주입량은 1.0 μL로 하였고 운반기체는 헬륨(He)을 사용하였다. 수소의 유속은 35 mL/min, 공기의 유속은 350 mL/min, 헬륨의 유속은 45 mL/min로 설정하였다. 사용된 표준물질은 isooctane(2,2,4-trimethylpentane)에 n-dodecane(1 vol%), n-hexadecane(1 vol%), n-octadecane(1 vol%)를 용해시킨 뒤, 머무름 시간(retention time)을 측정하였으며, n-dodecane은 2.9 min, n-hexadecane은 4.5 min, n-octadecane은 5.2 min의 머무름 시간에 분석되었다. 표준물질의 확인 후, 베이스경유와 첨가제 혼합시료를 주입하여, 각각의 성분 패턴을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 정유사별 베이스경유의 세탄가, 유도세탄가 및 세탄지수 분석

국내 정유사는 등유유분과 경유유분을 생산한 뒤, 하절기에는 경유유분에 등유유분을 15~30 부피%로 혼합, 동절기에는 시동성을 좋게 하기 위해 30~40 부피%로 혼합하여 유통시키고 있으며, 이는 정유사별 생산량과 판매량, 국제유가 등과 같은 상황에 따라 혼합비가 다소 조정될 수 있다. 본 연구에서 사용된 베이스 경유는 각 정유사의 하절기에 일반적으로 유통시키는 경유유분과 등유유분의 혼합비에 의거해 제조하였으며, 첨가제를 혼합하기 전 이들 베이스경유의 세탄가, 유도세탄가 및 세탄지수를 측정하였다. Fig. 2에 표현된 결과값과 같이 세탄가와 유도세탄가는 유사한 분석값을 보인 반면 세탄지수는 이들보다 약 2~4의 높은 값을 보이는 것으로 분석되었다.

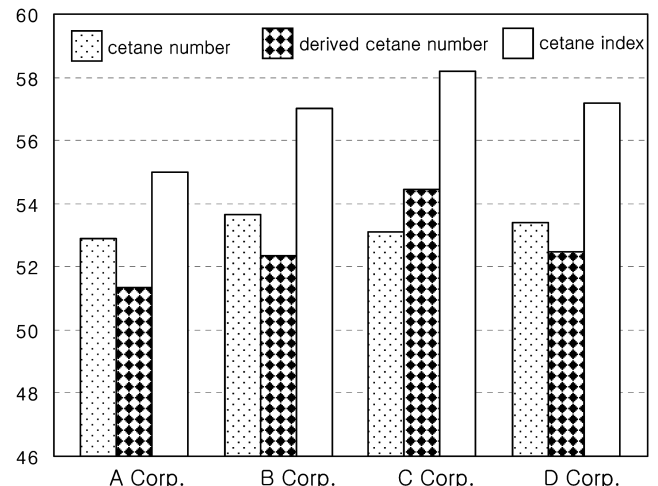


Fig. 2. Determination of cetane number for 4 refineries' base diesel.

Table 1. Analysis of density and distillation values

| Additive | Blending ratio | A Corp. | | | | B Corp. | | | |
|-----------------|----------------|---------|----------|----------|----------|---------|----------|----------|----------|
| | | d(g/mL) | T10 (°C) | T50 (°C) | T90 (°C) | d(g/mL) | T10 (°C) | T50 (°C) | T90 (°C) |
| Kerosene | 0% | 0.8242 | 177.9 | 269.4 | 343.1 | 0.8311 | 213.5 | 280.6 | 332.4 |
| | 5% | 0.8228 | 175.7 | 263.9 | 340.8 | 0.8296 | 208.7 | 277.4 | 331.3 |
| | 10% | 0.8213 | 172.1 | 256.8 | 337.8 | 0.8281 | 203.0 | 273.7 | 330.7 |
| | 15% | 0.8196 | 168.7 | 249.8 | 335.0 | 0.8264 | 197.3 | 270.3 | 330.2 |
| | 20% | 0.8186 | 170.2 | 247.1 | 334.8 | 0.8251 | 191.9 | 264.7 | 327.1 |
| | 25% | 0.8172 | 168.2 | 240.4 | 332.7 | 0.8238 | 187.3 | 260.5 | 326.8 |
| | 30% | 0.8160 | 167.9 | 236.8 | 330.0 | 0.8222 | 184.5 | 255.3 | 324.7 |
| BD | 1.5% | 0.8250 | 177.3 | 270.6 | 342.8 | 0.8319 | 213.5 | 281.3 | 331.4 |
| | 3% | 0.8260 | 179.9 | 276.2 | 344.9 | 0.8321 | 213.7 | 283.7 | 333.3 |
| | 5% | 0.8260 | 178.6 | 277.6 | 343.2 | 0.8329 | 215.8 | 286.6 | 333.7 |
| | 10% | 0.8264 | 180.6 | 282.8 | 341.1 | 0.8350 | 218.6 | 292.5 | 335.3 |
| | 20% | 0.8289 | 185.2 | 293.7 | 344.0 | 0.8370 | 223.0 | 297.5 | 336.8 |
| Cetane Improver | 300 ppm | 0.8298 | 187.5 | 285.0 | 347.5 | 0.8311 | 210.9 | 279.7 | 331.4 |
| | 400 ppm | 0.8296 | 186.5 | 284.7 | 347.9 | 0.8311 | 210.6 | 279.9 | 332.1 |
| | 500 ppm | 0.8297 | 186.7 | 284.6 | 347.6 | 0.8311 | 210.8 | 280.1 | 332.0 |
| | 600 ppm | 0.8298 | 188.4 | 285.3 | 347.5 | 0.8311 | 211.4 | 280.0 | 332.0 |
| | 700 ppm | 0.8299 | 187.5 | 284.8 | 348.7 | 0.8311 | 211.9 | 279.9 | 332.1 |
| | 800 ppm | 0.8298 | 185.3 | 283.8 | 347.1 | 0.8312 | 211.0 | 279.9 | 331.9 |
| Kerosene | 0% | 0.8223 | 196.2 | 273.5 | 336.4 | 0.8285 | 211.3 | 277.0 | 330.3 |
| | 5% | 0.8208 | 194.2 | 272.3 | 335.4 | 0.8269 | 207.2 | 273.4 | 327.6 |
| | 10% | 0.8186 | 188.2 | 267.3 | 333.8 | 0.8255 | 201.7 | 270.1 | 326.4 |
| | 15% | 0.8180 | 183.6 | 265.2 | 333.6 | 0.8237 | 195.9 | 265.2 | 324.8 |
| | 20% | 0.8158 | 178.4 | 259.8 | 331.8 | 0.8222 | 193.8 | 261.8 | 323.5 |
| | 25% | 0.8136 | 176.2 | 252.8 | 329.9 | 0.8205 | 186.4 | 256.2 | 321.5 |
| | 30% | 0.8109 | 172.2 | 244.5 | 327.2 | 0.8190 | 185.4 | 252.3 | 320.9 |
| BD | 1.5% | 0.8231 | 199.9 | 275.1 | 337.2 | 0.8290 | 208.3 | 277.3 | 329.7 |
| | 3% | 0.8232 | 198.5 | 276.0 | 337.4 | 0.8291 | 213.3 | 279.4 | 333.3 |
| | 5% | 0.8236 | 200.5 | 279.4 | 338.1 | 0.8296 | 212.4 | 281.4 | 332.1 |
| | 10% | 0.8244 | 201.3 | 281.4 | 338.3 | 0.8299 | 216.6 | 285.6 | 335.3 |
| | 20% | 0.8285 | 205.6 | 291.1 | 339.8 | 0.8329 | 218.6 | 293.6 | 337.4 |
| Cetane Improver | 300 ppm | 0.8245 | 200.2 | 275.3 | 336.4 | 0.8285 | 213.3 | 277.7 | 330.1 |
| | 400 ppm | 0.8246 | 201.1 | 275.4 | 336.7 | 0.8286 | 210.1 | 277.1 | 330.5 |
| | 500 ppm | 0.8243 | 202.2 | 276.3 | 337.2 | 0.8285 | 210.5 | 276.5 | 329.6 |
| | 600 ppm | 0.8247 | 201.3 | 276.2 | 337.2 | 0.8286 | 211.4 | 276.7 | 328.8 |
| | 700 ppm | 0.8245 | 200.4 | 275.7 | 336.8 | 0.8286 | 211.8 | 277.3 | 330.6 |
| | 800 ppm | 0.8244 | 200.7 | 275.6 | 336.8 | 0.8286 | 211.3 | 276.9 | 330.0 |

3-2. 첨가제 첨가시료의 밀도 및 증류성상 분석

첨가제 첨가시료의 세탄지수를 측정하기 위해 베이스경유에 등유 2호 유분, 바이오디젤, 세탄가향상제를 일정비율로 혼합한 뒤, 밀도와 증류성상을 측정하였다(Table 1). 베이스경유에 등유 2호 유분을 혼합한 후, 밀도와 증류성상을 측정한 결과, 혼합비율이 증가할수록 밀도가 감소하고 T10, T50, T90에 해당하는 온도가 낮아졌다. 이는 경유유분에 비해 짧은 탄화수소화합물로 구성된 등유유분의 낮은 밀도와 비점범위 때문이다. 베이스경유에 바이오디젤을 혼합하였을 경우, 혼합비율이 증가할수록 밀도와 증류성상(T10, T50, T90)이 증가하였는데 이는 바이오디젤을 구성하고 있는 지방산메틸에스테르의 밀도와 비점이 경유유분의 파라핀보다 높기 때문이다. 미량(300~800 ppm)의 세탄가향상제가 혼합되었을 경우, 시료의 밀도와 증류성상에는 큰 변화가 없는 것으로 측정되었다.

3-3. 등유 2호 유분 첨가에 따른 세탄가, 유도세탄가 및 세탄지수 분석

경유제품은 흑한기에 시동성이 떨어질 수 있으며, 이를 방지하기 위해 유동성향상제(WAPI, Wax-anti-settling flow improver)와 등유 유분을 첨가함으로써 시동성을 향상시키고 있다. 베이스경유에 등유 2호 유분을 0~30 부피%로 혼합시킨 후, 이들의 세탄가, 유도세탄가 및 세탄지수의 변화를 측정한 결과 등유 2호 유분 함량이 증가함에 따라 이들 분석값이 낮아짐을 확인할 수 있었다. 이는 등유유분이 경유유분보다 탄화수소의 길이가 짧아 착화성이 떨어지기 때문이다.

Fig. 3에서 보는 바와 같이, 경유유분에 비해 착화성이 낮은 등유 2호 유분의 혼합비율이 증가할수록, 세탄가, 유도세탄가, 세탄지수가 감소하는 것을 볼 수 있으며, 특히 세탄지수는 세탄가와 유도세탄가에 비해 높은 값이 분석됨을 알 수 있었다.

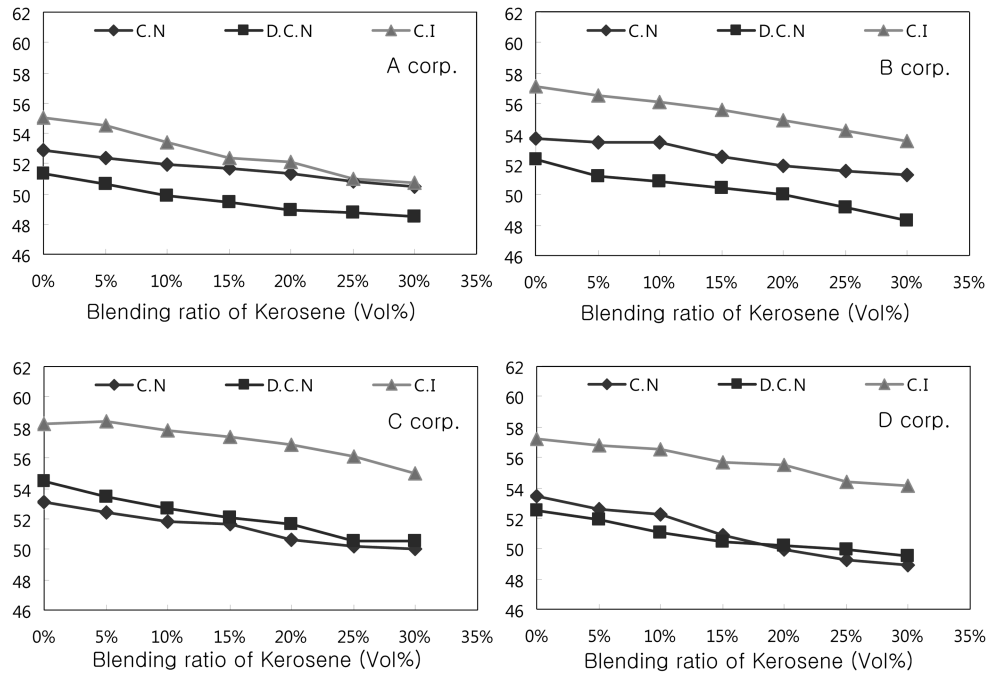


Fig. 3. Variation of cetane number, derived cetane number and cetane index by kerosene.

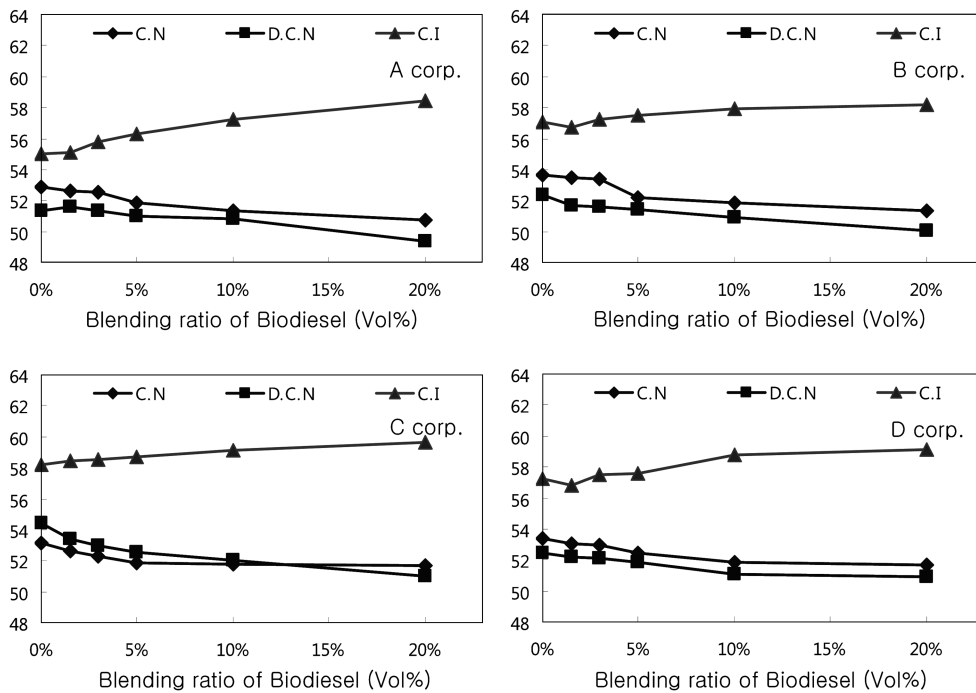


Fig. 4. Influence of cetane number, derived cetane number and cetane index on biodiesel mixed samples.

3-4. 바이오디젤 첨가에 따른 세탄가, 유도세탄가 및 세탄지수 분석

바이오디젤은 동식물 유지의 주성분인 트리글리세라이드(triglyceride)로부터 전이에스테르화(transesterification) 반응을 통해 지방산메틸에스테르(fatty acid methyl ester) 형태의 연료로 기존 석유디젤을 대체할 수 있는 바이오연료이다. 국내에서는 신재생에너지 보급 활성화를 위해 현재(2010년) 2.0 부피%의 바이오디젤을 석유디젤에 혼합하여 사용하고 있으며, 2012년까지 바이오디젤의 혼합비율을 매년 0.5 부피%씩 증가시킬 계획이다[12,13]. 본 연구에서는 바이

오디젤을 첨가하였을 경우, 경유시료의 세탄가 변화를 관찰하였다.

Fig. 4는 이들 시료의 분석결과를 보여주고 있으며, 바이오디젤의 함량이 높아질수록 세탄가와 유도세탄가는 감소한 반면, 세탄지수는 증가하는 결과를 얻었다. 이는 대두유로부터 생산된 바이오디젤의 착화성이 베이스경유에 비해 낮아, 혼합농도가 증가할수록 세탄가와 유도세탄가가 낮게 측정되었다. 하지만 바이오디젤은 지방산메틸에스테르의 형태로 끓는점이 베이스경유보다 높기 때문에 증류성상에서 T10, T50, T90이 높게 측정되었으며, 이로 인해 세탄가와 유도세탄가와 다르게 혼합비율이 높아짐에 따라 세탄지수가 높게 산출되었다.

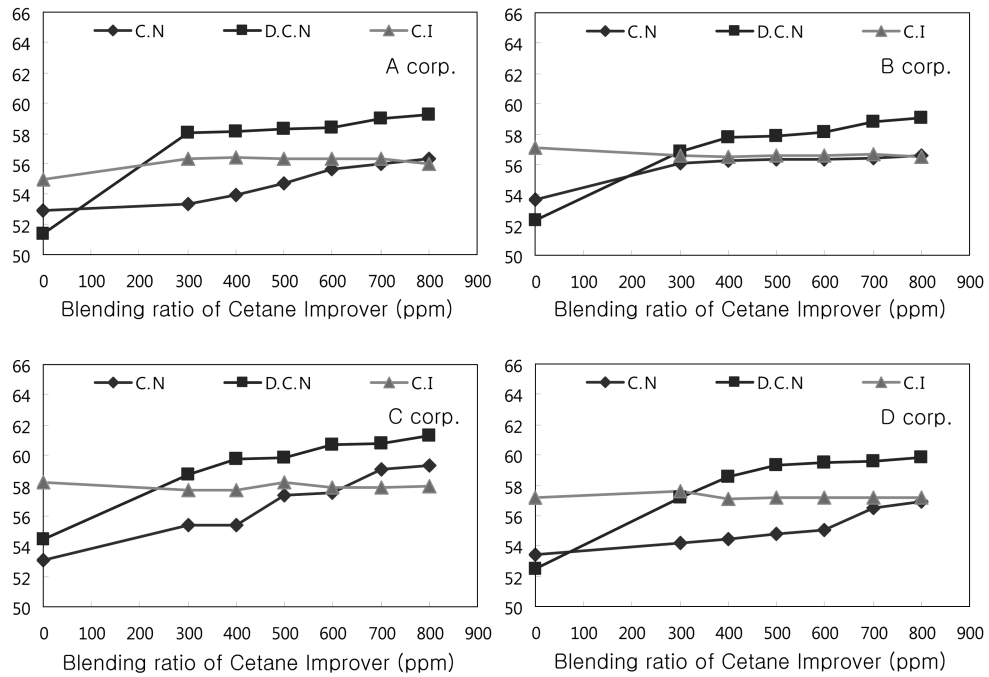


Fig. 5. Effect of Cetane improver on cetane number, derived cetane number and cetane index.

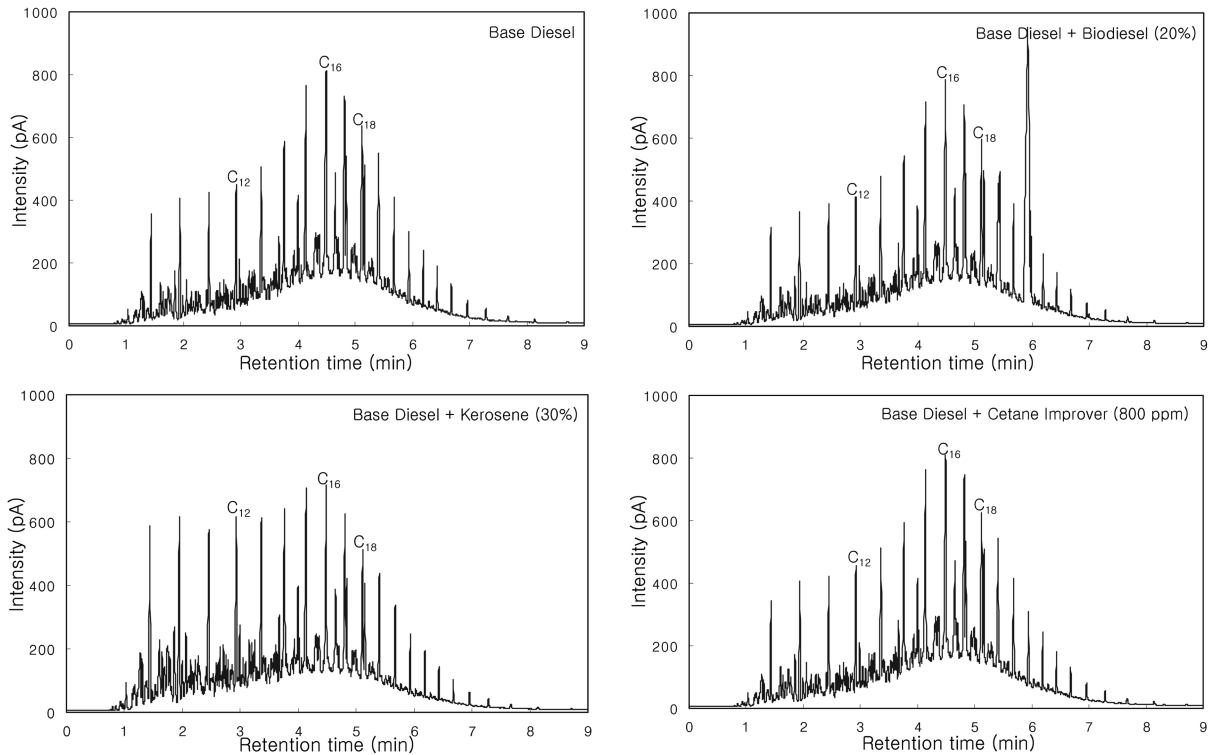


Fig. 6. Gas chromatograms of base diesel and blended diesel sample.

3-5. 세탄가향상제 첨가에 따른 세탄가, 유도세탄가 및 세탄지수 측정

현재 국내의 경유제품은 일반경유와 고성능경유가 유통되고 있으며, 고성능경유에는 세탄가 향상목적으로 일정비율의 세탄가향상제가 혼합되어 판매되어지고 있다. 본 연구에서는 베이스경유에 세탄가향상제를 일정비율(300~800 ppm)로 혼합한 뒤, 이들의 세탄가, 유

도세탄가 및 세탄지수를 측정하였다.

Fig. 5는 이들의 분석결과를 보여주고 있으며, 세탄가향상제의 혼합비율이 증가할수록 세탄가와 유도세탄가는 증가하는 반면 세탄지수는 크게 변화되지 않음이 관찰되었다. 이는 세탄가향상제가 미량 혼합되어도 세탄지수와 연관된 밀도와 증류성상값이 크게 변화되지 않기 때문이다.

3-6. 가스크로마토그래피를 이용한 첨가제 혼합시료 분석

가스크로마토그래피를 이용하여 베이스경유와 첨가제(등유2호 유분, 바이오디젤, 세탄가향상제)를 혼합한 시료의 패턴을 분석하였다. Fig. 6에서 보는 것과 같이 등유2호의 유분을 혼합하였을 경우, 짧은 탄화수산화합물의 증가로 인해 빠른 머무름시간(1~3 min)에서 석유 유분의 증가가 분석되었으며, 바이오디젤을 혼합시, 5.9 min에서 바이오디젤이 분석됨이 확인되었다. 하지만 미량(300~800 ppm)의 세탄가향상제 첨가시, 가스크로마토그래피 패턴의 변화는 찾기 힘들었다. 이와 같은 결과는 실제 세탄가, 유도세탄가 측정 시, 등유2호 유분이 혼합되었을 때 감소되는 현상, 세탄가향상제 첨가시 세탄지수에 영향을 미치지 못했던 이유와 상호 연관시킬 수 있다.

4. 결 론

본 연구는 첨가제에 따라 경유연료의 착화성을 나타내는 세탄가의 변화를 알아보기 위해 베이스경유에 등유유분, 바이오디젤, 세탄가향상제를 일정비율로 혼합하여 CFR엔진, IQT 및 증류성상 측정기를 이용하여 세탄가, 유도세탄가 및 세탄지수를 분석하였다.

정유사별 베이스경유에 등유2호 유분을 혼합한 후 세탄가, 유도세탄가 및 세탄지수를 분석한 결과 등유2호 유분의 혼합농도가 증가할수록 세탄가, 유도세탄가 및 세탄지수가 감소하는 경향을 보였으며, 세탄가와 유도세탄가는 유사한 값을 보이거나 세탄지수는 이들보다 높은 분석값을 보였다.

정유사별 베이스경유에 바이오디젤을 혼합한 후 세탄가, 유도세탄가 및 세탄지수를 분석한 결과, 바이오디젤의 혼합농도가 증가할수록 세탄가와 유도세탄가는 감소하는 경향을 보인 반면 세탄지수는 증가하는 경향을 보였다.

정유사별 베이스경유에 세탄가향상제를 혼합한 후 세탄가, 유도세탄가 및 세탄지수를 분석한 결과, 세탄가향상제의 혼합농도가 증가할수록 세탄가와 유도세탄가는 증가하는 경향을 보이지만, 세탄지수는 세탄가향상제에 큰 영향이 없었다.

본 연구를 통하여 세탄가와 유도세탄가는 비슷한 경향을 보이지만 첨가제의 종류에 따라 세탄지수는 상이한 경향을 보임을 알 수 있었다. 따라서 현재 경유제품에 다양한 첨가제를 혼합하여 유통시키고 있는 상황을 고려해 적절한 세탄가 측정법에 대한 검토 및 연구가 필요하다고 판단된다.

참고문헌

1. Kang, I. J. and Jeong, C. S., "Correlation Between Domestic Diesel Fuel Properties and Cetane Number," *HWAHAK KONG-HAK*, **38**(3), 348-354(2000).
2. Tilton, J. A., Smith, W. M. and Hockberger, W. G., "Production of High Cetane Number Diesel Fuels by Hydrogenation," *Ind. Eng. Chem.*, **40**(7), 1269-1273(1948).
3. Ghosh, P. and Jaffe, S. B., "Detailed Composition-Based Model for Predicting the Cetane Number of Diesel Fuels," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 346-351(2006).
4. Ghosh, P., "Predicting the Effect of Cetane Improvers on Diesel Fuels," *Energy. Fuels*, **22**(2), 1073-1079(2008).
5. Suppes, G. J., Rui, Y., Rome, A. C. and Chen, Z., "Cetane-Improver Analysis and Impact of Activation Energy on the Relative Performance of 2-Ethylhexyl Nitrate and Tetraethylene Glycol Dinitrate," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 4397-4404(1997).
6. Deng, Y., Zhu, M., Xiang, D. and Cheng, X., "An Analysis for Effect of Cetane Number on Exhaust Emissions from Engine with the Neural Network," *Fuel*, **81**, 1963-1970(2002).
7. <http://www.waukshaengine.com/>.
8. ASTM D613-08, "Standard Test Method for Cetane Number of Diesel Fuel Oil".
9. M ISO 4264 : 2003, "Petroleum Products-Calculation of Cetane Index of Middle-Distillate Fuels by the Four-Variable Equation".
10. ASTM D6890-08, "Standard Test Method for Determination of Ignition Delay and Derived Cetane Number(DCN) of Diesel Fuel Oils by Combustion in a Constant Volume Chamber".
11. Kim, S. S., Kim, K. H., Shin, S. C. and Yim, E. S., "Current Status of Policy and Market for Biodiesel in Korea," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **18**(5), 401-406(2007).
12. Lim, Y. K., Shin, S. C., Yim, E. S. and Song, H. O., "The Effective Product Method of Biodiesel," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **19**(2), 137-144(2008).
13. Suppes, G. J. and Dasari, M. A., "Synthesis and Evaluation of Alkyl Nitrates from Triglycerides as Cetane Improvers," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 5042-5053(2003).
14. Hashimoto, K., Ikeda, M., Arai, M. and Tamura, M., "Cetane Number Improvement of Diesel Fuel by Autoxidation," *Energy. Fuels*, **10**(6), 1147-1149(1996).