

## $^{13}\text{C}$ -NMR에 의해 결정된 탄소 유형별 구조적 조성으로부터 디젤 연료의 세탄가의 예측에 관한 연구

최 주 환\* · 전 용 진\*\* · 최 웅 수 · 최 영 상\* · 권 오 관

한국과학기술연구원 Tribology 연구실

\*고려대학교 이과대학 화학과

\*\*고려대학교 공과대학 화학공학과

(1993년 4월 12일 접수, 1993년 7월 2일 채택)

### A Study on the Prediction of the Cetane Number of Diesel Fuels from the Carbon Types Structural Compositions by $^{13}\text{C}$ -Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy

Ju-Hwan Choi\*, Yong-Jin Chun\*\*, Ung-Su Choi, Young-Sang Choi\*, and Oh-Kwan Kwon

Tribology Lab. KIST, Seoul 136-791, Korea

\*Dept. of Chem., Korea Univ., Seoul 136-701, Korea

\*\*Dept. of Chem., Eng., Korea Univ., Seoul 136-701, Korea

(Received April 12, 1993, Accepted July 2, 1993)

**요 약 :** 세탄가는 디젤 연료의 점화 특성, 특히 점화 지연의 측정인 동시에 동력학적 현상의 엔진측정값이다. 이러한 동력학적인 행동인 연료의 점화특성과 그 분자구조 즉 탄소 유형별 구조적 조성 사이에는 관련이 있다. 분자구조를 세부적으로 평가하고 세탄가를 예측하는 데는 Group Additivity Rule이 사용된다. 본 연구에서는 표준 세탄 평가 엔진으로 세탄가들이 측정된 디젤 연료들에 대하여 분자구조 측정방법 중 하나인  $^{13}\text{C}$ -NMR 분광법과 Group Additivity Rule을 사용하여 세탄가를 연료의 탄소 유형별 구조적 조성과 관련시켜 예측하고 세탄가에 대한 이들 분자구조의 영향에 관하여 고찰하였다.

**Abstract:** The cetane number is a measure of ignition quality, specifically ignition delay, of diesel fuel. It is an engine measure of kinetic phenomena. The ignition quality such as kinetic behavior does correlate with the molecular structure, the carbon type structural composition. In fact, we use the group additivity rule to dissect the molecular structures and predict cetane number. In this study, the use of  $^{13}\text{C}$ -Nuclear Magnetic Resonance spectroscopic measuring the molecular structure and group additivity rule at different diesel fuels, whose cetane numbers were determined on a number of standard cetane rating engines is proposed to predict cetane numbers that relate the carbon type structural composition. The effect of the molecular structures on the cetane numbers has been studied.

#### 1. 서 론

세탄가는 디젤 연료에 대한 규격이다. 오늘날 디젤 연료의 점화 특성의 측정값인 세탄가는 어떤 단

일 실린더의 표준 디젤 엔진의 특정조건들 아래에서의 분무상태 형성, 가열, 증기화, 혼합 그리고 화학적인 유도시간들의 전체효과들을 총괄적으로 표현하는 양이다. 세탄가와 그의 중요성에 대해서는 Indrictz

(1985)[1]의 논문에 구체적으로 기술되어 있다.

“점화특성”이란 연료가 엔진에 사용되어졌을 때 점화온도와 점화 지연 특성과의 관계를 포괄적으로 나타내는데 일반적으로 사용된다. 시동능력과 엔진 거칠기가 연료의 점화 지연 특성에 의해서 어느 정도 조절되어진다. 분사연료의 점화는 연료나 연료-산화제 계의 단일성질에 의해 결정된 동력학적 현상일 뿐 아니라 계의 수력학적 그리고 열역학적 조건들에 의해 결정된, 그리고 연료의 화학구조적 조성에 의해 결정된 현상이다.

“Group Additivity Rule”[2]은 많은 분자들의 성질들을 예측하는데 성공적으로 사용되어왔다. 예를 들면 생성열, 몰열용량, 엔트로피, 굴절률, 자외선과 적외선 흡수 스펙트라 그리고 자기적 자화율 등을 잘 설명하고 있다. 역사적으로 Group Additivity 원리는 분자에서 각 구조적인 군들에 할당된 값들로부터 개개 분자들의 성질들을 예측하는 것이다.

세탄가는 탄소 구조적 군에 대한 Group Additivity 개념을 따른다. 순수한 단일 화합물들의 열역학적 성질과 동력학적 성질 그리고 분광학적 성질들을 잘 설명해 주고 있는 이 기술을 복잡한 탄화수소 혼합물에 확장 적용시키기 위해 각 탄소 유형별 군 범주에 있는 탄소원자들의 분율이 필요하다. 복잡한 탄화수소 혼합물의 모든 구성성분들을 분리 정제한 후 이것을 확인하는 분리, 분석 작업을 피하기 위하여  $^{13}\text{C}$ -NMR 분광법은 탄소 유형별 군들을 분류하고 측정하는데 사용될 수 있다. 비록  $^1\text{H}$ -NMR이  $^{13}\text{C}$ -NMR에 비해서 가동상 이점을 가지고 있다 하더라도  $^{13}\text{C}$ -NMR은 탄소 골격구조에 대한 직접적인 정보를 제공하기 때문에 많이 사용되고 있다. 만약 분자가 수소 원자를 갖고 있지 않다면 예를 들면, 4차 탄소원자 혹은 치환된 방향족 고리의 탄소원자 이와 같은 탄소 군들은  $^1\text{H}$ -NMR로서는 검출되지 않지만  $^{13}\text{C}$ -NMR은 여러 가지 물리적인 성질들과 동력학적인 성질들을 예측하기 위해 복잡한 탄화수소 혼합물에서의 화학적 구조들을 밝히기 위한 매우 유용한 방법이다[3, 8].

현재 디젤 연료들의 점화 특성의 평가를 위한 표준방법인 ASTM D-613은 시험방법의 재현성과 정밀도, 측정시간 등이 매우 낮고 많이 요구되며 이 방법에 의해 결정된 점화 특성은 디젤 엔진용 연료 특히 몇 가지 대체연료들에 대한 점화 지연현상을 충분히 측정하지 못한다고 알려져 있기 때문에 비판받고

있다. 이들 난점들에 덧붙여서 이 표준방법에 의한 점화 특성 평가에 따른 높은 가동경비와 오랜 가동시간 등은 비엔진 시험방법과 연료들의 쉽게 측정 가능한 물리적 성질들로서 점화 특성을 평가하기 위한 연구가 이루어져 왔다.

이에 따라 진행된 그간의 연구로는 Myers(1975)[4], Drugarin and Andru(1979)[5], Ohuchi(1982)[6], Glavincevski(1984)[7] 등은 NMR 실험결과와 옥탄가나 세탄가를 관련시켰으며 특히 최근의 Glavincevski(1986)[8]의  $^1\text{H}$ -NMR분광법에 의한 디젤 연료의 세탄가의 예측에 관한 연구 그리고 D. Indritz(1987)[9]의  $^{13}\text{C}$ -NMR분광법에 의한 탄화수소 화합물의 세탄가의 예측에 관한 연구는 개량 발전된 방법들로 평가되고 있다.

본 연구에서는 혼합물의 세밀한 분리, 분석 작업을 하지 않고서 물리적 성질과 기계적 성질에 영향을 미치는 혼합물 내의 분자구조를 정량적으로 측정하고 순수 단일 화합물로부터 복잡한 탄화수소 혼합물인 디젤 연료에 대하여 이 예측방법을 확장 적용하는데  $^{13}\text{C}$ -NMR을 사용하여 그동안 열역학적인 성질들을 예측하기 위해 사용되었던 Group Additivity 개념을 동력학적인 성질인 세탄가를 예측하는데 확장시킨 후, 이들 결과와 기존 엔진 시험방법에 의해 결정된 값들과 비교하였으며 이들 세탄가에 대한 분자구조적 영향에 대하여 고찰해 보았다.

## 2. 실험

### 2.1. 기기 및 재료

본 실험에서는 Bruker AM 200 FT-NMR을 사용하였으며 물리적 성상들의 측정과 엔진시험 등에 사용된 기기는 ASTM 표준 시험방법에 준하여 사용하였다[10]. 시료인 디젤 연료들은 국내에서 생산되고 있는 고유황 및 저유황 디젤 연료를 별도 정제 없이 사용하였으며  $^{13}\text{C}$ -NMR 실험의 용매로서 사용한  $\text{CDCl}_3$ 는 Aldrich 99.9% NMR용을 그리고 이완제인  $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$ 는 역시 Aldrich G. R.급을 사용하였다.

### 2.2. 실험방법

$^{13}\text{C}$ -NMR스펙트라는 Bruker 200 MHz FT-NMR 분광계에서 얻어졌으며, 실험조건은 Table 1과 같다. 시료들은  $\text{CDCl}_3$ 로 50 vol. % 용액을 만들어서 이완제로서  $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$ 를 25~30mg/ml 첨가하여 제조하

Table 1. <sup>13</sup>C-NMR Operation Conditions

AU PROG	INVGATE AU
SF	50.323
O1	605
SI	16K
TD	16K
SW	12500
RG	160
NS	256
TE	297
FW	15700
CX	30

였다. Gated Decoupling Program이 Nuclear Overhauser Effect (NOE)를 제거하기 위하여 사용되었으며, 1초의 pulse delay time이 정량적 스펙트라를 얻기 위해 사용되었다[11]. 각 시료들의 <sup>13</sup>C-NMR스펙트라에서 세탄가 예측에 중요한 주된 특징적인 피크들은 적분하여 그 값을 정량적 계산에 이용하였다. 기준 시료로서는 세탄가가 100인 n-hexadecane(n-cetane)을 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

본 연구에 사용한 디젤 연료들의 물성 및 엔진시험에 의해 결정된 세탄가는 Table 2에 나타내었다. 이들의 <sup>13</sup>C-NMR스펙트라들은 많은 공통점을 갖는 유사한 것이었으며, 그중 디젤 연료의 전형적인 <sup>13</sup>C-NMR스펙트라를 Fig. 1에 나타내었으며 여기서 세탄가 예측에 영향을 주는 주된 피크들을 중심으로 구조적인 해석을 하면 다음과 같다.

- (1) 알킬기의 긴사슬에 있는 메틸기의 탄소원자
- (2) 알킬기의 긴사슬에 있는 메틸기에 결합된 α-메틸렌의 탄소원자
- (3) 알킬기의 긴사슬에 있는 메틸기에 결합된 β-메틸렌의 탄소원자
- (4) 알킬기의 긴사슬에 있는 메틸기에 결합된 γ-메틸렌의 탄소원자나 또다른 먼거리의 메틸렌의 탄소원자
- (5) 방향족 고리에 결합된 메틸기의 탄소원자
- (6) 나프텐 고리나 가지화되는 점에서의 메틸기의 탄소원자

디젤 연료를 포함한 탄화수소 화합물들의 <sup>13</sup>C-NMR Spectra의 chemical shift region에 대한 구체

Table 2. Physical Properties of Diesel Fuels

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Sp. Gr. 15/4°C	0.82	0.83	0.83	0.82	0.83	0.85	0.83	0.83	0.84	0.83
API	40.12	37.15	37.96	39.99	37.84	34.59	38.12	37.17	36.02	38.37
Flash Point (°C)	53	67	66	62	69	81	70	58	59	73
Visco. cSt 37.8°C	2.606	2.76	2.828	2.434	2.862	3.961	2.686	3.815	3.711	3.427
Pour Point (°C)	-15.0	-12.5	-10.0	-7.5	-10.0	-10.0	-10.0	-5.0	-5.0	-5.0
Sulfur (wt.%)	0.34	0.28	0.81	0.32	0.84	0.31	0.67	0.3	0.8	0.28
Cetane Number	60	53	56	54	56	53	54	59	57	62
Cetane Coeff.	59.75	52.53	55.84	54.05	55.87	53.22	53.95	58.50	57.16	61.79

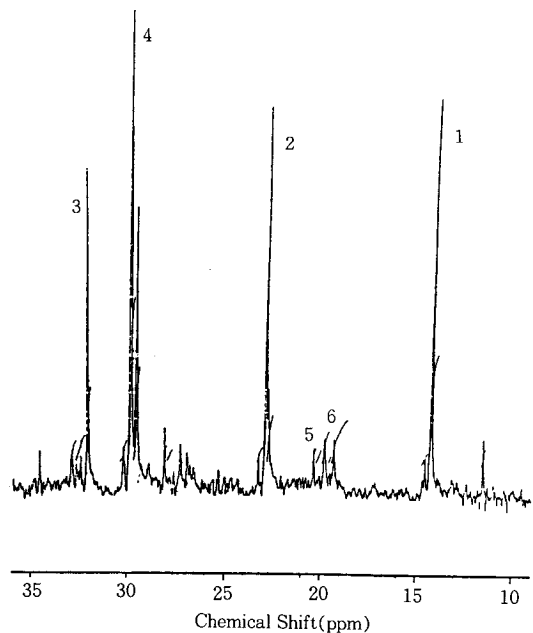


Fig. 1. Structural interpretation of <sup>13</sup>C-NMR spectra of diesel fuel.

적인 설명은 Table 3과 같다.

<sup>13</sup>C-NMR은 일반적으로 정성적 화학구조 분석에 많이 사용되어오고 있어서 화학구조의 정량적 분석에

**Table 3.** Range of  $^{13}\text{C}$ -NMR Chemical Shift Assigned to Various Bonding Type Carbon on  $^{13}\text{C}$ -NMR Spectra of Hydrocarbons

Shift Range (ppm from TMS)	Assignment
150.0-170.0	Aromatic carbon atoms substituted by -OH, ether, -CO, C atoms in carbonyls, and substituted C-2 carbon in pyridine, etc
137.0-150.0	$C_{ar, alk}$ alkyl-substituted(methyl group excluded) aromatic carbons.
132.0-137.0	$C_{ar, n}$ carbons at the junction of an aromatic and a naphthenic ring.
129.0-137.0	$C_{ar, CH_3}$ methyl-substituted aromatic carbons.
128.5-136.0	$C_{ar, ar}$ carbons at the junction of two aromatic rings.
123.5-126.0	$C_{ar, ar, ar}$ carbons at the junction of threxe aromatic rings.
118.0-130.5	$C_{ar, H}$ aromatic protonated carbons.
9.0- 60.0	Paraffinic, including cycloparaffinic and carbons of methyl and alkyl substitution on aromatic rings.
11.4	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$
14.1	Terminal methyl carbon $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-}$ ( $n \geq 3$ )
22.7	First methylene carbon in long alkyl groups $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-}$ ( $n \geq 2$ )
19.5	Internal methyl carbon $\text{-CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{-}$   $\text{CH}_3$
29.7	Third or further methylene carbon in long alkyl groups $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-}$
32.0	Second methylene carbon in long alkyl groups $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-}$ ( $n \geq 2$ )
37.2-37.5	$\alpha\text{-C}(n=0)$ , $\text{CH}(n \geq 2)$
34	$\alpha\text{-C}(n \geq 1)$
30.1	$\gamma\text{-C}$
27	$\beta\text{-C}$

**Table 4.** Cetane Number Group Additivity Values for Normal and Branched Paraffins and Singly Substituted Alkylbenzenes

Peak No.	Cetane No.	Group Description
1	10	Methyl $\text{CH}_3$
2	22	$\alpha$ -Methylene $\text{CH}_2$ to One or Two $\text{CH}_3$ , $\text{CH}$ , or $\text{C}$
3	87	$\beta$ -Methylene $\text{CH}_2$ to One or Two $\text{CH}_3$ , $\text{CH}$ , or $\text{C}$
4	135	$\gamma$ -Methylene $\text{CH}_2$ or Farther from One or Two, $\text{CH}_3$ , $\text{CH}$ , or $\text{C}$
6	84	Methyne $\text{CH}$
5	-20	Quaternary $\text{C}$
	0	Phenyl $\text{C}$ or $\text{CH}$

대한 연구는 혼하지 않다.

$^{13}\text{C}$ -NMR의 커다란 장점들 중 한 가지는 다른 탄화수소 혼합물에 대해서 즉 피이크들의 위치인 화학적 이동은 일정하지만, 상대적인 면적들은 탄소원자 군들의 상대적 존재비 변화를 반영하는 것으로 동력학적 계산에 이들의 값을 정량적으로 사용할 수 있다는 것이다.

Table 4에는 선형과 가지화된 파라핀 그리고 알킬벤젠들에 대해 최근 Indritz 등[9]에 의해 연구된 세탄가에 대한 각 탄소유형별 군들의 Group Additivity값들을 나타내었다. 본 연구에서는 복잡한 탄화수소 혼합물들인 디젤 연료의 화학구조들에 이 해당 Group Additivity값들을 그대로 적용하여 세탄가를 계산 하였다.

$^{13}\text{C}$ -NMR 스펙트라에서의 주된 피이크의 상대적인 면적비와 위의 Table 4에서 나타난 탄소유형별 군들에 할당된 세탄가의 Group Additivity값들로부터 디젤 연료의 세탄가를 예측하기 위해 계산에 사용한 식[9]은 아래와 같다. 만약 페닐기에 있는 각 탄소원자들에 대한 세탄가 Group Additivity값들이 P라면

$$\text{예측되는 세탄가} = \{6 \times P + A \times 10 + B \times 22 + C \times 87 + D \times 137 + E \times (-20) + F \times 84\} / (6 + A + B + C + D + E + F)$$

여기에서 A, B, C, D, E, F값은 탄소 유형별 군들의 상대적인 면적비 값들이다.

본 연구에 사용한 디젤 연료들에 대한  $^{13}\text{C}$ -NMR 실험 후 세탄가 Group Additivity값에서 계산한 결과 나온 세탄가 예측값과 표준 엔진시험방법에 의한 측정값들을 비교하여 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2로부

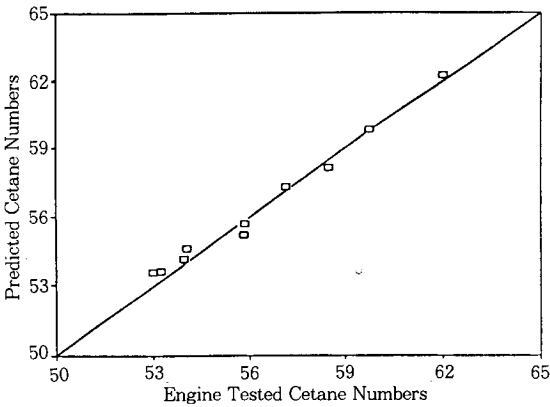


Fig. 2. Predicted cetane numbers vs. values obtained by engine test.

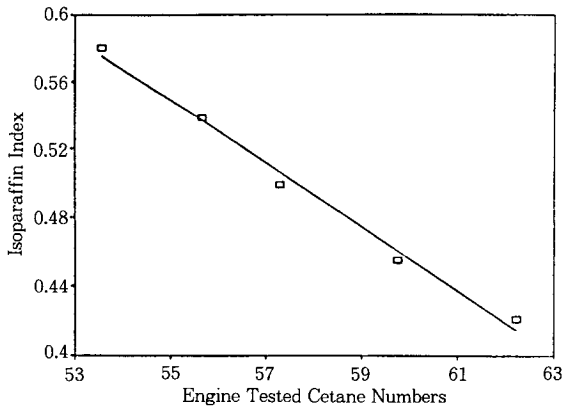


Fig. 3. Isoparaffin index vs. measured cetane numbers.

터 <sup>13</sup>C-NMR 실험에 의한 세탄가 예측값은 표준 엔진 시험방법에 의해 구해진 측정값과 좋은 일치율을 보였다. 이 사실은 세탄가와 같은 동력학적 성질은 분자 구조적 탄소 유형별 조성과의 깊은 관련이 있다고 한 앞서의 연구 결과들을 잘 뒷받침 해주고 있다.

세탄가에 대한 분자구조적 조성의 영향에 대해서 Glavincevski 등[8]에 의한 <sup>1</sup>H-NMR 실험 결과 이소알칸류는 사슬의 가지화 정도에 의존하여 점화특성, 즉 세탄가를 감소시키는 것으로 나타났다. 그러나 이 결과의 적용에는 사슬에 있는 탄소원자수에 따라 제약이 있다고 하였다.

본 연구에서의 디젤 연료와 같은 복잡한 탄화수소 혼합물의 <sup>13</sup>C-NMR 실험결과 사슬의 가지화의 정

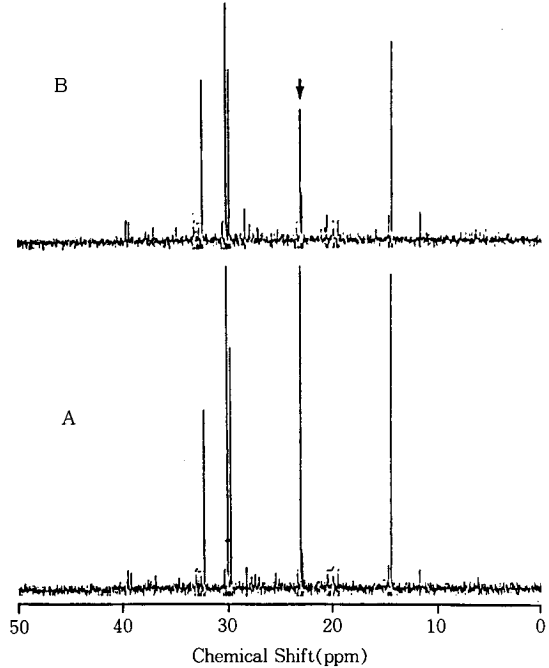


Fig. 4. <sup>13</sup>C-NMR spectra of (A) feed base high sulfur diesel fuel and (B) desulfurized low sulfur diesel fuel.

Table 5. The Relation between the Measured Cetane Numbers and the Isoparaffin Index of Diesel Fuels

Sample No.	Measured CN	Isoparaffin Index
2*	53	0.58
5**	56	0.538

\* Desulfurized Low Sulfur Diesel Fuel

\*\* Feed Base High Sulfur Diesel Fuel

도를 나타내는 Isoparaffin Index 값을 구하여 세탄가에 대하여 도시한 것을 Fig. 3에 나타내었다. 10가지의 시료중 5가지만이 세탄가에 대하여 반비례하였다. Glavincevski 등[7]의 실험결과와 잘 일치하였다. 그러나 나머지 5가지는 이 결과와 일치하지 않았다. 이것은 순수한 단일 화합물의 탄소사슬에서 탄소원자가 6개 이상일 경우 적용이 되지 않는다는 제약을 상기시킬 때, 디젤 연료속에 포함된 이소알칸류들의 조성비율에서 탄소원자 수의 분포비에 따라 탄소원자가 6개 이상인 이소알칸류가 지배적으로 존재한 결과 나타난 현상으로 판단된다.

촉매를 이용한 탈황공정에 의해서 생산된 저유황

디젤 연료와 그 feed base인 고유황 디젤 연료의 엔진 측정 세탄가와 Isoparaffin Index값을 Table. 5에 나타내었다. 여기에서 고유황 디젤 연료는 Isoparaffin Index값이 저유황인 경우보다 작고, 높은 세탄가를 나타내고 있다. 이것은 탈황공정 전후의 디젤 연료의  $^{13}\text{C}$ -NMR 스펙트라를 비교하여 나타낸 Fig. 4에서 보는 바와 같이 탈황 후 디젤 연료의  $^{13}\text{C}$ -NMR 스펙트라에서 22ppm 근처에서의 피크가 탈황전의 디젤 연료의 그것보다 상대적으로 현격한 감소를 나타내고 있다. 이 사실은 촉매 탈황시 촉매에 의해 탄소사슬에서  $\alpha$ -메틸렌 군이 많이 떨어져 나온 결과이며 이로부터 Isoparaffin Index는 오히려 증가하여 세탄가의 감소를 나타낸 것이다.

#### 4. 결 론

파라핀이나 알킬벤젠 등과 같은 순수한 단일 화합물에 대하여  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra와 Group Additivity Rule을 사용 동력학적 성질의 예측 기술을 디젤 연료와 같은 복잡한 탄화수소 혼합물에 확장 적용한 결과 동력학적 측정값들과 잘 일치하였으며, 디젤 연료들에 대하여  $^{13}\text{C}$ -NMR에 의한 탄소 유형별 구조적 조성에 관한 직접적인 정보로부터의 세탄가 예측값은 표준 엔진 시험방법에 의한 측정값과 좋은 일치를 보였다.

그리고 세탄가에 미치는 분자구조적인 영향에 관해서는, 세탄가는 사슬 가지화 정도를 나타내는 Iso-

paraffin Index에 영향을 받으며 이 값이 클수록 감소하는 경향을 보였다.

#### 참고 문헌

1. D. Indritz, *Prep.- Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem.*, **30**, 282 (1985).
2. S. W. Benson and J. H. Buss, *J. Chem. Phys.*, **29**, 546 (1958).
3. D. J. Cookson, J. L. Latten, I. M. Shaw, and B. E. Smith, *Fuel*, **64**, 509 (1985).
4. M. E. Myers, J. Stollsteimer, and A. M. Wims, *Anal. Chem.*, **47**, 2301 (1975).
5. C. Drugarin and D. Andru, *An. Univ. Timisoara, Stiinta Fiz.- Chim.*, **17**, 65 (1979).
6. H. Ohuchi, A. Ohi and H. Aoyama, *J. Jpn. Pet. Inst.*, **25**, 205 (1982).
7. B. Glavincevski, SAE Paper No. 841341 (1984).
8. O. L. Gulder and B. Glavincevski, *I. E. C. Prod. Res. Dev.*, **25**, 153 (1986).
9. T. H. DeFries, R. V. Kastrup, and D. Indritz, *I. E. C. Prod. Res. Dev.*, **26**, 188 (1987).
10. ASTM Test Method D 613, ASTM Standard, Pt. 47 (1979).
11. M. Bouquet and A. Bailleul, *Fuel*, **65**, 1240 (1986).