

^{13}C -NMR에 의해 결정된 탄소 유형별 구조적 조성으로부터 가솔린 옥탄가의 예측에 관한 연구

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

한국과학기술연구원 Tribology 연구실

*고려대학교 이과대학 화학과

**고려대학교 공과대학 화학공학과

(1993년 5월 31일 접수, 1993년 8월 6일 채택)

A Study on the Prediction of the Octane Number of Gasolines from the Carbon Type Structural Compositions by ^{13}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 Chemistry, Korea Univ., Seoul 136-701, Korea

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

(Received May 31, 1993, Accepted August 6, 1993)

요 약 : 리서취법과 모터법(RON과 MON)에 의한 가솔린 옥탄가는 가솔린의 연료로서의 성능에 관한 품질의 동력학적 측정값이다. 가솔린 옥탄가(RON과 MON)를 측정하기 위한 방법으로는 ASTM 표준엔진 시험방법(RON: ASTM D-2699, MON: ASTM D-2700)이 사용되고 있다. 그러나 이 방법은 재현성, 반복성 등이 매우 낮아서 오래 전부터 비판되어지고 있다. 또한 이 방법에 의한 측정시 그에 따른 비용 및 가동시간 등으로 인하여 비엔진 측정방법(기체 크로마토그래피법, 핵자기공명 분광법 등)에 대한 연구가 진행되어왔다. 본 연구에서는 ^{13}C -NMR 분광법을 이용하여 가솔린의 탄소 유형별 구조적 조성을 결정한 후 높은 정확도로 옥탄가(RON과 MON)를 예측하였다. 그리고 옥탄가에 대한 가솔린의 분자구조적 조성의 영향에 관하여 고찰하였다.

Abstract: The research and motor octane numbers (RON & MON, respectively) of a gasoline are dynamic measures of its quality of performance as a fuel. ASTM standard engine test methods (RON: ASTM D-2699, MON: ASTM D-2700) have been used for determining the octane numbers (RON, MON) of gasolines. But these methods have been widely criticized because their repeatability and reproducibility of the test method are very poor. In addition to these objections, the cost and operation time involved in measuring by the standard method led to searches for "non-engine" methods (Gas Chromatographic method, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopic method). In this study, we determined the carbon type structural compositions of the gasolines by ^{13}C -NMR spectroscopy and predicted the octane number (RON & MON) with good accuracy. we presented an assessment of the effects of molecular structural composition on octane numbers.

1. 서 론

옥탄가는 가솔린에 대한 품질규격으로서 가솔린의 점화특성을 나타내는 값이다. 현재 가솔린의 옥탄가 평가를 위한 표준 시험방법인 ASTM D-2699 방법은 재현성과 정밀도가 낮고 측정시간 등이 많이 요구되며 이 방법에 의해 측정된 점화특성인 옥탄가 평가는 이와 같은 난점 때문에 여러 가지로 비판받고 있다. 그리하여 비 엔진 시험방법이나 연료들을 쉽게 측정 가능한 물리적 성질들로서 표현하는 연구들이 진행되어 왔다. 그간의 연구로는 기체-액체 크로마토 그래피(GLC)에 의해 그 화학적 조성을 결정하고 그 값으로부터 RON과 MON 등의 옥탄가를 예측한 P. C. Anderson 등의 연구[1, 2, 3]와 ¹H-NMR을 이용하여 가솔린의 탄소 유형별 구조적 조성을 구한 후 [6] 선형 회귀분석을 통하여 가솔린의 옥탄가를 예측한 M. E. Myers 등[4, 5]의 연구가 대표적이다.

화학조성이 옥탄가와 같은 점화특성에 주된 영향을 미친다는 사실은 이미 오래 전부터 잘 알려져 왔으며 앞서의 디젤 연료의 세탄가에 대한 분자구조의 영향에 관한 논문에서도 잘 설명이 되고 있다[8]. 이들 옥탄가에 영향을 미치는 화학구조적 변수들로서는 아래와 같은 것들이 있다[5].

1.1. 이소파라핀

파라핀 탄화수소의 구조속에 있는 알킬기 사슬의 가지화된 정도와 옥탄가 사이에 밀접한 관계가 존재한다는 사실은 이미 오래 전부터 잘 알려져 왔다. 이 가지화된 정도의 양적 측정값을 "Isoparaffin Index"라 하며 이것은 파라핀에 있는 CH₃:CH₂의 측정된 비율이다. 2, 2, 4-trimethylpentane에 대해서 이 값은 5.0이며 n-heptane에 대해서는 0.4이다. 미지의 파라핀 혹은 파라핀 혼합물에 대한 CH₃:CH₂비율은 핵자기 공명 분광법에 의해서 실험적으로 결정될 수 있다. 가솔린 중의 파라핀에 대한 CH₃/CH₂ 전체 비율은 5.0과 0.4 사이이며 이 값들은 각각 2, 2, 4-trimethylpentane과 n-heptane에 대한 비율에 따른다. ¹³C-NMR에 의해 직접적으로 측정된 CH₃:CH₂ 비율은 옥탄가를 계산하기 위한 주된 인자로서 기여하며 중요한 항이 된다.

1.2. 방향족 성분

가솔린의 옥탄가 평가는 일차적으로 그것의 Isopa-

raffin Index와 방향족 성분 양에 기인한다. 방향족 성분양이 증가함으로써 옥탄가 품질을 요구되는 수준으로 향상시킬 수 있다. 그러나 환경적인 요인 때문에 이들의 혼합에는 한계가 있다. 방향족 성분은 그들 개개의 옥탄 평가치들이 전형적으로 110 RON과 100 MON 정도로 높기 때문에 사용된다. 그러므로 이 방향족 성분 양에 대한 항은 두번째로 중요한 기여인자이다.

1.3. 납성분

가솔린 옥탄가를 높이기 위해 tetramethyl lead (TML)나 tetraethyl lead(TEL) 형태의 알킬납이 가솔린에 첨가되는데 이들은 꺾은당 몇 그램 정도 첨가되어 옥탄가를 5~15 정도까지 증가시키기 때문에 1920년도 초반이래 이 납성분 양은 세번째로 중요한 인자로 작용한다.

1.4. 황성분

대부분의 가솔린 속에서 발견되는 약 0.02wt.%의 평균 황성분 양은 알킬납 첨가제의 효과를 감소시킨다.

1.5. 다른 가능한 변수들

밀도와 Reid 증기압력은 중요한 변수들로서 고려되지 않는다. 밀도는 옥탄가에 분명한 관계를 보이지 않고서 무질서하게 변화한다. Reid 증기압력은 보편적으로 저용융과 여름용 가솔린에 대해서 보편적으로 일정하다. 옥탄가에 대한 다른 가능한 기여인자는 올레핀이다. 옥탄가에 대한 올레핀의 영향은 확실치 않다. 몇몇 올레핀들은 높은 옥탄가(90)를 나타내는 반면에 다른 것은 극히 낮은 옥탄가(20)를 갖는다. 즉 그들 사이에 넓은 범위를 갖는다. 세 가지 탄화수소 유형(파라핀, 방향족, 올레핀) 중 올레핀 농도는 보통 상대적으로 낮다(<10%). 그러므로 올레핀의 농도와 그 영향은 무시된다.

본 연구에서는 탄소 골격 구조에 대하여 ¹H-NMR에 비해서 보다 직접적인 정보를 제공해 주며, ¹H-NMR로서는 검출되지 않는 4차 탄소원자 혹은 치환된 방향족 고리의 탄소원자까지도 검출할 수 있는 ¹³C-NMR 분광법에 의해 가솔린 내의 탄소의 유형별 구조적 조성을 직접 측정된 후 기존의 선형 회귀분석[7] 결과를 이용하여 가솔린의 옥탄가를 예측하였으며 그 분자구조가 옥탄가에 미치는 영향을 고찰해 보았다.

2. 실험

2.1. 시약

본 실험에 사용한 가솔린 및 가소홀(가솔린-알코올 혼합연료)은 국내에서 생산 시판되고 있는 유, 무연 가솔린 10가지를 구입 사용하였으며, 가소홀은 무연가솔린에 10 vol.%의 에틸 알코올을 혼합한 것을 사용하였다. ¹³C-NMR 실험에 사용한 용매인 CDCl₃는 Aldrich제 ¹³C-NMR용을 사용하였다.

2.2. 시료제조

가솔린은 약 50 vol.%의 농도로 CDCl₃로 희석시켰으며 이완제인 Cr(AcAc)₃를 35mg 첨가하였다 [9].

2.3. 기기 및 조건

¹³C-NMR spectra는 Bruker AM 200 FT NMR을 사용하여 50.3MHz, pulse delay time 1초의 조건에서 얻었으며 NOE를 제거하기 위해 Inverse Gated Decoupling Program을 사용하였다.

가솔린 일반 물성실험은 ASTM 표준방법에 준하여 실시하였으며 납성분은 원자흡광분광분석(ASTM D-3237)으로 정량하였으며, 황성분은 X-선 형광법(ASTM D-4294)으로 정량하여 wt.%로 0.004wt.%의 낮은 농도로 얻어졌다. 방향족 성분은 FIA 시험방법(ASTM D-1319)에 의해 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 본 실험에서 사용한 대표적인 무연가솔린과 가소홀에 대한 ¹³C-NMR 비교 spectra로서, 이들 ¹³C-NMR spectra로부터 Table 1에 나타난 ¹³C-NMR spectra의 각 피크들의 해석[10, 11]에 따라서 이들의 Isoparaffin Index를 구해 보면 다음과 같다.

$$\text{Isoparaffin Index} = \frac{\text{CH}_3 \text{ peak 면적의 합}}{\text{CH}_2 \text{ peak 면적의 합}}$$

무연가솔린의 Isoparaffin Index =

$$\frac{(1)+(5)+(6)}{(2)+(3)+(4)} = \frac{35.31}{34.59} = 1.021$$

(이 식에서 괄호 속 숫자들은 Fig. 1에 있는 각 peaks를 나타낸다.)

$$\text{가소홀의 Isoparaffin Index} = \frac{16.954}{15.222} = 1.114$$

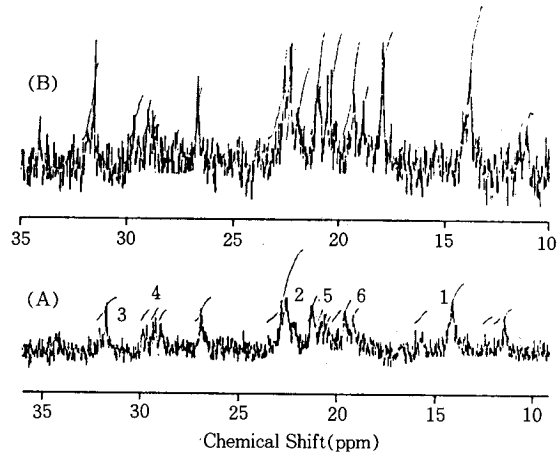


Fig. 1. ¹³C-NMR spectra of (A) unleaded gasoline and (B) gasohol.

이 Isoparaffin Index값들과 아래 Table 2에서의 다른 변수값들을 옥탄가를 구하기 위한 식(1)과 (2)에 대입하여 계산하면 각각 94.7과 95.5의 옥탄가를 나타내며 표준엔진 시험방법에 의해 측정된 값은 94와 95였다. 여기서 가소홀의 Isoparaffin Index는 무연가솔린의 그것보다 큰 값을 갖는다. 그리고 다른 변수값들이 같으므로 가소홀의 옥탄가는 무연가솔린의 옥탄가보다 높은 값을 갖게 된다.

Table 2에는 Isoparaffin Index뿐만 아니라 가솔린의 옥탄가에 주된 기여를 하는 4가지 인자들에 대한 측정값들도 제시되어 있다. M. E. Myers 등은 이 4가지 인자들의 측정값들로부터 아래와 같은 식을 이용하여 옥탄가를 계산하였다.

$$\text{RON} = (A) + (B)(\text{Isoparaffin Index}) + (C)(\text{Aromatic Content}) + (D)(\text{Lead Content}) + (E)(\text{Sulfur Content}) \quad (1)$$

$$\text{MON} = (F) + (G)(\text{Isoparaffin Index}) + (H)(\text{Aromatic Content}) + (I)(\text{Lead Content}) + (J)(\text{Sulfur Content}) \quad (2)$$

위 2개의 식에 포함된 10개의 계수들은 M. E. Myers 등에 의해 선형 회귀분석을 통하여 구해진 값들로서 Table 3에 나타내었으며 이들에 대한 세부적인 도출과정은 이전의 문헌에 수록되어 있다[5].

Table 2에 나타난 분석 결과들과 식 (1)과 (2)를 이용 계산한 결과인 예측된 가솔린 옥탄가(RON, MON)와 표준엔진 시험방법에 의해 측정된 옥탄가들을 Table 4에 나타내었다. Fig. 2는 이들 값들을 그

Table 1. Range of ^{13}C -NMR Chemical Shift Assigned to Various Bonding Type Carbon on ^{13}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 three 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 $\text{-CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{-}$ $\qquad\qquad\qquad $ $\qquad\qquad\qquad \text{CH}_3$
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 $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-}$ ($n \geq 2$)
	$\begin{array}{ccccccc} \gamma & \beta & \alpha & & \alpha & \beta & \gamma \\ \text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-} \\ & & & & & & \\ & & & (\text{CH}_2)_n & & & \\ & & & & & & \\ & & & \text{CH}_3 & & & \end{array}$
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	$\beta\text{-C}$

래프로 도시해 놓은 것이며 두 값들이 매우 잘 일치함을 알 수 있다.

Fig. 3은 ^{13}C -NMR에 의해 구해진 가솔린의 Isoparaffin Index값들을 예측된 옥탄가들에 대하여 도시해 놓은 것이다.

Table 2와 4 그리고 Fig. 2와 3에서 나타난 결과들은 다음과 같이 몇 가지로 요약해 볼 수 있다.

첫째, 유연 가솔린인 시료 A1과 B1 그리고 무연 가솔린인 A2와 E2에서 납 성분 및 황 성분 양은 동일하고 비슷한 Isoparaffin Index값을 갖는데 옥탄가는 B1과 A2가 A1과 E2에 비해서 높은 값을 나타낸다.

이것은 B1과 A2가 방향족 성분을 많이 포함하고 있기 때문이다.

둘째, 무연 가솔린인 B2와 E2의 경우 납 및 황 성분은 동일하고 방향족 성분은 서로 비슷한데도 E2가 B2에 비해서 옥탄가가 낮은 것은 Isoparaffin Index값이 낮기 때문이며, 이로부터 Isoparaffin Index값의 영향이 방향족 성분의 영향보다 크다는 사실을 알 수 있었다. A2와 B2의 경우 납 및 황 성분의 양은 동일하고 A2가 B2에 비해서 방향족 성분 양이 큰 값을 갖는데도 옥탄가가 낮은 것은 Isoparaffin Index값이 낮기 때문으로 사료된다. D1과 D2에서 방향족

Table 2. Variables Affecting Octane Numbers of Gasolines

Kind of Gasolns Variable	A			B		C		D		E	
	1	2	3	1	2	1	2	1	2	1	2
Isopara-ffin Index	0.979	1.021	1.114	0.945	1.177	1.074	1.2117	0.611	1.143	1.109	0.921
Aromatic Content vol.%	21.8	51.8	51.8	39.5	43.5	31.4	45.6	43.9	43.5	22.3	45.0
Lead Content Tel. ml/l	0.19			0.19		0.26		0.14		0.18	
	0.201	0.001	0.001	0.201	0.001	0.275	0.001	0.148	0.001	0.190	0.001
	0.761	0.0038	0.0038	0.761	0.0038	1.041	0.0038	0.560	0.0038	0.719	0.0038
Sulfur Content wt.%	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01

Ref. : *A, B, C, D, E samples are the commercial gasolines of 5 refinery plants.

1. Leaded Gasoline
2. Unleaded Gasoline
3. Gasohol(Unleaded Gasoline + 10% EtOH)

Table 3. Coefficients and Standard Deviations for RON and MON[5]

RON	A 80.2 (1.1)	B 8.90 (0.69)	C 0.107 (0.030)	D 2.93 (0.17)	E -13.4 (5.8)
MON	F 70.8 (1.1)	G 10.0 (0.67)	H 0.101 (0.029)	I 3.27 (0.16)	J -11.1 (5.5)

성분 양과 납성분 그리고 황성분에 있어서 모두 D1이 D2보다 훨씬 많은 양을 포함하는데도 D1이 D2보다 낮은 옥탄가를 갖는 것도 역시 Isoparaffin Index가 D1이 D2보다 높은 값을 나타내기 때문이다.

셋째, C1과 C2에서 C2가 C1 보다 Isoparaffin Index와 방향족 성분 양이 높은 값을 갖는데 비하여 낮은 옥탄가를 나타내고 있다. 이것은 C1에 포함된 납성분의 양이 C2에 비하여 매우 높아서 위 2가지 인자의 영향을 상쇄시킬 수 있기 때문이다.

그러나 무연 가솔린의 경우, 납성분과 황성분의 양은 동일한데도 옥탄가에 있어서 큰 차이를 보이는 것은

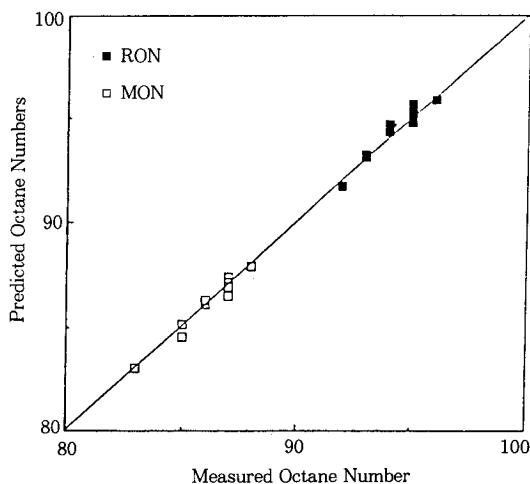


Fig. 2. Predicted octane numbers(RON & MON) vs. values obtained by engine test.

옥탄가에는 납이나 황성분의 양이 큰 영향 요인이 될 수 없다는 것을 말한다. 즉 Isoparaffin Index나 방향족 성분이 옥탄가에 주된 영향을 미친다고 할 수 있다.

Table 4. Predicted RON and MON values of Gasolines by ^{13}C -NMR and Measured Octane Numbers by Engine Test

Kind of Gasolns	A			B		C		D		E	
	1	2	3	1	2	1	2	1	2	1	2
Octane No.											
Engine Test											
RON	93	94	95	95	95	96	95	92	95	94	93
MON	85	86	87	87	87	88	87	83	87	86	85
Prediction											
RON	93.2	94.7	95.5	94.8	95.2	95.9	95.7	91.7	95.2	94.3	93.1
MON	85.1	86.1	87.1	86.5	86.9	87.9	87.4	83.0	86.9	86.3	84.5

1 : Leaded Gasolines

2 : Unleaded Gasolines

3 : Gasohol, Unleaded Gasoline + 10 vol.% EtOH

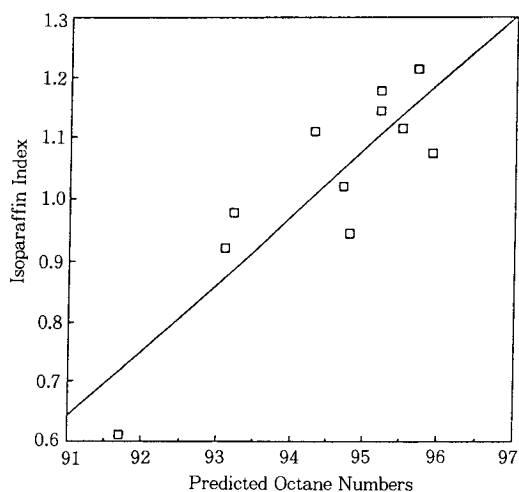


Fig. 3. Isoparaffin index vs. predicted octane numbers of gasolines.

이상의 결과 옥탄가에 영향을 주는 4가지 요인들 중 서론에서 언급한 바와 같이 납성분의 양이 매우 큰 경우를 제외하고는 Isoparaffin Index와 방향족 성분이 옥탄가에 주된 영향을 미치는 인자들로 판단된다.

Fig. 3에서 Isoparaffin Index값이 증가함에 따라 옥탄가가 증가하는 경향을 보인다. 이것은 가솔린의 분자구조적 조성에서 가지화의 정도가 클수록 옥탄가가 증가한다는 사실을 나타낸다.

4. 결 론

가솔린과 같은 복잡한 탄화수소 혼합물의 화학조성

을 ^1H -NMR보다 직접적이고 정확한 탄소 골격 구조에 대한 정보를 제공해 주는 ^{13}C -NMR에 의해 그 탄소 유형별로 구하여 그로부터 옥탄가를 예측한 결과 표준 엔진시험 측정값과 잘 일치하였으며 옥탄가에 대한 분자구조적인 영향으로서는 가지화의 정도를 나타내는 Isoparaffin Index값이 클수록 옥탄가는 증가하였다.

납성분을 함유한 옥탄가 향상제 (TEL, TML 등)의 사용 규제, 방향족 함량의 규제 등 환경문제를 야기시키는 물질들에 대한 규제 등을 감안하여 향후 가솔린의 옥탄가 향상을 위한 바람직한 방안으로서 본 연구결과 가솔린의 옥탄가 향상에 가장 주된 요인으로 작용하는 Isoparaffin Index를 증가시키는 것이 가장 좋은 방법으로 판단되며 정유공정에서는 별도의 옥탄가향상제의 첨가없이 최대의 Isoparaffin Index 값을 갖는 가솔린 생산을 위한 최적 정제공정 조절조건 확립에 대한 연구가 진행되어야 한다고 생각된다.

참고문헌

1. P. C. Anderson, J. M. Sharkey, and R. P. Walsh, *J. Inst. Pet.*, **58**, 88(1972).
2. W. W. Sanders and J. B. Maynard, *Anal. Chem.*, **40**, 527(1968).
3. D. K. Albert, *Ibid.*, **35**, 1919(1963).
4. M. E. Myers, Jr., J. Stollsteimer, and A. M. Wims, *Ibid.*, **47**, 2010(1975).
5. M. E. Myers, Jr., J. Stollsteimer, and A. M. Wims, *Ibid.*, **47**, 2301(1975).
6. V. R. Louis, *Erdöl und Kohle*, **19**, 281(1966).

7. N. R. Draper and H. Smith, "Applied Regression Analysis", Ch. 2, John Wiley & Sons, New York(1966).
8. 최주환, 전용진, 최용수, 최영상, 권오관, 한국공업화학회지 게재예정(1993).
9. T. H. DeFries, D. Indritz, and R. V. Kastrup, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 188(1987).
10. S. Gillet, P. Rubini, J. J. Delpuech, and J. C. Escalier, *J. Fuel*, **60**, 226(1981).
11. P. L. Gupta, D. V. Dogra, R. K. Kuchhal, and P. Kumar, *J. Fuel*, **65**, 515(1986).