

세라믹 바에 의한 가솔린과 경유의 특성에 관한 연구

최두석^{1*}

¹공주대학교 기계자동차공학부

Study on the Characteristics of Gasoline and Diesel by Ceramic Bar

Doo Seuk Choi^{1*}

¹Div, of Mechanical & Automotive Engineering, Kongju National University

요 약 최근에 자동차용 기관의 연비향상과 배출가스 저감을 위하여 다양한 방법들이 연구되고 있다. 본 연구는 자동차용 기관의 연비 개선과 배출가스 저감을 위해 A사에서 제작한 이온 세라믹 바를 시판 가솔린과 경유에 일정한 시간 침수시켰을 경우 침수시간에 따라 시판 가솔린과 경유의 분자구조 등에 어떤 변화를 주며, 그것이 연비 개선과 배출가스 저감에 어떤 영향을 주게 되는지를 예측하는데 목적이 있다. 목적을 달성하기 위하여 침수시간별 시료에 대한 물리적 분석, 화학적 분석 실험을 통해 특성을 분석하였다. 그 결과 가솔린의 경우는 화학적, 물리적 분석에서 세라믹 바에 의한 분자구조의 변화로 기관성능 개선을 예측할 수 있었으나, 경유의 경우는 침수시간에 따라 변화가 불규칙하므로 경유에 적합한 세라믹 바를 제작할 필요가 있다.

Abstract Recently, variety of methods have been studied to improve automotive fuel economy and the reduction of exhaust emissions. The purpose of this study is to identify the change in the molecular structure of gasoline and diesel by the ion ceramic bar according to the immersion time and to predict the effect for the fuel economy and exhaust emissions by the immersion time. In order to achieve the purpose, we got sedimentation samples for physical analysis and chemical analysis by experiments and characteristics were analyzed. As a result, the changes in the molecular structure by the ceramic bar in the engine by the chemical and physical analysis was able to predict the performance improvement in the case of gasoline. But there is a need to produce suitable ceramic bar for the diesel because there was an irregular change depending on the time of sedimentation in the diesel.

Key Words : Ceramic bar, NMR spectrum, Molecular structure, Immersion time, Physical analysis, Chemical analysis

1. 서론

최근 원유 가격이 지속적으로 상승하고 온실가스 감축에 대응하기 위해 연비에 대한 관심이 크게 증가하고 있다. 이에 따라 주요 자동차 생산업체들이 연비 규제 강화 정책 대응 방안으로 차체의 경량화, 엔진 효율 증대, 변속기 전달효율 증대 등 다양한 기술 개발을 진행하고 있

며, 동시에 강화되는 환경규제에 대응할 수 있는 시스템을 개발하기 위하여 노력하고 있다.

대기오염의 방지를 효과적으로 추진하기 위해서는 가솔린기관과 디젤기관에 대해 EURO-6 목표치에 의한 규제를 조기에 달성할 필요가 있다.

디젤기관은 가솔린기관에 비해서 배출물질에는 많은 입자상 물질이 있고, 이 입자상 물질은 인체 내의 직접적

본 논문은 공주대학교 연구년 사업으로 수행되었음

*Corresponding Author : Doo Seuk Choi (Kongju National University)

Tel: +82-10-6405-0372 email: dschoi@kongju.ac.kr

Received October 4, 2012

Revised November 19, 2012

Accepted January 10, 2013

영향을 줄 뿐 만 아니라 배출가스 대책 중에도 장애로 되는 등 디젤기관에는 해결해야 할 문제가 많이 남아 있다.

가솔린기관과 디젤기관에서 배출되는 물질의 저감에 대한 중요한 대책으로서 기관의 개선 및 후처리 등이 매우 유효하나, 입자상 물질의 생성, 성상에서 유해한 성분이 연료성상에 기인하는 것이 크므로 이에 대한 연료의 분자구조에 대한 특성 파악이 요구된다[1].

따라서 본 연구에서는 가솔린기관과 디젤기관의 연비 개선과 배출가스 저감을 위해 A사에서 제작한 이온 세라믹 바(15종 이상의 무기광 물질을 원료로 소성하여 만든 바)가 시판 가솔린과 시판 경유에 침수시켰을 경우 침수 시간에 따라 시판 가솔린과 시판 경유의 분자구조 등에 어떤 변화를 주었으며, 그것이 연비 개선과 배출가스 저감에 어떤 영향을 주게 되는지를 예측하기 위해 가솔린과 경유의 시료에 대한 화학적 분석(NMR), 물리적 분석(표면장력) 실험을 통하여 확인하고자 한다.

2. 실험장치 및 실험방법

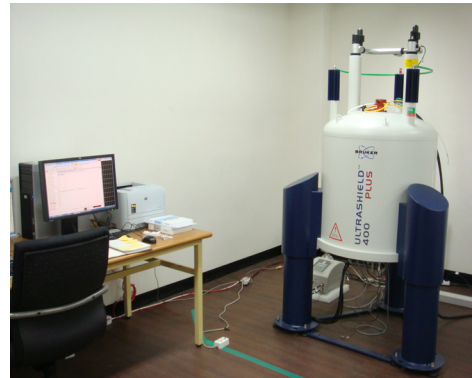
2.1 시료 채취

화학적, 물리적 분석을 위한 시료 채취는 시판 가솔린(이하 “시료-1”로 함) 1개와 시판 가솔린에 세라믹 바를 침수시켜 만든 시간별 시료(연료 500CC 당 세라믹 바 1개 비율) 6시간(이하 “시료-2”로 함), 12시간(시료-3), 18시간(시료-4), 24시간(시료-5), 30시간(시료-6) 5개와 시판 경유(시료-7) 1개와 시판 경유에 세라믹 바를 침수시켜 만든 시간별 시료 6시간(시료-8), 12시간(시료-9), 18시간(시료-10), 24시간(시료-11), 30시간(시료-12) 5개 등 총 12개의 시료를 만들어서 실험하였다.

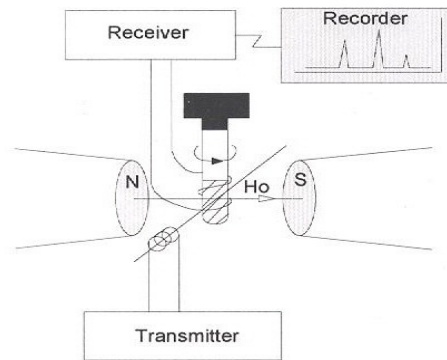
2.2 화학적 분석

시료의 화학적 분석은 Fig.1과 같은 핵자기 공명분광기(AVANCE III 400)를 사용하였으며, 개략도는 Fig.2와 같다. 구성은 전자석, 라이파 발생장치, 라이오파 검출기, 시료관 및 자기코일로 되어 있다. 이 분광기의 진동수는 200MHz이고, 촉매로는 $CDCl_3$ 가 사용되어지고 영점 조정을 위해 TMS 물질이 사용된다.

핵자기 공명분광법은 분자의 모양 및 구조에 관한 정보를 얻을 수 있을 뿐만 아니라 특히 분자를 구성하고 있는 각종 형태의 수소의 화학적 환경에 관한 정보를 얻을 수 있으므로 취급하고 있는 연료의 분자구조를 확인할 수 있다. 또한 유기화합물의 정성 및 정량분석에도 모두 사용할 수 있다[2].



[Fig. 1] Photo of NMR



[Fig. 2] Schematic diagram of a NMR spectrometer

정성분석으로는 첫째 화학적 이동으로부터 어떤 종류의 1H , 즉 메틸렌기($-CH_2-$), 메틸기($-CH_3$), 올레핀기($CH_2=CH_2$, $CH_3-CH=CH_2$ 등), 방향족 화합물 등의 존재 여부를 알 수 있으며, 둘째로는 스핀-스핀 분열 즉 피크의 다중도로 부터 분자 중에서 피크를 나타내는 기에 어떤 기가 인접하고 있는지를 알 수 있다. 또한 셋째로는 스펙트럼 상의 공명흡수 피크의 상대 피크 높이 또는 상대 피크 면적으로 부터 공명을 일으키고 있는 기 중에 몇 개의 공명핵(수소원자)이 포함되어 있는가를 직접 알 수 있다. 스핀-스핀 분열이 있는 경우도 포함하여 공명 흡수에 관여하는 양성자(수소원자핵) 수가 공명 흡수 피크의 면적을 직접 지배하고 있다. 메틸기에 대한 피크 면적은 메틸렌기에 의한 피크 면적의 2/3에 상당한다. 이 사실을 이용하여 액상 유기화합물의 혼합물을 정량분석할 수 있다[3].

핵자기 공명분광법에서 강도란 흡수곡선 밑의 면적을 말하는데, 이는 천이강도를 의미하고 이때의 면적은 스펙트럼이 나타난 위치에서 흡수된 분자의 1H 핵의 수와 비례한다.

화학적 분석은 총 12개의 시료 각각을 NMR 튜브에 5cc를 채우고, 희석시키기 위하여 촉매재로 $CDCl_3$ 1cc를 혼합한 후 실험을 하였다.

실험방법은 자석을 이용하여 균일하고 강한 자장을 만들고, 그 중심에 시료를 놓는다. 조사(照射)를 균일하게 하기 위하여 시료를 회전시키며 공명에 의한 에너지의 흡수를 검지하여 증폭하고 그 강도에 상당하는 신호를 자장의 강도와 함께 기록계에 기록하며, 기록계에는 적분기가 적분값을 동시에 출력한다.

2.3 물리적 분석

실험용 시료의 세라믹 바 침수시간에 따른 물리적 특성 변화를 분석하기 위해서 화학적 분석과 똑같이 시료 12개에 대하여 대기압 상온(20°C)에서 표면장력 측정을 하였다.



[Fig. 3] Photo of Surface Tension Meter

표면장력 측정은 Fig.3과 같은 Alpha 100A를 사용하여 측정하였는데, 이 장력계는 모세관을 통하여 일정량의 액체를 바늘 끝에 펜던트 드롭(pendant drop)의 형태로 용액을 생성하여 장축과 단축의 비(Sw/Se)를 이용하는 Bashforth -Adams 테크닉이 사용되는 방식으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

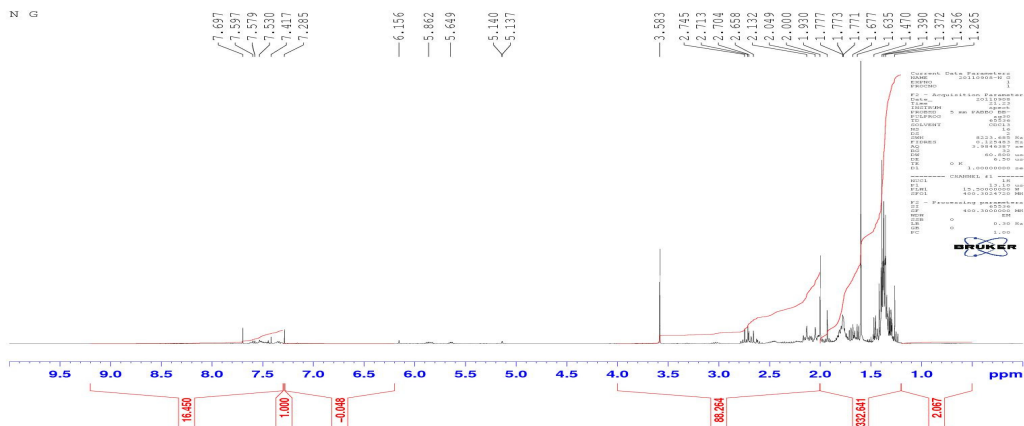
3.1 화학적 분석

Fig.4~6은 가솔린 실험용 시료 6개중 대표적인 시료 3개의 1H -NMR 스펙트럼의 측정 결과를 나타낸 것이다.

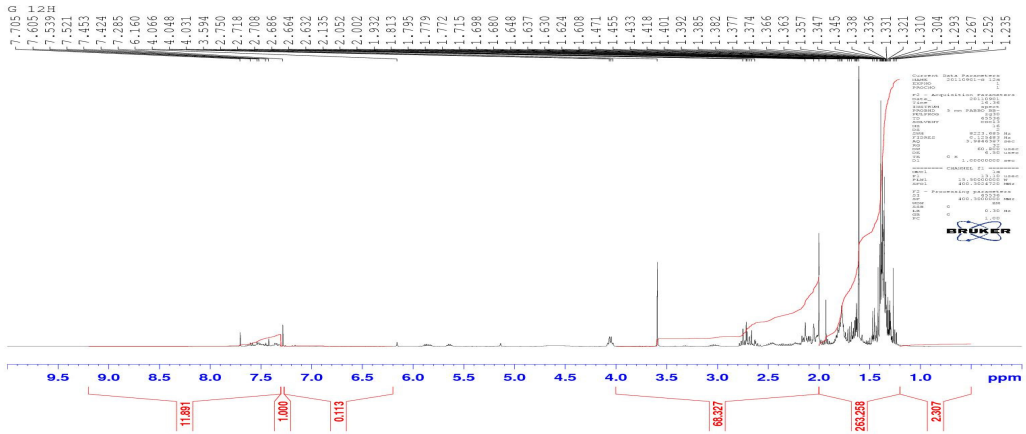
Fig.4는 시료-1의 1H -NMR 스펙트럼이며, Fig.5는 시료-3의 1H -NMR 스펙트럼이고, Fig.6은 시료-5의 1H -NMR 스펙트럼이다. 그림에서 가로축은 화학적 이동상수로 실측의 화학주파수를 분광기의 주파수로 나눈 값으로서, ppm($\times 10^6$)으로 표시하며, 세로축은 피크의 크기를 표시한다.

그림을 보면 각 영역에서 피크를 형성하고 있음을 알 수 있다. 여기서, 각 영역은 서로 다른 화학적 특성을 가지고 있는 것으로 일반적으로 H_a (ring-aromatic), H_α (α -methyl), H_β (methylene), H_γ (methyl)으로 구성되어 있다.

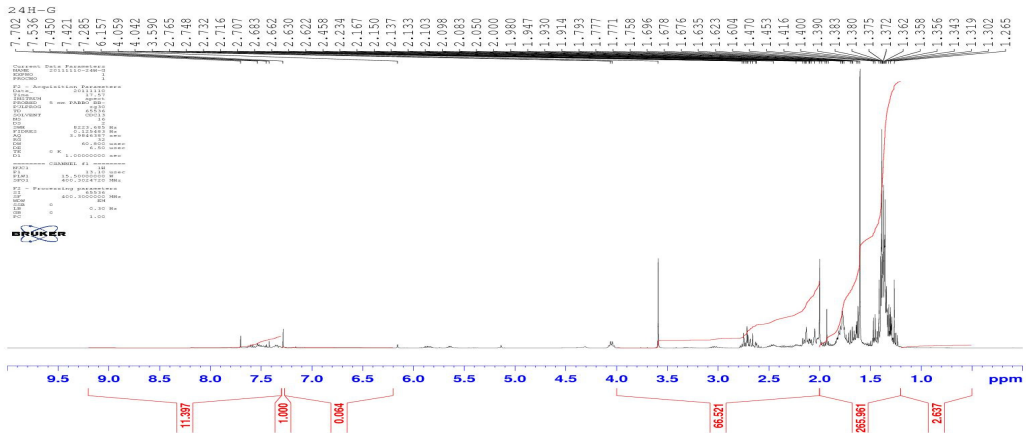
일반적으로, 1H -NMR 스펙트럼에서 H_a 는 화학적 이동상수 영역이 6.2~9.2ppm 사이에 존재하고, H_α 는 화학적 이동상수 영역이 2.0~4.0ppm 사이에 존재하며, H_β 는 화학적 이동상수 영역이 1.2~2.0ppm 사이에 존재하고, H_γ 는 화학적 이동상수 영역이 0.5~1.2ppm 사이에 존재하는 것으로 알려져 있다. 이 피크의 면적은 적분계에 의해 기록되며 이것은 스펙트럼으로 나타나게 된다.



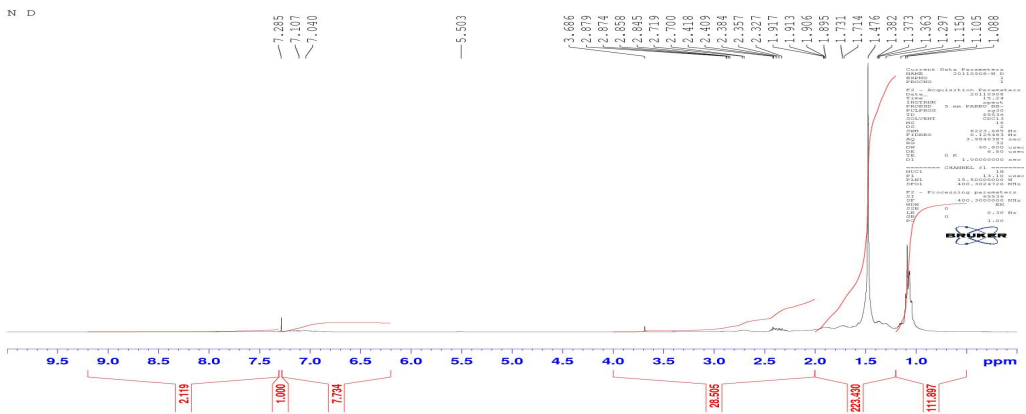
[Fig. 4] 1H -NMR spectrum of sample-1



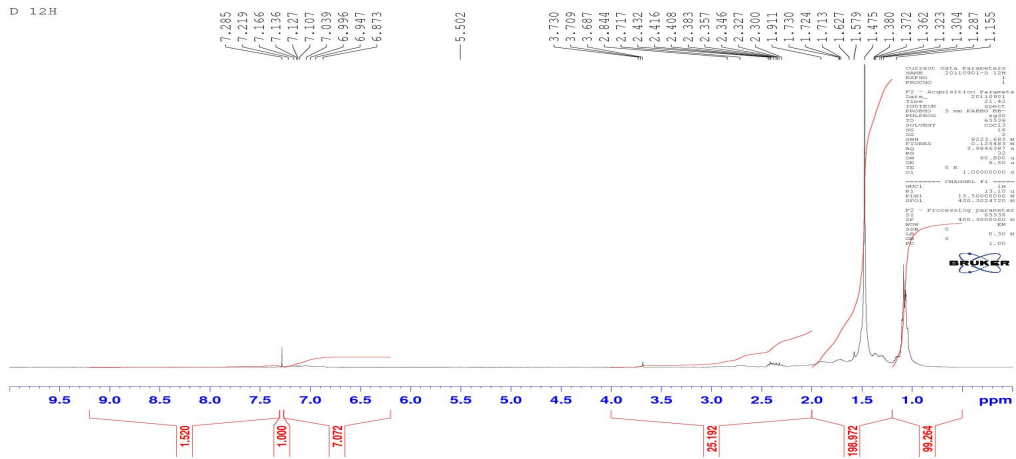
[Fig. 5] H-NMR spectrum of sample-3



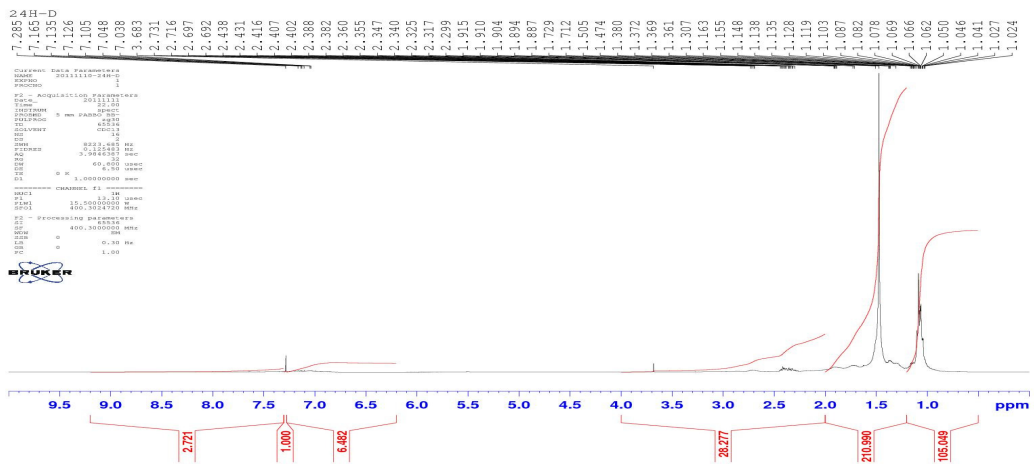
[Fig. 6] H-NMR spectrum of sample-5



[Fig. 7] H-NMR spectrum of sample-7



[Fig. 8] H-NMR spectrum of sample-9



[Fig. 9] H-NMR spectrum of sample-11

Fig.4의 ¹H-NMR 스펙트럼 결과와 Fig.5와 Fig.6의 ¹H-NMR 스펙트럼 결과를 비교해 보면 화학적 이동상수의 영역이 서로 같은 범위에서 존재하고 있으나, 각 영역에서 피크의 크기와 피크의 면적이 서로 차이를 보이고 있음을 알 수 있다. 그 이유는 세라믹 바를 가솔린에 침수함으로써 가솔린의 화학적 변화를 가져왔기 때문이라고 사료된다[1].

Fig.7~9는 경우 실험용 시료 6개중 대표적인 시료 3개의 ¹H-NMR 스펙트럼의 측정 결과를 나타낸 것이다.

Fig.7은 시료-7의 ¹H-NMR 스펙트럼이며, Fig.8은 시료-9의 ¹H-NMR 스펙트럼이고, Fig.9는 시료-11의 ¹H-NMR 스펙트럼이다.

Fig.7의 ¹H-NMR 스펙트럼 결과와 Fig.8과 Fig.9의 ¹H-NMR 스펙트럼 결과를 비교해 보면 가솔린과 같이 화학적 이동상수의 영역이 서로 같은 범위에서 존재하고 있으나, 각 영역에서 피크의 크기와 피크의 면적이 서로 차이를 보이고 있음을 알 수 있다. 그 이유는 세라믹 바를 경우에 침수함으로써 경우의 화학적 변화를 가져왔기 때문이라고 사료된다[1].

가솔린과 경우에 대한 스펙트럼 상의 공명흡수 피크의 상대 피크면적으로 부터 공명을 일으키고 있는 기 중에 몇 개의 수소원자가 포함되어 있는가를 나타내는 것이 수소분포 비율인데, 각각의 기에 대한 수소분포 비율을 수식으로 나타내면 식(1)~(5)와 같다.

$$H_a + H_\alpha + H_\beta + H_\gamma = 1 \quad (1)$$

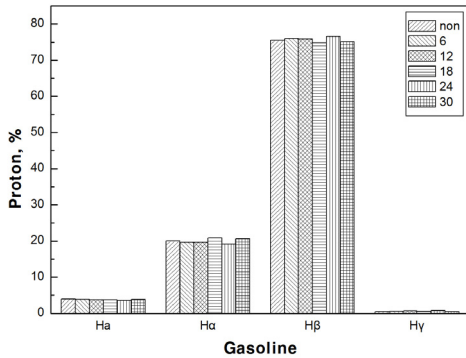
$$H_a, (\text{vol.}\%) = \frac{H_a \times 100}{H_a + H_\alpha + H_\beta + H_\gamma} \quad (2)$$

$$H_\alpha, (\text{vol.}\%) = \frac{H_\alpha \times 100}{H_a + H_\alpha + H_\beta + H_\gamma} \quad (3)$$

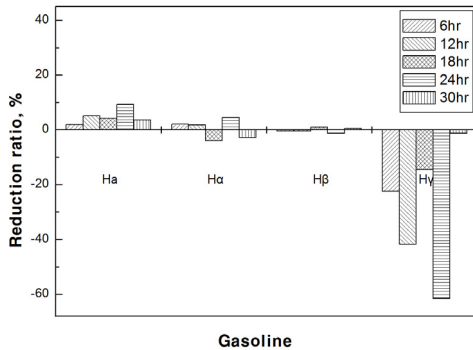
$$H_\beta, (\text{vol.}\%) = \frac{H_\beta \times 100}{H_a + H_\alpha + H_\beta + H_\gamma} \quad (4)$$

$$H_\gamma, (\text{vol.}\%) = \frac{H_\gamma \times 100}{H_a + H_\alpha + H_\beta + H_\gamma} \quad (5)$$

Fig.10은 Fig. 4~6의 ¹H- NMR 스펙트럼 결과뿐만 아니라 나머지 다른 시료에 대한 ¹H- NMR 스펙트럼 결과로부터 각각의 기에 대한 수소분포 비율을 식(1)~(5)으로부터 계산하여 세라믹 바 침수시간에 따라 나타낸 것이다.



[Fig. 10] Proton percentage of gasoline samples



[Fig. 11] Reduction ratio of gasoline samples

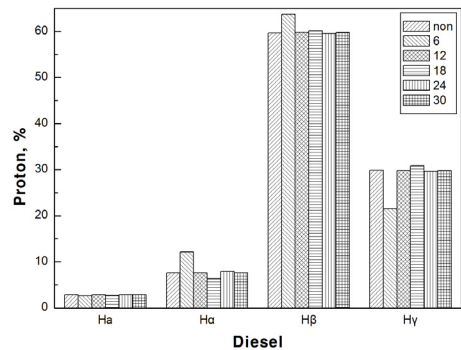
Fig.11은 시판 가솔린을 기준으로 했을 때 각각의 수소분포 비율에 대한 감소율을 나타낸 것이다. Fig.11에서 보는 바와 같이 가솔린의 수소분포 비율에 대한 감소율은 방향족 H_a에서는 시판 가솔린보다 세라믹 바를 침수시킨 시료가 1.9~9.3%의 감소를 보였다. 반면에 알칸족 H_γ에서는 시판 가솔린보다 세라믹 바를 침수시킨 시료가 2~61%의 증가하는 경향을 보였다. 그 이유는 가솔린에 함유되어 있는 복잡한 구조인 고리모양의 탄화 수소계가 세라믹 바에 의해 사슬모양의 탄화 수소계로 바뀌어 졌기 때문이라고 사료된다[1].

Fig.11에서 세라믹 바 침수시간에 따라 가솔린 수소분포 비율의 감소율이 일정한 감소율을 나타내지 않고 세라믹 바의 침수시간에 따라 증가하다가 다시 감소하는 불규칙적인 경향을 내고 있음을 알 수 있는데, 그 이유는 각 작용기마다 결합에너지(H_a<H_α<H_β<H_γ)가 서로 다르기 때문에 낮은 결합력을 가진 것이 먼저 분해되어지고 높은 결합력을 가진 것이 나중에 분해되기 때문이다. 그리고 저분자 탄화수소계(H_β, H_γ)의 경우는 분해 후 일부는 액상으로 존재하지 못하고 증발하여 전체 부피가 감소되므로 각 작용기의 부피비는 증가와 감소를 주기적으로 반복한다[1].

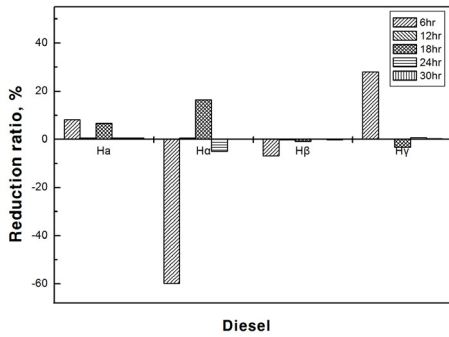
따라서, 가솔린에 세라믹 바를 침수시킬 경우에는 적합한 침수시간 후에 사용하는 것이 효과를 얻을 수 있다고 사료된다.

Fig.12는 Fig. 7~9의 ¹H- NMR 스펙트럼 결과뿐만 아니라 나머지 다른 시료에 대한 ¹H- NMR 스펙트럼 결과로부터 각각의 기에 대한 수소분포 비율을 식(1)~(5)으로부터 계산하여 세라믹 바 침수시간에 따라 나타낸 것이다.

Fig.13은 시판 경유를 기준으로 했을 때 각각의 수소분포 비율에 대한 감소율을 나타낸 것이다.



[Fig. 12] Proton percentage of diesel samples



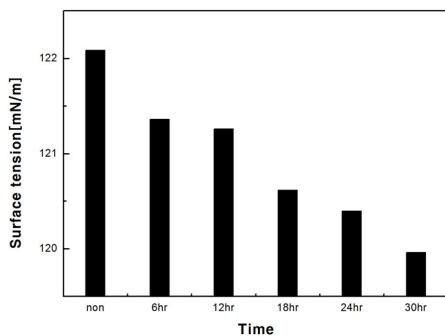
[Fig. 13] Reduction ratio of diesel samples

Fig.13에서 보는 바와 같이 경유의 수소분포 비율에 대한 감소율은 방향족 H_a에서는 시판 경유보다 세라믹 바를 침수시킨 시료가 불규칙하면서 1~8%의 감소를 보였으나, 알칸족 H_g에서는 시판 경유보다 세라믹 바를 침수시킨 시료가 증가하는 경향을 보이지 않고 감소하는 시료도 있으므로 A사에서 제작한 세라믹 바는 경유에 적합하지 않다고 사료된다.

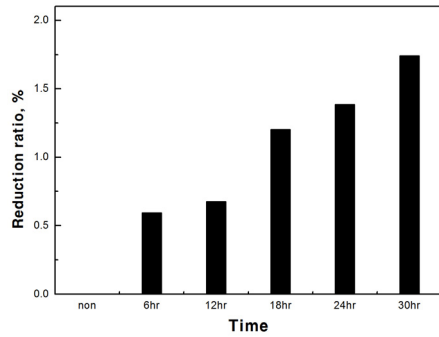
3.2 물리적 분석

Fig.14는 세라믹 바 침수시간에 따른 가솔린 각각의 시료에 대한 표면장력을 나타내고, Fig.15는 시판 가솔린을 기준으로 했을 때 표면장력의 감소율을 나타낸 것으로 표면장력은 화학적 분석과 같이 물리적 분석에서도 세라믹 바를 침수시킨 경우가 시판 가솔린보다 0.6~1.7%의 감소를 보였다. 그 이유는 가솔린에 함유되어 있는 복잡한 구조인 고리모양의 탄화 수소계가 세라믹 바에 영향을 받음으로서 사슬모양의 탄화 수소계로 바뀌어져서 분자간의 인력이 완화되었기 때문이다.

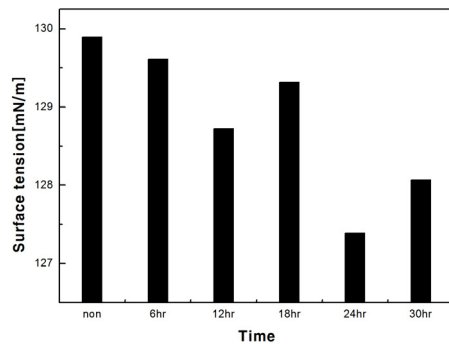
그러므로 연료유의 표면장력은 무화에 가장 큰 영향을 미치는 연료성상이므로 표면장력의 감소는 가솔린의 분무액적 직경을 작게 하여 가솔린기관의 연소를 개선시킬 것으로 판단된다.



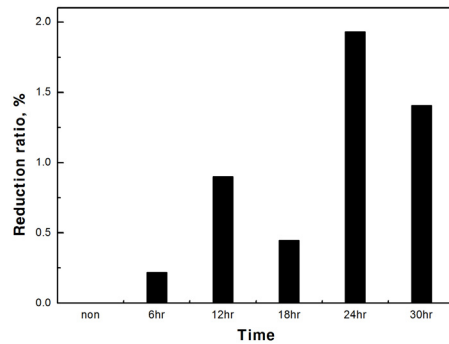
[Fig. 14] Surface tension of gasoline samples



[Fig. 15] Reduction ratio of gasoline samples



[Fig. 16] Surface tension of diesel samples



[Fig. 17] Reduction ratio of diesel samples

Fig.16은 세라믹 바 침수시간에 따른 경유 각각의 시료에 대한 표면장력을 나타내고, Fig.17은 시판 경유를 기준으로 했을 때 표면장력의 감소율을 나타낸 것이다.

표면장력은 화학적 분석과 같이 물리적 분석에서도 세라믹 바를 침수시킨 경우가 시판 경유보다 0.2~1.9%의 감소를 보였지만 침수시간에 따라 일정한 경향을 보이지 않았는데 이러한 현상은 경유에 대한 화학적 분석에서와 비슷하다. 그러므로 A사에서 제작한 세라믹 바는 경유에 적합하지 않다고 사료된다.

4. 결론

자동차기관의 연료인 가솔린과 경유에 A사에서 제작한 세라믹 바를 침수시켰을 때 침수시간에 따른 화학적 분석(NMR)과 물리적 분석(표면장력)을 한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 화학적 분석에서는 시판 가솔린보다 시판 가솔린에 세라믹 바를 침수시킨 경우가 침수시간에 따라 가솔린에 함유되어 있는 복잡한 구조인 고리모양의 탄화 수소계가 세라믹 바에 의해 사슬모양의 탄화 수소계로 바뀐 것을 확인할 수 있었으므로 가솔린 기관의 성능개선에 기여할 것으로 예측된다.
- 2) 또한 물리적 분석에서도 시판 가솔린보다 시판 가솔린에 세라믹 바를 침수시킨 경우가 침수시간에 따라 화학적 분석과 같이 분자구조가 바뀐 것을 확인할 수 있었다.
- 3) 하지만 시판 경유인 경우는 침수시간에 따라 변화가 불규칙하므로 경유에 적합한 세라믹 바를 다시 제작할 필요가 있다.

References

- [1] D. S. Choi : "A Study on the Atomization Characteristics and the Engine Performance Characteristics of the Ultrasonic-Energy-Added Diesel Fuel", Chungnam National Univ., Ph-D. Paper, 1996.
- [2] D. R. Clutter, et al : "Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry of Petroleum Fractions", Analytical Chemistry, 54(3), pp.2100~2111, 1982.
- [3] William H. Lipjea, et al : "The Physical and Chemical Character of Diesel Particulate Emissions-Measurement Techniques and Fundamental Considerations", SAE 780108, pp. 405~461, 1978.
DOI: <http://dx.doi.org/10.4271/780108>
- [4] L. Dixit, et al : "Hydrocarbon Type Distribution & Structural Parameters of Gasolines by NMR & IR Spectroscopy", Indian Journal of Technology, 23, pp. 315~317, 1985.

최 두 석(Doo-Seuk Choi)

[정회원]



- 1981년 2월 : 충남대학교 기계공학과(공학사)
- 1984년 2월 : 충남대학교 기계공학과(공학석사)
- 1996년 8월 : 충남대학교 기계공학과(공학박사)
- 2012년 6월 ~ 현재 : 공주대 테크노전략대학원장
- 2011년 1월 ~ 현재 : 한국자동차공학회 자동차부품 재제조 및 스포츠부문 회장
- 2010년 2월 ~ 현재 : 공주대 그린카기술연구소장
- 2006년 6월 ~ 2008년 6월 : 공주대 산학협력단장
- 1994년 3월 ~ 현재 : 공주대 기계자동차공학부 교수

<관심분야>

클린디젤기관, 대체연료 및 자동차부품 재제조