

What is Diesel Fuel

金萬永, 선임연구원乙, 崔圭勳, 수석연구원, 디젤엔진시험팀, 譯
W. Addy Majewski, PhD, President of Ecopoint Inc., <http://www.dieselnet.com/tg.html>, 著

Abstract

디젤연료는 원유(crude oil)로부터 정제된 탄화수소들의 혼합물이다. 디젤연료의 중요한 특성으로는 세탄가(cetane number, or cetane inde), 휘발성(fuel volatility), 밀도(density), 점도(viscosity), 냉시동 특성(cold behavior), 그리고 유황의 함유량(sulfur content) 등이다. 서로 다른 나라의 일반적인 디젤연료 상세 구분을 나열하였다.

1. Components of Diesel Fuel

디젤연료는 150~380 °C 의 끓는점(boiling point)를 갖는 탄화수소들의 혼합물이다. 이들은 원유(crude oil)을 정제하여 얻어진다. 정유업자들은 적당한 품질 사양 뿐만 아니라 가솔린, 디젤, 그리고 다른 석유제품 등에 대한 시장의 서로 다른 요구들을 만족시키기 위하여 정제 기술의 개선에 힘을 쏟고 있다.

대기압 하에서 운전되는 주요 정제기(refining unit)의 공정 파라미터들은 열분해(cracking) 없이 최고의 정제(distillation)를 할 수 있도록 지정되어 있다. 배출되는 증기(steam)의 양과 질은 사용되고 있는 원유의 화학조성에 의존한다. 서로다른 종류의 탄화수소 구조를 가진 원유는 서로 다른 세탄가, 에너지 함량, 구름점(cloud point), 그리고 유황의 함량(sulfur content) 등의 특성을 지닌 디젤연료를 구성한다. 이들은 또한 가스, 가솔린, 중간 정제물, 그리고 찌꺼기 등 시장의 특성에 따라 달라지는 요구에 대응한 연료를 생산한다. 시장의 요구에 따른 서로 다른 정제품(refinery production)을 유지하는 유일한 방법은 “downstream conversion process”를 통하여 이루어진다. 이 과정은 큰 분자들이 열, 압력, 혹은 촉매에 의하여 작은 분자들로 바뀌는 공정이다. 대부분의 정유회사들은 진공 정제(vacuum distillation)이나 thermal cracking (visbreaking and coking), catalytic cracking and hydrocracking 등의 정유시설을 이용하여 원하는 제품을 생산하고 있다.

파라핀계(paraffinic) 의 함량이 높은 탄화수소는, 특히 왁스(wax) 함량이 높은 원유를 사용한 경우 저온 사양을 맞추기가 힘들지만, 일반적으로 연료의 점화능력이 좋은 것으로 알려져 있다. 그리고 “cracking process”는 wax 함량이 적은 혼합물(blend component)를 생산할 수 있지만 촉매나 thermal cracking에 의한 기름은 점화능력이 좋지 않다. 연료 완제품은 연료 요구사양에 맞추기 위하여 함유 성분에 대한 주의깊은 선택이 이루어져야 한다.

2. Diesel Fuel Properties

디젤연료의 요구사항은 예를 들어 미국의 ASTM D975와 같은 데에 명시되어 있다. 이러한 기준에 명시된 중요한 인자들은 다음과 같다.

- Cetane number
- Viscosity
- Cold behavior
- Flash point
- Volatility
- Sulfur
- Additives

2.1 Cetane Number

엔진에 분사된 연료의 점화능력은 세탄가(cetane number, CN)로 나타내는데, 세탄가가 높을수록 점화되기 쉽다. 점화능력이 좋은 세탄(n-hexadecane, $n-C_{16}H_{34}$)의 세탄가는 100이다. 세탄가의 기준으로 사용되는 또다른 연료혼합물(fuel blend)은 heptamethyl nonane으로서 이의 세탄가는 15로 지정되어 있다. 연료의 세탄가는 엔진의 표준 테스트 모드에서 기준연료와의 점화능력을 비교하여 결정된다. CFR Cetane Engine 시험법(ASTM D613)은 가장 널리 사용되는 방법이다. 만일 두가지 기준연료인 세탄과 heptamethyl nonane 혼합물의 점화능력과 동일한 점화능력을 가진 연료가 있다면, 이 연료의 세탄가는 다음의 식으로부터 구할 수 있다. 즉,

$$\text{Cetane Number} = \%n\text{-cetane} + 0.15(\% \text{heptamethyl nonane}) \quad (1)$$

디젤연료의 최소 세탄가는, 미국에서는 40, 그리고 일본과 독일에서는 45이다. 하지만 정속 운전과 PM 배출의 저감을 위해서는 조금 높은 50 정도의 세탄가가 바람직하다.

파라핀(paraffin)을 많이 함유할수록 연료의 세탄가는 높아진다. 한편, 분해된 연료의 성분(cracked fuel component)에서 발견되는 방향족(aromatic) 성분을 많이 함유한 연료는 점화능력이 떨어지고 따라서 세탄가가 낮아진다.

2.2 Cetane Index

CFR 엔진에서의 세탄가의 측정은 정확도에 문제가 있어서 새로운 방법이 필요하게 되었다. 세탄 인덱스(Cetane Index, CI)는 디젤연료의 세탄가를 측정하는 또다른 방법으로서, 디젤연료의 API gravity와 중간비등점(mid-boiling point)의 값으로 산정되는데, 디젤연료의 점화능력을 규정하기 위하여 이 방법이 널리 사용되고 있다. CI는 기준연료의 질(base fuel quality)을 제어하고 세탄가 증진 첨가제(cetane improver additive)에 의한 세탄가 향상의 정도를 제한하기 위하여 현재 디젤연료

의 상세표에 추가의 테스트를 거쳐 포함되도록 하고 있다. 예를 들어, 일부 규정에 의하면 최소 세탄가는 49, 그리고 최소 CI는 46으로 규정하고 있다.

CI를 산정하는 공식은 시기별로 다를 뿐만 아니라 연료의 조성이 변함에 따라라도 달라진다. 아래의 공식은 1980년 당시의 것(ASTM D976)이다.

$$C_I = 454.74 - 1.64141\rho + 0.00077474\rho^2 - 0.554t_{50} + 97.803\log^2(t_{50}) \quad (3)$$

여기에서,

C_I : cetane index (CI)

ρ : density at 15 °C, kg/m³

t_{50} : mid-boiling temperature, °C, corrected to standard barometric pressure

CI에 대한 새로운 식이 1988년도에 제안되어 현재 ASTM Standard Book에 ASTM D4737로 수록되어 있다. 새로운 공식 역시 연료의 밀도(density)와 휘발성(volatility)에 기준을 두고 있으나, 이는 밀도(density), 그리고 10%, 50%, 그리고 90% 증류온도(distillation temperature) 등 4개의 변수를 사용하고 있다.

2.3 Viscosity

유체의 점성(viscosity)은 유체의 흐름에 대한 저항을 나타내는 것으로서, 값이 크면 클수록 흐름에 대한 저항이 큰 것이다. 단위가 Pa·s 인 유체의 점성(dynamic or absolute viscosity)은 벽면과 1 m 떨어져 있는 1 m²의 면적을 가진 유체를 1 m/s의 속도로 움직이는데 필요한 힘(단위는 N)으로 정의된다. 동점성(kinematic viscosity)은 점성(dynamic viscosity)을 유체의 밀도로 나눈 값이다.

디젤연료의 점성은 분사될 적은 양의 연료까지도 정확히 제어해야 하는 연료분사 장치의 작동에 매우 중요한 물성치이다. 온도가 올라감에 따라 점성은 감소하기 때문에, 점성의 최대 및 최소 유효폭은 가능한 적게 유지되어야 한다.

저온에서 점성이 높은 연료는 연료의 유동을 저하시키고 결국 연료 계측챔버(metering chamber)를 충분하게 채우지 못할 수도 있다. 한편, 점도가 낮은 연료는, 특히 저속에서, 펌프 시스템의 누유(leakage)를 증가시킬 수 있다. 이러한 현상은, 고부하에서 운전 후 잠시동안의 정지를 거쳐 재시동을 걸 때 일어날 수 있다. 고부하 운전으로 인하여 이미 뜨거워진 분사 시스템의 온도가 엔진열을 받아 더욱 올라가서 연료의 점성을 낮추게 되어 연료를 냉각시키지 않으면 시동이 불가능한 상태가 될 수도 있다.

2.4 Cold Behavior

대부분의 디젤연료는, 왁스(wax)를 포함한 일정 비율의 파라핀계 화합물(paraffinic component)을 함유하고 있다. 저온에서는, 파라핀 결정(wax)의 침전(precipitation)으로 인하여 연료필터의 막힘(clogging)과 연료시스템의 간섭을 받을 수 있다. 연료의 물성치에 따라 파라핀 침전의 시작은 0 °C 부터 시작될 수 있다. 결과적으로, 겨울철 냉시동 문제를 해결하기 위해서는 겨울철 디

젤연료는 특별히 선정되고 다루어져야 한다.

아래의 세항목은 디젤연료의 냉시동을 나타내기 위하여 정의된 물성치들이다.

- Cloud point (CP) : 구름점(cloud point)은 연료가 차가워짐에 따라 왁스(wax)가 처음 보이기 시작하는 온도이다 (ASTM D2500).
- Pour point : 유출점(pour point)은 왁스(wax)의 양이 충분하여 연료가 굳어지기 시작하는 온도이다. (ASTM D97).
- Cold filter plugging point (CFPP) : 필터막힘점(cold filter plugging point)은 연료가 연료필터의 조밀한 그물망을 통과할 수 있는 최소온도를 말한다. CFPP 는 유럽에서 널리 사용되고 있다 (European standard EN 116:1981). 하지만 이것은 북미 장비에서의 북미 연료의 저온성능과의 상관관계가 적기 때문에 ASTM 에는 나오지 않는다.

일반적으로, 연료를 정제할 때 유동향상제(flow improver)를 연료에 첨가한다. 비록 유동향상제는 파라핀의 침전(precipitation)을 막지는 못하지만, 침전물의 결정성장(crystal growth)을 하지 못하도록 한다. 조그만 결정은 필터의 그물망(pore)을 통과할 수 있을 만큼 작기 때문에, 결과적으로, 필터의 성능을 저온영역까지 확대할 수 있다.

연료의 저온저항력은 파라핀 결정의 침전을 방지할 수 있는 첨가제에 의하여 좀 더 강화될 수 있다. 현재 사용되고 있는 겨울철 디젤연료는 최소한 -22°C 까지는 저온에 견딜 수 있다. 또다른 방법은 필터를 가열하거나, 혹은 다른 석유제품을 디젤연료에 첨가하는 것이다. 일반적인 가솔린 연료를 첨가제로 사용하여 침전을 지연시킬 수 있는데, 그렇지만 이 경우, 가솔린 연료의 세탄가가 매우 낮기 때문에, 혼합연료의 점화능력이 떨어지고 인화점(flash point)이 상당히 낮아진다.

연료의 구름점(cloud point)는 연료의 정제특성에 의해서도 영향을 받는다. 따라서 연료의 정제점(distillation point)의 제한이 이루어지는데, 겨울철 매우 추운 날씨가 나타나는 지역, 예를 들어 California에서는 315°C , 그리고 열대지역 혹은 아열대 지역에서는 379°C 로 제한되어 있다.

2.5 Flash Point

인화점(flash point)은 가연성 액체로부터 나온 증기(vapor)가 충분히 많아서 화염(flame)이 존재하는 경우 증기/공기 혼합물이 점화될 수 있는 최소온도이다. 인화점은 표준장비에서 표준시험 방법, 예를 들어 ASTM D93이나 ISO 2719에 따라 측정된다.

인화점의 중요성은 주로 연료 취급의 안정성과 관련이 되어 있다. 인화점의 온도가 너무 낮으면 화재위험이 존재한다. 이러한 이유로 인하여 정부기관과 보험회사에 의해 의무적인 최소 인화점이 지정되어 있다. 자동차 디젤연료의 일반적인 최소값은 각국에 따라 다양한데, 미국에서는 38°C , 그리고 유럽에서는 56°C 이다.

디젤연료의 인화점은 엔진의 배출특성의 관점에서는 중요하지 않다. 인화점의 변화는 자연점화온도(autoignition temperature)나 다른 연소특성에 영향을 미치지 않는다.

2.6 Volatility

디젤연료의 휘발특성(volatility characteristics)은 가열을 조절할 수 있는 표준장비에서 표본 연료로부터 연속적으로 증류가 일어날 수 있는 온도로 표현된다. 가장 널리 사용되고 있는 방법 중의 하나는 ASTM D86이다. 연료의 증류 혹은 끓는 영역(distillation or boiling range)은 연료의 화학적 조성에 의존한다. 따라서 이는 다른 물성치들, 예를 들어, 점성(viscosity), 인화점(flash point), 자연점화 온도(autoignition temperature), 세탄가(cetane number), 그리고 밀도(density) 등에 영향을 미친다.

샘플연료는 증류장비에 놓인 후 가열된다. 온도가 증가함에 따라 발생하는 증기(vapor)는 액체의 초기부피를 감지할 수 있는 관에서 응축되어 포집된다. 이러한 증류과정 중에 기록되는 정보는 다음과 같다.

- Initial boiling point (IBP)
- End point (EP) or final boiling point (FBP)
- Percent of condensate recovered
- Percent of non-volatile residue

아래의 Figure 1 은 온도가 올라감에 따라 증류되는 양을 나타낸 증류도(distillation graph)이다.

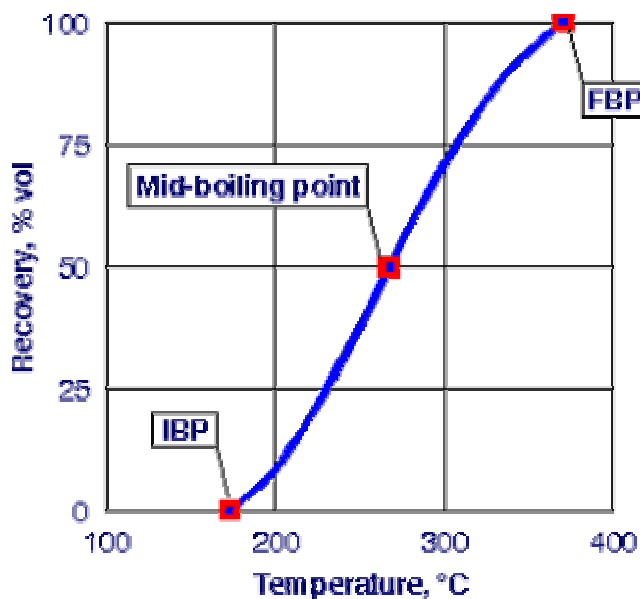


Figure 1 Typical distillation curve of diesel fuel

2.7 Sulfur

디젤연료는 화학적으로 결합되어 있는 유황성분(sulfur)을 함유하고 있다. 함유된 유황의 양은 원유의 질과 연료를 혼합(blending)할 때 사용된 성분에 따라 달라진다. 특히, 일부 crack

component의 유황 함유량은 매우 높다. 정유업자들은 수소를 사용함으로써 디젤연료의 유황함유량을 줄일 수 있다.

연료에 함유된 유황은 엔진에서 환경에 해로운 성분인 SO_2 로 변환되기 때문에 연료중 유황함유량은 규제되고 있다. 현재, 미국의 on-road에 사용되는 디젤연료의 유황함유량은 질량 대비 0.05% 수준이다. 이러한 규제치는 1993년 이전의 0.5% 규제치에 비하면 10배나 강화된 것이다.

2.8 Additives

오랫동안 가솔린 연료에 일반적으로 적용되고 있는 첨가제에 의한 연료 품질의 개선은 현재 디젤연료에서도 관심을 받고 있다. 다음과 같은 여러 첨가제를 사용함으로써 복수의 효과를 기대할 수 있다.

- 점화향상제(ignition improver)는 세탄가를 올리고 좀 더 조용한 연소를 얻을 수 있다.
- 반산화 진정제(anti-oxidant stabilizer)는 고온의 고무생성 반응(gum-forming reaction)과 침전물의 생성(sediment formation)을 방지할 수 있다.
- 청정제(detergent)는 분사노즐의 막힘(injection nozzle clogging)을 방지할 수 있다.
- 부식방지제(corrosion inhibitor)는 연료시스템에 물이 도입되었을 때 나타나는 금속 부분의 부식을 방지할 수 있다.
- 정전기방지 첨가제(antistatic additive)는 펌프의 작동이 매우 빠를 때 누적되는 정전기에 의한 폭발의 위험을 피할 수 있도록 가끔 디젤연료에 첨가된다.
- 거품방지제(anti-foaming agent)는 연료탱크에 연료를 채울 때 발생할 수 있는 문제를 해결하기 위하여 사용한다.
- 안개제거제(dehazer, demulsifier)는 가끔씩 아주 조밀하게 분산된 액적의 존재로 인하여 연료가 안개처럼 될 때 필요할 수도 있다.
- 윤활첨가제(lubricity additive)는 특히 자연적인 연료의 윤활성이 낮은 저유황연료를 사용할 때 종종 필요하다.
- 살충제(biocide)는 연료탱크 내에 박테리아(bacteria)와 균(fungus)의 성장을 억제하는데 사용된다.

첨가제의 함유량은 일반적으로 0.1% 이하이다. 따라서, 연료의 물리적 성질들, 예를 들어, 밀도(density), 점성(viscosity), 그리고 휘발성(volatility) 등은 변하지 않는다.

3. Typical Specifications

세계 각국에서 생산되는 디젤연료의 특성은 서로 다르다. 이러한 차이의 원인으로는, 원유의 형태,

가솔린과의 조화, 제트 연료와 디젤연료의 요구량, 그리고 기후 조건 등이 있다. 연료 성분의 가장 큰 차이는 미국 디젤연료의 세탄가인데, 전세계 다른 나라의 그것보다 훨씬 낮다. 그 이유는 미국에서는 디젤에 비해서 상대적으로 가솔린 연료의 수요가 많기 때문이다. 미국의 정유업체들은 가솔린의 최대 생산량을 자체 합의하였는데, 이로 인하여 가솔린의 부산물인 세탄가가 낮은 분해된 요소들을 많이 함유하고 있기 때문이다.

최근, 연료의 품질은 배출물 규제와 관련한 각국 규제의 영향을 받고 있는데, 일반적인 경향은 PM의 저감을 위한 저유황함유 연료의 사용이다. 많은 나라에서는 상대적으로 비용이 많이 들어가는 저유화연료의 생산을 장려하기 위해 세제 혜택을 부여하고 있다. 아래의 Table 1은 연료의 성분과 세제 혜택에 대한 예이다.

Table 1 Diesel Fuel Specifications

	Sulfur	Cetane No.	Total Aromatics	Density	T90/95	Tax Incentive
	max ppm	min	max % vol.	g/cm ³	max °C	\$/ton
US NO.2 (ASTM D975)	500	40	-	-	338	-
CARB ^a	500	40	10	-	338	-
EU 1996 (EN 590)	500	49	-	0.82~0.86	370	-
Japan No.2	500	45 ^b	-	-	350	-
Japan No.3	500	45 ^b	-	-*	330	-
Sweden Class I	10	50 ^b	5	0.80~0.82	285	97 ^c
Sweden Class II	50	47 ^b	20	0.80~0.82	295	54 ^c
Finland Sw II	50	47 ^b	20	0.80~0.82	295	34
Denmark Sw I	10	50/47 ^b	5	0.80~0.82	285	85
Denmark City Bus	500	50	-	0.82~0.855	325	50
UK City Diesel	10	49 ^b	-	0.80~0.83	-	37.5

a - or fuel must show emissions equivalent or better compared to CARB ref. fuel of 500 ppm S, 48 cetane number, 10% aromatics, 1.4% polyaromatics, 0.83-0.86 g/cm³ density, max T90 of 321°C.
 b - cetane index
 c - initial tax incentive at introduction (1991), current tax incentive lower (e.g. \$76/ton Swedish Class I in 1998)

아래의 Table 2는 본 조사가 이루어진 1994년 겨울 미국, 일본, 그리고 독일에서의 디젤연료 특성을 나타낸다. (Owen, 1995) 조사값(“min”, “mean”, 그리고 “max”)는 미국과 독일에서는 20개의 연료 샘플, 그리고 일본에서는 26개의 연료 샘플을 대상으로 한 것이다. 조사된 데이터는 각국의 디젤연료 표준과 비교한 것이다.

Table 2 Diesel Fuel Standards and Survey Data

Property	US East Coast	Japan Grade 2	Germany
----------	---------------	---------------	---------

	ASTM D975	min	mea n	max	JIS K2204	min	mea n	max	DIN 51601	min	mea n	max
Density,kg/m3 @15°C		833.2	846.3	851.9		823.1	935.0	844.5	820~860	824.9	834.3	844.6
Viscosity, mm2/s @20°C									2.0~8.0	3.278	3.953	5.120
@30°C					2.5 min	3.092	3.859	4.872				
@40°C	1.9~4.1	2.066	2.348	2.711								
Sulfur, % m/m	0.05 max	0.013	0.027	0.036	0.2 max	0.068	0.154	0.194	0.2 max	0.051	0.124	0.196
Cetane number	40 min	41.7	44.9	49.8	45 min	47.0	54.9	59.0	45 min	48.0	51.6	53.6
Cetane index 1980 equation		43.5	45.1	50.2		52.8	55.7	58.0		47.8	50.2	53.9
1988 equation		43.3	45.2	50.1		52.7	56.5	59.9		48.2	50.2	53.8
Cloud point, °C		-19	-14	-7		-11	-5	-1		-13	-9	-6
Pour point, °C		-45	-29	-24	-7.5 max	-33	-16	-8		-41	-32	-26
CFPP, °C		-36	-22	-16	-5 max	-12	-9	-6	-15 max	-32	-28	-21
Wax*, % m/m		1.0	1.6	2.1		2.8	4.0	6.1		0.7	1.4	2.8
Distillation,°C									see **			
IBP		148	174	206		151	172	209		150	173	186
20%		209	221	229		215	242	260		198	216	235
50%		242	253	264		274	285	298		241	257	280
90%	282~338	305	312	322	330~350	318	336	347		309	328	363
FBP		340	344	352		339	360	375		329	355	388

* - 10°C below cloud

** - 65% max @250°C, 85% min @350°C

참 고 문 헌

1. Lee, R., Pedley, J., and Hobbs, C., 1998, "Fuel Quality Impact on Heavy Duty Diesel Emissions : A Literature Review," SAE 982649.
2. Owen, K., and Coley, T., 1995, "Automotive Fuels Reference Book," 2nd edition, SAE, Warrendale, PA.