

연료가스 중의 부취제 농도 분석

김영구, 김원호, 김병후

한국가스안전공사

A study on the analysis of odorant in fuel gases.

Younggu Kim, Wonho Kim, Byunghoo Kim

Korea Gas Safety Corporation

1. 서론

가스 산업은 1800년대 초에 시작되었으며¹, 가스는 석탄에서 제조되어 조명용으로 처음 사용되었다. 가스는 액체나 고체보다 다루기가 어렵기 때문에 운반·보관·저장 등의 공정이 어려우나 연구용, 분석용, 연료용 등의 수요가 점점 증가하고 있다. 취급면에서 단점이 많이 존재하므로 가연성, 독성가스인 경우에는 안전하게 취급하기 위한 연구가 오랫동안 지속되어 왔다. 일산화탄소 등과 같은 독성가스와 매탄, 프로판, 부탄 가스 등의 연료용 혹은 산업용 가스는 무향 무취 무색이므로 누설시 인명 및 재산 피해가 야기되므로 가스 누설시 이를 감지할 수 있는 연구가 필요하다.

가스가 누설시 신속히 감지할 수 있는 방법에는 다음의 3가지가 있다. 첫째, 무색의 가스인 경우에 가스내에 무독성이면서 색을 가지고 있는 가스를 미량 첨가할 수 있다. 그러나 색을 감지할 수 있는 경우에는 시계가 양호한 곳에서는 감지가 될 수 있지만 시계가 불량한 곳에서는 사용할 수 없다. 색에 의하여 심한 혐오감을 느낄 수 있다는 단점이 존재한다. 둘째, 가스누설 경보기를 설치하여 일정 농도이상의 가스가 누설시 감지하여 경보를 내게 할수 있다. 이 방법은 가스 누설을 자동적으로 알려주는 장점이 있지만 온도 습도 등에 따라 기기의 센서의 민감도가 변화할 수 있으며 독성을 나타내는 농도 혹은 가연성 가스인 경우에는 폭발하한보다 낮은 농도에서 검출이 되어야 한다. 셋째, 인간의 취각기관을 사용하여 가스누설을 감지하여 사골을 예방하는 방법이 있다. 이 방법은 표 1에 보여 주는 바와 같이 부취제의 냄새역치가 매우 작기 때문에 가

스누설시 쉽게 감지할 수 있다.

표 1. 연료용가스와 부취제의 물리화학적 성질²

화합물	폭발하한 (v/v)	분자량 (MW)	밀도 (g/cm ³)	비점	냄새역치 v/v ppm
메탄	5.3	16.0	0.426	-161.5°C	.
프로판	2.2	44.0	0.508	-42.1°C	.
n-부탄 i-부탄	1.8	58	0.584 0.563	-0.5°C -11.7°C	.
EM	.	62	0.8543	34°C	0.0003
DMS	.	62	0.85	35°C	0.002
THT	.	88	0.9999	122°C	0.004
TBM	.	90	0.799	64°C	0.0005

전 세계적으로 각 가정의 연료로 널리 사용되고 있는 천연가스(메탄), 액화석유가스(부탄, 프로판)는 완전연소로 무공해이므로 안전하게 사용하기 위해 가스에 취기성이 매우 높은 황화합물을 10-40ppm단위로 첨가하고 있다. 미량으로 첨가하고 있는 부취제의 농도를 정성 및 정량 분석하는 것은 매우 중요하다. 그리하여 LPG와 천연가스에 미량 첨가된 부취제를 분석하는 것과, 부취제의 취기강도는 일정농도가 되면 더 이상 상승하지 않기 때문에 부취제의 주입농도를 연구하는 것은 중요하다. 여기서는 GC/FPD를 사용하여 몇가지 부취제(EM, DMS, TMB, THT)을 분석하였으며 용기속에 액화되어 있는 부취제의 분배계수에 관하여 고찰하였다.

2. 실험

실험장비는 황화합물 전용 검출기인 염광검출기(FPD)가 장착된 가스 분석기(GC5890 SERIES II)이었다. 가스분석기에 내장된 칼럼은 황화합물 전용 모세관 칼럼인 HP-1(Supleco 2-4158 SPB, SulfurTM : 30m 길이, 내경은 0.32mm, 필름의 두께는 4.00 μ m임), 3ml 용량의 가스루프를 사용하였다. 운반기체로서 헬륨가스와 공기, 수소가스를 사용하였다. 시료주입구 온도는 150°C, 검출기 온도는 280°C, 오븐의 온도조건은 60°C/ 9°C/min /110°C/175°C/15min, 무분할 조건으로 하였다.

분석을 위하여 표준가스를 구입.제조하였다.

표준가스는

EM 9.6ppm w/w /propane balanced
 DMS 10.3 ppm w/w /propane balanced
 TBM/THT 6.8/3.2ppm w/w /methane balanced
 TBM/THT/DMS 10.3/6.2/4.1ppm w/w /propane balanced

(제조회사 : 미국 가스전문업체 MG industries)이었다.

또한 자체적으로 EM, DMS, TBM/THT(3:7), CP630원액을 에탄올에 묽혀 1,000ppm w/w 용액으로 제조하였다. 이 용액을 주사기로 일정량을, 바탕가스가 질소인 5 l 공기포집백에 주입하여 원하는 농도의 표준가스를 얻어 분석에 이용하였다. 운반가스의 유속은 1.5 ml/min으로 하였다. 9.3ppm~93ppm의 EM의 농도 범위에 대하여 표준검정선을 얻었다.

4.결론

1)정성분석

그림 1~그림 3에서 보여주는 바와 같이 EM, DMS, TBM, THT의 머무름 시간은 각각 3.22분, 3.42분, 4.54분, 8.84분이었다.

가스분석의 원리는 컬럼의 내벽 부분의 고정상과 이동상인 용질의 상호작용으로 말미암는 물리화학적 성질의 차이와 용질의 분자량 및 여러 요인에 의하여 분리가 된다. 그중에서도 고정상과 이동상의 상호작용에 의하여 주로 분리가 일어난다³.

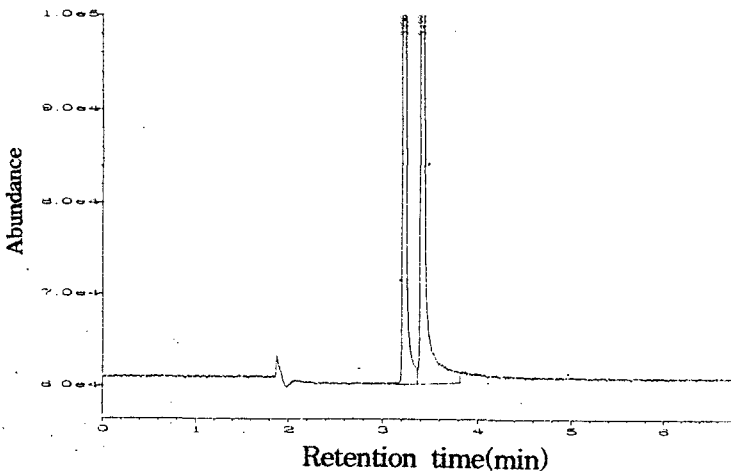


그림 1. EM과 DMS의 크로마토그램

가스 루프를 통해 시료주입하여 분석한 결과, 머무름시간이 3.232분, 3.422분의 피크가 각각 EM과 DMS에 해당된다.

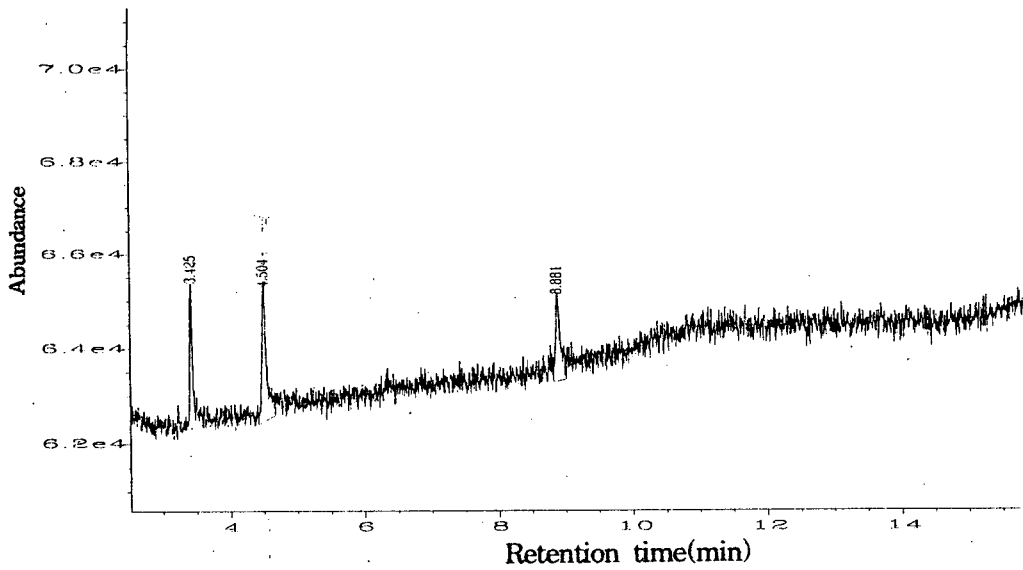


그림 2. DMS, TBM, THT의 크로마토그램

가스 루프를 통해 시료주입하여 분석한 결과, 머무름시간이 3.425분, 4.504분, 8.881분의 피크가 각각 DMS, TBM, THT에 해당된다.

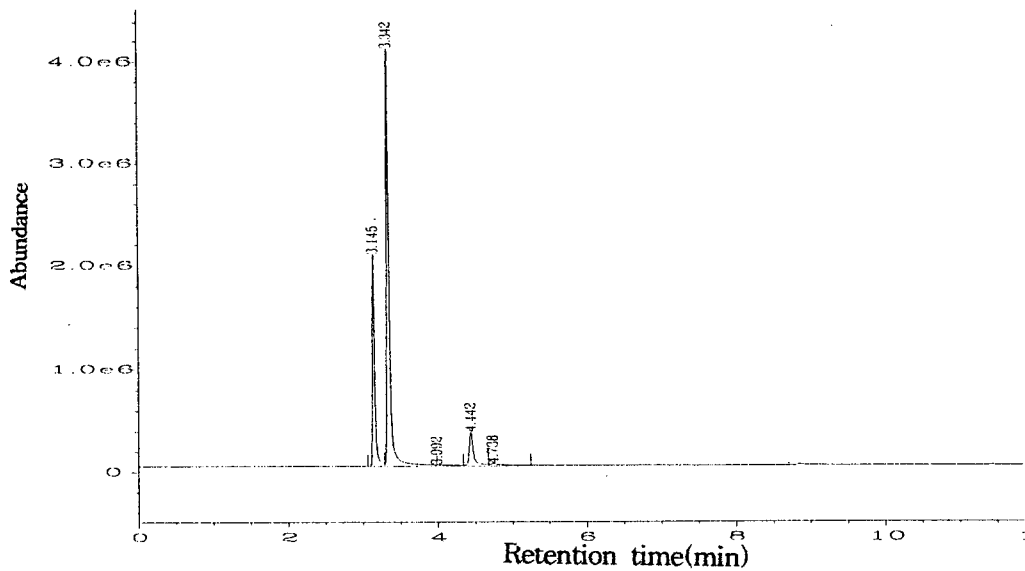


그림 3. CP630(EMS, DMS, TBM)의 크로마토그램

머무름시간이 3.425분, 4.504분의 피크가 각각 DMS, TBM에 해당된다.

EM 과 DMS는 표1에서 보여 준 바와 같이 물리화학적 성질이 유사한 점이 많지만 EM은 티올(-SH)작용기가 있고 DMS는 이황화(disulfide: -S-)작용기가 존재한다. 그러므로 EM은 쌍극자모멘트, 즉 극성도가 크다. 본 실험에서 사용한 HP-1(컬럼의 내벽부분을 dimethylpolysiloxane로 얇게 처리하였음)의 내벽부분은 비극성을 띠므로 극성도가 큰 EM은 DMS보다 빨리 용출되어 나온다. TBM/THT의 경우에도 동일하게 적용되어 THT보다 상대적으로 분자량이 큰 TBM이 빨리 용출되었다. 또한 기체의 확산속도도 영향을 주나 극성도에 비하여는 상대적으로 적게 기여한다.

2) 정량분석

(1) 표준가스의 분석

표준가스 EM의 농도(9.3 ~93ppm w/w)의 시료를 분석하여 검정곡선을 얻었다. 9.3 ~37.2ppm w/w의 농도에서 좋은 직선도를 나타내었으며 37.2 ~93ppm w/w에서는 포물선 모양의 곡선의 형태였다. 이 표준 검정선에 따라 경인지역에 있는 액화석유가스 용기 충전소와 부탄캔제조사 4개소 제품의 부취제 농도를 분석하였을 때 다음과 같았다.기체상으로 시료를 채취하여 분석시 EM농도는 6.2 ~30.8 ppm w/w이었으며, 액상으로 시료를 채취하여 시료를 분석하였을 때 부취제의 농도는 8.6 ~101ppm의 범위를 보여주었다.

(2) LPG실린더와 부탄캔의 부취제의 분배계수

표2 에 의하면 프로판을 바탕가스로 하는 EM의 분배계수는 0.290이나 부탄을 바탕가스를 하는 경우에는 0.317로서 큰 값을 보여준다. 이는 부탄이 프로판보다 분자량이 크고 비등점이 높기 때문에 상대적으로 분배계수의 값이 큰 것으로 생각된다.

표 2. 부취제의 분배계수 (25°C)

횟수	액체상 농도 (ppm w/w)	기체상 농도 (ppm w/w)	분배계수(K)	바탕가스
1	101	29.7	0.294	프로판
2	106	30.8	0.291	프로판
3	73.3	21	0.286	프로판
4	73.2	24	0.316	부 탄
5	35.0	10.7	0.306	부 탄
6	35.3	11.7	0.331	부 탄
7	74.8	24.0	0.321	부 탄

부취제 농도에 분석으로 몇 다른 연구진에서 GC/MS로 분석한 경우가 있지만 이 경우에는 가스상에 있는 모든 화합물을 분석하여야 하기 때문에 많은 시간이 소요되나 본 연구에서는 황화합물의 농도만 구하기만 하면 되기 때문에 황화합물 분석 전용인 FPD를 사용하면 빠르고 정확하게 부취제의 농도를 분석할 수 있었다.

본 연구의 내용을 요약하면 다음과 같다.

37.2ppm w/w의 이하의 농도에서는 농도와 abundance의 값이 높은 직선도를 보인다(상관직선도 $r=0.990$). 그러나 50ppm 이상이 되면 약간의 포물선 형태의 곡선을 나타낸다.

컬럼내 부취제 분자의 머무름시간은 극성도가 클수록 분자량이 작을수록 빨리 용출된다.

분자량이 큰 바탕가스일수록 부취제의 분배상수는 큰 값을 보여 준다. 그리하여 부탄가스에서 보다 프로판가스에는 상대적으로 더 많은 양의 부취제를 주입하여야 한다.

5. 참고문헌

1. Institute of Gas Technology Odorization Conference Chicago Illionis 1997 April 28 - May 2
2. Institute of Gas Technology Odorization Conference Chicago Illionis 1997 April 28 - May 2
The Merk index 1996.
3. 분석화학 박영사 최규원 1982 p563