

LPG에서 혼합 부취제(TBM/DMS)의 취기 상승에 관한 연구

김영구, 박교식, 김지윤

한국가스안전공사 가스안전기술연구센터

A Study on enhancement effect of odor intensity for blend odorant(tert-butyl mercaptan/dimethyl sulfide) in LPG

Younggu Kim, Kyoshik Park, Jiyeon Kim

Korea Gas Safety Corporation, Gas Safety Technology Research Center

서론

연료가스에 주로 사용되고 있는 가스의 종류는 천연가스와 액화천연가스가 있다. 가스에 미량 존재하는 황화합물로 말미암아 취기가 존재하여 가스에 취기성 물질을 첨가하는 것에 대하여 부정적이었으나, 1937년 영국에서는 가스 냄새를 인지하지 못하여 293명 인명을 앓아간 대형 가스 사고 이후, 서구 등에서는 가스에 냄새나는 물질을 첨가하는 것을 법으로 규제하게 되었다. 현재 대부분의 국가에서는 공기중의 100분의 1 혹은 폭발하한의 1/5에서 냄새나는 물질을 첨가하는 기준으로 부취제 농도를 관리하고 있으며, 우리나라와 일본은 공기중의 1,000분의 1 농도에서 냄새나는 물질을 가스에 첨가할 것을 법규로 삼아 관리하고 있다.[1]

부취제는 공기 중의 ppb 농도에서도 가스취기를 나타내며 최소인지농도를 냄새역치라 하며 냄새의 성질까지 구분 가능한 농도를 인식역이라 한다.[2,3] 정유사/가스수입사 혹은 도시가스제조사는 Figure 1.에 나타낸 물질을 단일 혹은 혼합물로 천연가스나 액화석유가스에 첨가하고 있다.

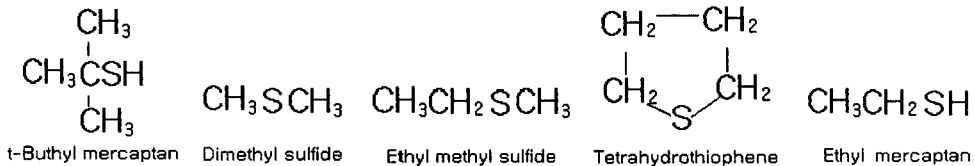


Figure 1. Chemicals used as gas odorants

천연가스 공급사는 혼합부취제 THT/TBM(70% : 30%)를 천연가스에 미량 첨가하여 공급하고 있으며, 정유사/가스수입사에서 에틸머캡탄, CP-630(터셔리부틸머캡탄, 황화이메틸, 황화메틸에틸, 펜탄, 헥산의 혼합물)을 LPG에 미량 첨가하여 공급하고 있다. 본 연구에서는 새로운 혼합부취제인 DMS/TBM(70:30)의 액체상과 가스상의 조성에 관한 연구를 통하여 취기 상승효과를 연구하였다.

실 험

시료의 준비

액화프로판(무취 99.9 % 순도)은 (주)성진가스에서 구매하였다. 표준 혼합 부취제 DMS/TBM(70%:30%)은 엘프 아또캠에서 시험용으로 제공한 VIGILEAK7030으로 대신하여 사용하였으며, DMS(97%)와 TBM(97 %)은 일본의 (주)화광약품에서 구입하였다. 표준가스는 자체적으로 Mass Flow Controller를 사용하여 테들러백에 질소가스(순도 99.9 % 이상)를 일정량 채운 후 가스채취용 미세주사기를 사용하여 황화합물을 넣어 제조하거나, 투명고압병에 무취노말부탄(순도99.9% 이상)을 넣어 -20 ℃로 유지한 후, 0.519 %-VIGILEAK7030을 주입하여 제조하였다. 이 액화부탄가스를 액상으로 테들러백에 채취하여 기화시킨 후 분석하였다. 액화프로판은 상온에서 높은 압력으로 인하여 고압용 서스실린더(부피 350cc)을 진공으로 한 후 -20 ℃로 냉각하여 VIGILEAK7030과 액화프로판을 넣어 원하는 농도의 유취프로판을 만든다.

분석 방법

분석장비는 염광광도검출기가 장착된 가스 분석기 (HP5890 series II / FPD)이며, 분석조건은 다음과 같다. 칼럼은 HP-1(Supleco 2-4158 SPB, SulfurTM : 30m길이, 내경은 0.32mm, 필름의 두께는 4.00 μ m)를 사용하였고, 5ml 용량의 가스루프와 운반기체(carrier gas)는 질소를 사용하였고 공기·수소 등을 사용하였다. 시료주입은 가스밸브시스템이며 시료주입구의 온도는 100 ℃로 하였다. 검출기의 온도는 150 ℃이었으며, 오븐의 온도조건은 다음과 같다. 30 ℃에서 1분간 머무르게 하였으며, 125 ℃까지 분당 5 ℃씩 온도 증가시키고, 125 ℃에서 5분간 유지하며 무분할 조건으로 시료를 분석하였다.

결 론

검출기의 종류에 따라 크로마토그램의 면적과 농도 사이의 상관관계는 일반적으로 직선성을 띠는 경우가 많으나, 본 연구에서 사용한 염광광도검출기(FPD)는 직선성에서 많이 벗어나므로 다음의 식으로서 보정을 할 수 있었다.[4]

$$A = k C^r \quad (1)$$

여기서 A는 크로마토그램의 면적, C는 황화합물의 농도, k는 상수, r은 검출기의 반응지수(response index)이다. (1) 식을 변형하여 상용대수를 취하면 다음의 (2) 식이 된다.

$$\log(C) = a + m \log(A) \quad (2)$$

(m=1/r, a=-logk)

본 실험 결과를 통하여 확인된 검출기 반응지수는 부취제의 종류와 농도에 따라 각각 다른 값을 보여 주었다. 그리하여 DMS의 경우는 Figure 2.에 보여주는 바와 같으며 이것을 수식으로 표시하면 다음과 같다.

$$\log(C) = -2.01 + 0.469 \log(A) \quad r^2 = 0.997 \quad (3)$$

(DMS 농도 : 0~50 ppm w/w)

또한, Figure 3 은 TBM 농도에 따른 피크 면적에 관한 상관 관계를 나타내고 있으며 이것을 식으로 나타내면 다음과 같다.

$$\log(C) = -3.17 + 0.645 \log(A) \quad r^2 = 0.9999 \quad (4)$$

(TBM 농도 : 0~10 ppm w/w)

$$\log(C) = -1.86 + 0.433 \log(A) \quad r^2 = 0.986 \quad (5)$$

(TBM 농도 : 10~20 ppm w/w)

TBM의 경우 10 ppm w/w(4.89 ppm v/v)이상의 농도에서는 (4)식의 직선성에서 벗어나 (5)식과 같은 상관관계식이 필요하였다. 그러나 DMS의 경우에는 고농도에 대하여도 (3)식을 통하여 미지 시료의 농도를 분석할 수 있었다.

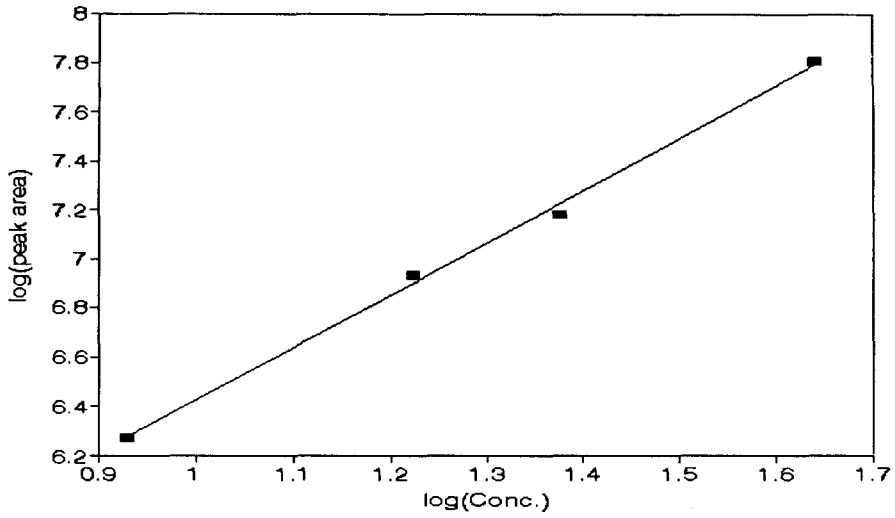


Figure 2. Relationship between DMS concentration and peak area

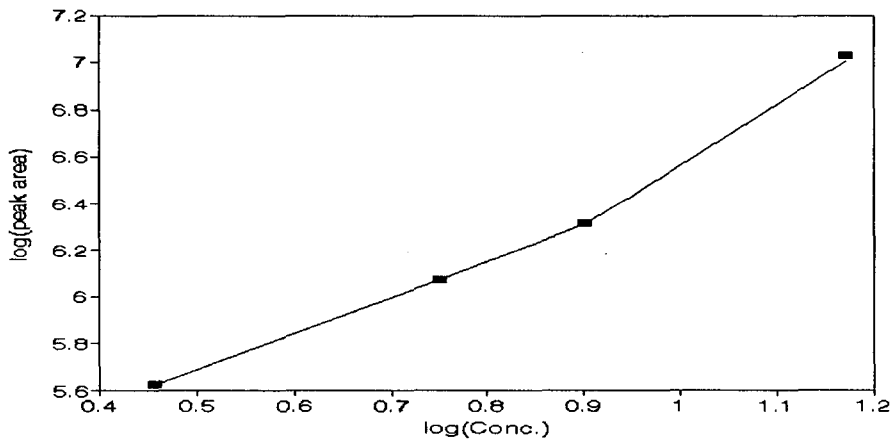


Figure 3. Relationship between TBM concentration and peak area

Figure 4.의 상단은 프로판 액상에서, 하단은 프로판 기상 시료를 채취하여 분석한 크로마토그램이며 DMS는 3.5 분 정도, TBM은 4.8 분 정도에 분리됨을 알 수 있었다.

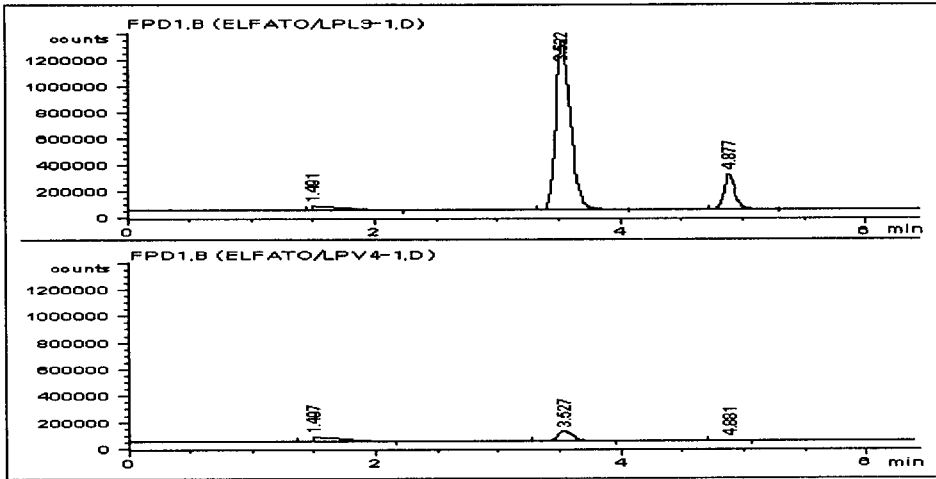


Figure 4. Chromatogram of VIGILEAK7030 in liquid phase and gas phase, where basis gas is propane.

미국 가스기술연구소(IGT)의 결과에 의하면, 25 °C의 LPG에서 DMS와 TBM의 분배상수는 각각 0.260, 0.0879[5]이나 우리 실험 결과는 각각 0.314, 0.0882이었다. 위의 두 실험 결과를 비교할 때 TBM에 관한 실험 결과는 유사하나 DMS에 대하여는 약간의 차이를 보여준다. 그 이유는 다음과 같은 실험 조건의 차이에서 근거한다고 생각된다. 첫째, 우리와 IGT사이의 액화프로판의 순도 차에서 근거 할 수 있으며, 둘째 분배상수는 액상과 기상의 평형상태에서 결정되어야 한다. 그러나 기상의 경우는 시료채취를 위하여 부득이 액상의 프로판을 미량씩 기화후 포집·분석하였기 때문이라 생각된다. 비점이 낮은 DMS는 비평형조건에서 평형상태보다 많은 양이 기화하였으리라 생각되나 비점이 상대적으로 높은 TBM의 경우는, IGT와 우리 실험결과가 유사한 값을 보여주고 있다.

혼합물로 존재하는 경우는 0.287, 0.0954로서 단일부취제로 존재시의 분배상수와는 다른 값을 보여 주었다. TBM의 경우는 단일 부취제로 존재할 때보다 12.3 %의 분배상수가 증가하였으나, DMS는 오히려 9.4 %의 감소되었다. 최소인 지농도(2.0 ppb)가 낮은 DMS의 분배상수는 낮아지는 반면, 최소인지농도(0.5 ppb)가 높은 TBM의 분배상수는 소폭 증가하여 취기상승효과를 나타내고 있다.

참고문헌

1. Odorization-an overview : Institute of Gas Technology, (1997), 7
2. 한국가스안전공사, 연료가스내 부취제 적정농도 관리개선 방안에 관한 연구, 1997
3. Duane V. Kniebe, Understanding olfactory perception and relationship to gas Odorization : Institute of Gas Technology(1997)
4. Raymond P.W. Scott. Chromatographic Detectors, Marcel Dekker, Inc, New York(1966) 21
5. J. Thomas, E.R., Ng, H,J and Robinson, D.B. Symposium on LP GAs Odorization Technology, Dallas, Texas(1989) 25