

과학자는 GC 蒸溜의 미래

— 新技術開發研究所 —

I. 머리말

가스크로마토그래프蒸溜(Gas Chromatographic Distillation : GC 蒸溜로 약칭)는 중질의 휘발유 및 등·경유의 蒸溜(ASM D-86)나 증질유의 減壓蒸溜(D-1160) 및 원유의 蒸溜(D-2892) 등의 蒸溜시험법에 없는 많은 특징을 갖고 있다.

GC 蒸溜는 이미 20여년전부터 美國에서 연구개발이 추진되어, ASTM 시험법으로 1973년에 D-2887(沸點範圍 55~538°C)과 1978년에 D-3710(沸點範圍 260°C 이하)이 제정되었고, 原油의 GC 蒸溜法은 1976년에 제안되었다.

근년들어서 GC 蒸溜가 크게 주목되기 시작한 이유로는 가스크로마토그래피의 진보, 특히 데이터처리시스템의 컴퓨터化的의 현저한 發展에 따라 자동분석이 가능하게 되어 널리 보급되기 때문인 것으로 보인다.

특히 蒸溜試驗은 플랜트관리나 제품의 품질관리 및 연구·실험에 없어서는 안되는 試驗인데, 이것을 가스크로마토그래프로 측정할 수 있다는 것은 매우 큰 효용가치가 있는 것이다. 예컨대, 蒸溜性狀 외에도 比重, 휘발유의 蒸氣壓 및 등·경유의 引火點 등이 동시에 구해질 가능성이 있다는 점과 GC 蒸溜가 規格試驗法으로 확립되기를 바라는 해외의 活潑한 동향에 비추어서 더욱 그러하다.

다만, 여기서는 현재 시행되고는 있으나 아직도 약간의 검토여지가 있는 D-3710과 Proposed Method인 원유의 GC 蒸溜法을 제외하고, 가장 일반

적으로 활용되고 있는 D-2887法을 중심으로 GC 蒸溜의 개요 및 종래의 蒸溜法과의 비교 등을 하기로 한다.

II. GC 蒸溜의 특징과 測定原理

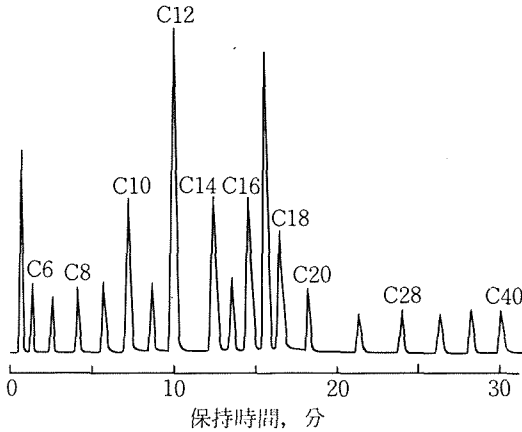
GC 蒸溜는 종래의 蒸溜法에 비하여 다음과 같이 많은 특징을 가지고 있다.

- ① 試料量이 數 μ l의 소량이라도 된다.
- ② 넓은 沸點範圍의 측정이 가능하다.
- ③ 자동분석이 가능하고 조작이 간편하다.
- ④ 眞沸點에 가까운 蒸溜性狀이 얻어진다.

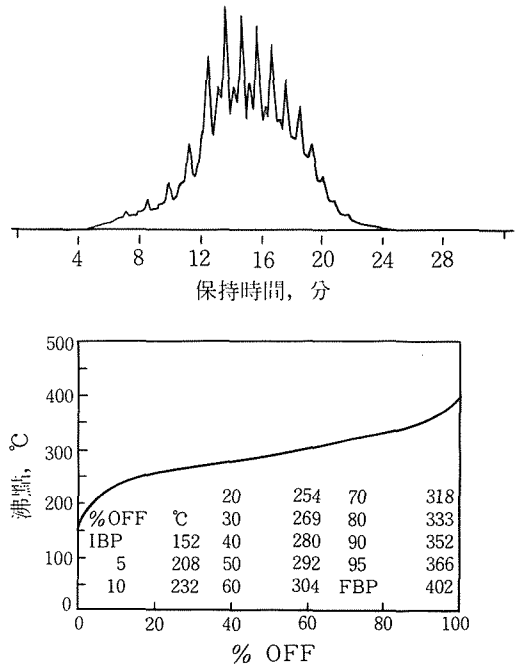
그런데, GC 蒸溜는 가스크로마토그래프를 사용해서 하는 일종의 沸點分布測定法으로서, 數10段의 精密蒸溜에 상당하는 蒸溜性狀이 얻어지는 것이다. 따라서, D-86, D-1160과 같이 試料를 가열하여 沸點을 측정하는 방법과는 본질적으로 다르고, 오히려 蒸溜性狀으로서는 D-2892의 TBP(Ture Boiling Point; 眞沸點)에 가까운 것이다.

원리는 無極性 充填劑(실리콘系 등)의 짧은 칼럼(3mm ϕ × 50cm 정도)을 사용한 가스크로마토 장치에 試料 數 μ l를 주입하여 昇溫分析을 하면 炭化水素成分은 沸點順으로 분리 溶出한다. 각 성분의 溶出時間(GC 용어로 保持時間; Retention Time)과 沸點은 直線關係에 있다. 따라서 일정 분석조건에서 既知 沸點은 n-파라핀 混合標準物質을 분석하여 保持시간과 沸點의 관계를 구해 줌으로써 未知 試料의 경우에도 保持시간을 沸點으로 환산할 수가 있다. 標準物質의 크로마토그램을 <그림-1>에 보였다.

〈그림-1〉 n-파라핀 混合物的 크로마토그램



〈그림-2〉 輕油의 크로마토그램 및 蒸溜性狀



溶出量(D-86, D-1160의 溜出量에 상당)은 분석개시에서 종료까지 크로마토그램의 면적을 일정 간격으로 구하여 累計해 나간다. 이들 하나하나의 면적과 전체의 면적(溶出量 100%)과의 비를 구하여 그 시간까지의 溶出量으로 한다. 保持시간과 沸點은 直線關係이므로, 다시 말하면 어느 沸點까지의 溶出量을 구한 셈이 된다.

통상, 분석중의 데이터採取間隔은 4秒 전후, 30~40분의 분석으로 약 500개의 데이터數가 된다. 이 데이터를 인위적 계산으로 해석처리하기는 곤란하지만, 현재 데이터처리는 거의 컴퓨터化되어 있어서 蒸溜性狀이 자동적으로 구해지도록 되어 있다. 實試料의 分析例를 〈그림-2〉에 소개하였다.

Ⅲ. GC蒸溜와 종래의 蒸溜法과의 상관

GC蒸溜와 종래의 蒸溜와는 전혀 異質의 蒸溜法으로서 동일시할 수는 없다. 그러나, GC蒸溜를 종래의 蒸溜法 대신으로 널리 활용하기 위해서는

〈表-1〉 D-2887(GC蒸溜)에서 D-86에의 變換式(Ford式)

溫度單位: °F

Calculations

- D 86 IBP = 46.566 + 0.58289(D 2887 10%) + 0.34795(D 2887 IBP)
- D 86 10% = 33.308 + 0.61562(D 2887 10%) + 0.35110(D 2887 20%)
- D 86 20% = 22.411 + 0.48903(D 2887 30%) + 0.27528(D 2887 20%) + 0.21713(D 2887 10%)
- D 86 30% = 14.431 + 0.47035(D 2887 30%) + 0.28368(D 2887 20%) + 0.22784(D 2887 50%)
- D 86 50% = 4.876 + 0.97597(D 2887 50%)
- D 86 70% = 0.911 + 0.51975(D 2887 80%) + 0.33260(D 2887 70%) + 0.10159(D 2887 30%)
- D 86 80% = 0.279 + 0.75936(D 2887 80%) + 0.28333(D 2887 95%) - 0.09975(D 2887 FBP)
- D 86 90% = -1.973 + 0.61459(D 2887 90%) + 0.31909(D 2887 95%)
- D 86 FBP = 34.179 + 1.14826(D 2887 95%) - 0.59208(D 2887 90%) + 0.31542(D 2887 FBP)

〈表-2〉 D-2887(GC蒸溜)에서 D-1160에의 變換式(ARCO式)

溫度單位: °F

Calculations	
D 1160 IBP=	574.651+0.36601(D 2887 IBP)+0.38512(D 2887 10%)−0.59016(D 2887 90%)
D 1160 5%=	86.902−0.38256(D 2887 5%)+1.93106(D 2887 10%)−0.62442(D 2887 30%)
D 1160 10%=	12.636+1.86531(D 2887 10%)+0.11266(D 2887 IBP)−0.97294(D 2887 5%)
D 1160 20%=	32.446+1.19947(D 2887 20%)−0.23976(D 2887 5%)
D 1160 30%=	10.393+1.28208(D 2887 30%)−0.30702(D 2887 10%)
D 1160 40%=	7.249+1.11675(D 2887 40%)−0.14638(D 2887 5%)
D 1160 50%=	−7.867+1.15067(D 2887 50%)−0.17028(D 2887 10%)
D 1160 60%=	−20.782+2.17180(D 2887 60%)−1.18749(D 2887 50%)
D 1160 70%=	−28.279+0.03982(D 2887 70%)+0.94972(D 2887 80%)
D 1160 80%=	−56.822+1.30606(D 2887 80%)−0.28399(D 2887 50%)
D 1160 90%=	−54.743+1.04010(D 2887 90%)
D 1160 95%=	56.080+1.42752(D 2887 95%)−0.25148(D 2887 50%)−0.27243(D 2887 FBP)

相關條件이 필요하다. 그래서, 수많은 연구가 진행되었고 이미 GC蒸溜에서 D-86으로의 變換式은 美國의 Ford 등에 의해서 〈表-1〉의 式이 나왔고, D-1160으로의 變換式은 ARCO(Atrantic Richifield Company)에서 〈表-2〉의 式이 공표되어 사용되고 있다. 각국에서는 GC蒸溜에 대하여 조직적으로 연구활동을 하고 있으며, 이미 GC蒸溜(D-2887)와 TBP와의 비교 및 전기한 變換式의 타당성 등에 대하여 검토가 진행되고 있는데, 이러한 검토데이터를 기초로 하여 GC蒸溜와 從來法에 의한 蒸溜性狀과 비교한 결과에 대하여 다음에 소개한다.

1. GC蒸油와 TBP蒸溜(D-2892)

현재, 원유의 GC蒸溜法이 확립되어 있지 않기 때문에 燈油試料에서의 GC蒸溜와 TBP蒸溜의 性狀比較例를 〈表-3〉에 보였다. IBP(Initial Boiling Point)에 약간의 差를 볼 수 있으나, 다른 溜出點에서는 2°C 이내의 差가 있어 GC蒸溜는 精密蒸溜와 동등한 결과가 얻어지는 것을 이해할 수 있을 것이다.

여기서는 TBP와의 비교에 대하여 燈油試料의 예를 보였는데, D-2887에는 高沸點溜分도 양자는 비교적 잘 일치한다고 기술되어 있고, 重質輕

〈表-3〉 D-2887(GC蒸溜)과 D-2892(TBP蒸溜)와의 蒸溜性狀 비교

(%)	燈 油(°C)	
	D-2887 GC 蒸溜	D-2892 TBP 蒸溜
IBP	108	100
10	164	166
30	190	189
50	210	209
70	231	232
80	244	244
90	260	—
FBP	300	—

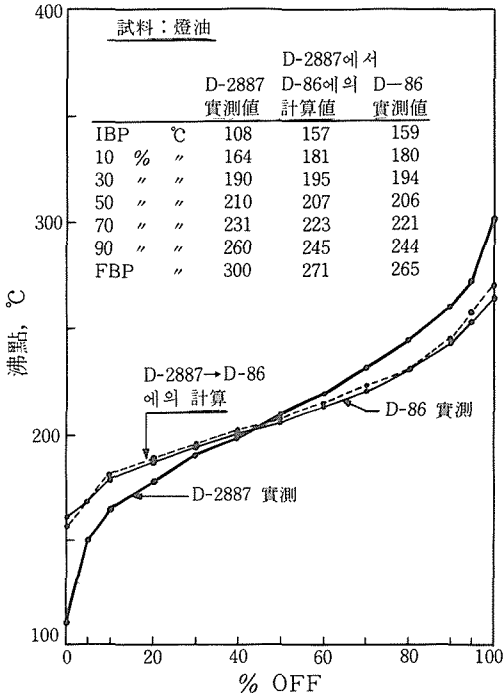
油에 의한 比較例가 제시되어 있다.

참고적으로 부언하면, GC蒸溜의 경우에 ASTM에서는 0.5%點을 IBP로, 그리고 99.5% 點을 FBP(Final Boiling Point)로 규정하고 있다.

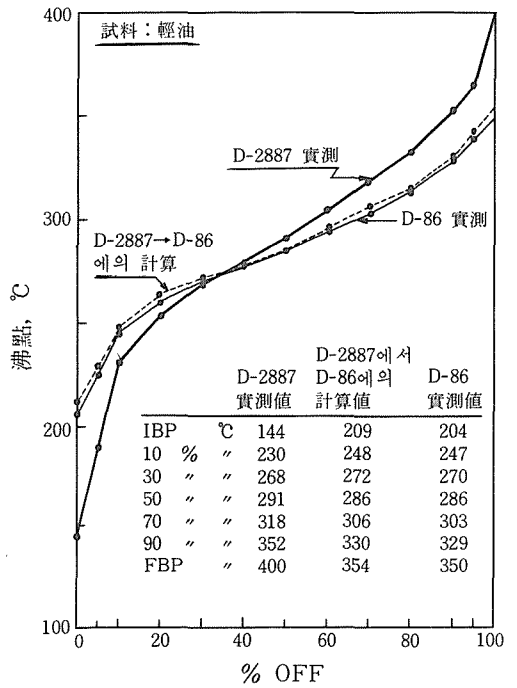
2. GC蒸溜와 D-86

〈그림-3〉 및 〈그림-4〉의 比較例가 보이는 것과 같이 GC蒸溜 實測値와 D-86 實測値는 蒸溜

〈그림-3〉 燈油의 D-2887(GC蒸溜)과 D-86과의 蒸溜性狀 비교



〈그림-4〉 輕油의 D-2887(GC蒸溜)과 D-86과의 蒸溜性狀 비교



原理가 상이하기 때문에 差가 있기 마련이다. GC 蒸溜는 TBP에 가까운 성상을 보이므로 D-86 에 비하여 沸點範圍가 넓어지기 때문에 實測值로 양자를 비교할 수는 없지만 GC蒸溜의 온도를 〈表-1〉의 變換式에 의하여 D-86으로 變換한 計算值는 D-86의 實測值 등보다 잘 일치함을 알 수 있을 것이다. 양자의 差는 IBP 및 FBP에서 4~5 °C 以內이고, 그밖의 溜出點은 2 °C 以內의 差이다.

이와 같이 GC蒸溜는 D-86 대신으로 충분히 사용할 수 있는 상황이지만, 현재 등·경유의 蒸溜는 KS M2031(D-86)이 規格試驗法으로 확립되어 있기 때문에 規格試驗에 GC蒸溜를 사용할 수는 없다. 그러나, 規格試驗 이외의 管理試驗 및 研究실험용에는 충분히 이용할 수 있을 것으로 생각된다.

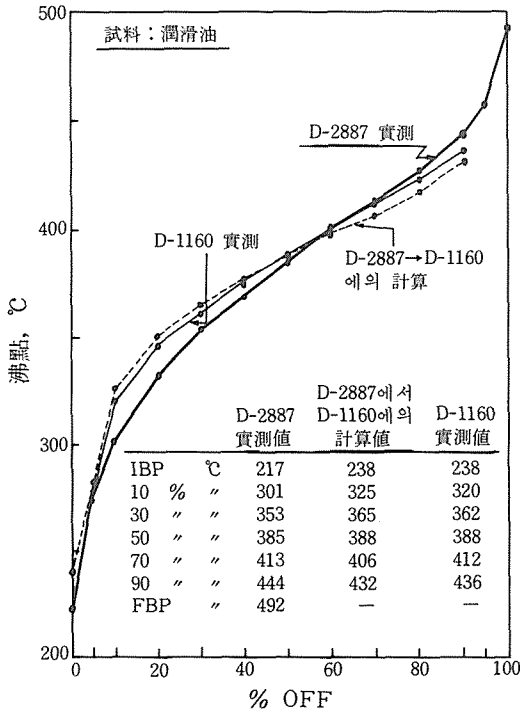
3. GC蒸溜와 D-1160

〈그림-5〉에 보이는 것과 같이 양자의 實測值比較는 D-86의 예에 비하면 그의 差는 약간 작고, 또한 GC蒸溜에서의 計算值와 D-1160의 實測值와의 差는 ±6 °C 以內의 結果가 얻어지고 있으나, 양자는 溜出中間點(50%點)에서 交叉를 하고, 전반은 計算值가 다소 높게 나오고 후반은 그 반대로 되어 있다. 이것은 試料의 組成에 의한 것으로 생각되는데, 모든 試料에 해당되는 것은 아니다.

이상에서 기술한 바와 같이 GC蒸溜는 TBP와 잘 일치하고, 또한 D-86과 D-1160에의 變換式도 상당히 타당성이 있음이 확인되고 있다.

GC蒸溜를 D-86 代身으로 사용할 때, 전기한 規格시험에 대해서는 고려할 필요가 있으나, D-1160 및 D-2892의 대신으로 사용하는데 아무런 문제가 없는 것으로 생각된다.

〈그림-5〉 潤滑油의 D-2887(GC蒸溜)과 D-1160과의 蒸溜性狀 비교



IV. 그 밖의 GC蒸溜法

GC蒸溜를 더욱 널리 활용시키기 위해서는 휘발유를 대상으로 한 D-3710, 원유 및 重質殘油를 대상으로 한 Proposed Method 등도 아울러 활용하는 것이 바람직하다.

D-3710은 檢出器가 熱傳導度檢出器(Thermal Conductivity Detector; TCD)로 한정되었으나 현재의 가스크로마토 장치의 檢出器는 水素炎이온化檢出器(Flame Ionization Detector; FID)가 主流이기 때문에 검토가 지연되기도 했다. 그러나, 19

83년에 ASTM이 改正되어 FID를 사용해도 무방하게 됨으로써 앞으로는 더욱 활발한 검토가 있을 것으로 보인다.

또한 Proposed Method은 内部標準添加法 때문에 精度에 약간 문제가 있으나 원유 및 重質殘油 등에 상당히 사용되고 있는 듯하다.

石炭液化油 및 Shale Oil 등의 GC蒸溜의 응용은 올레핀, 芳香族 등 炭化水素 組成이 石油系와는 상당히 상이할 것이므로, 반드시 적당하다고는 말할 수 없다.

GC蒸溜는 n- 파라핀의 沸點과 保持時間의 관계를 기초로 하고 있으나, 高沸點 多環芳香族이 됨에 따라서 n- 파라핀으로 作圖한 檢量線에서 다소 높은 방향으로 어긋난다는 것이 ASTM에 기술되어 있다.

따라서, GC蒸溜로 眞數值에 근사한 性狀을 얻기는 어렵지만 개략적인 性狀을 구하는 수단으로는 응용될 것으로 믿는다. *

〈參 考 文 獻〉

1. ASTM D-2887 Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography.
2. ASTM D-3710 Boiling Range Distribution of Gasoline & Gasoline Fractions by Gas Chromatography.
3. ASTM Proposed Method-76 Boiling Range Distribution of Crude Petroleum by Gas Chromatography.
4. Simulated Distillation of Petroleum Crude Oil by Gas Chromatography J. Chromatographic Sci. Vol. 22(1984)
5. HEWLETT PACKARD Application Note AN 230-5.
6. 日本石油學會·가스크로蒸溜法에 관한 報告書 (第1報) (1983. 1).
7. 日本石油學會·가스크로蒸溜法에 관한 報告書 (第2報) (1984. 6).

아껴쓰는 에너지 내집튼튼 나라튼튼