

기체 크로마토그래피 복합컬럼 시스템에 의한 천연가스 성분의 정량

최용욱[†] · 최건형^{*}

전주대학교 이공대학 화학과

*한국가스공사 연구개발원

(1994. 7. 27. 접수)

Determination of Natural Gas Components by Gas Chromatographic Multicolumn System

Yong-Wook Choi[†] and Kun-Hyung Choe^{*}

Department of Chemistry, Jeonju University, Jeonju 560-759, Korea

*R & D Training Center, Korea Gas Corporation, Ansan 425-150, Korea

(Received Jul. 27, 1994)

요약 : 10-port 및 6-port 두 개의 밸브와 28% DC 200, SP 1700 및 Chromosorb 102 컬럼이 장착된 천연가스 분석용 복합컬럼시스템을 개발하였다. 천연가스를 이루고 있는 N₂, CH₄, CO₂, C₂H₆, C₃H₈, i-C₄H₁₀, n-C₄H₁₀, i-C₅H₁₂ 및 n-C₅H₁₂ 등 9개의 성분들이 모두 18분 이내에 바탕선 분리가 이루어졌다.

이 시스템의 정밀성 및 정확성을 측정하였다. 머무름 시간의 반복성은 0.02에서 0.16% 이내였고, 봉우리 넓이도 전반적으로 1% 이하의 반복성을 나타내었다. 검정곡선은 순수가스의 부분압력 주입법으로 작성되었고, 모든 성분들이 좋은 직선성을 나타내었다. 이 검정곡선을 이용하여 조성이 알려진 표준시료를 대상으로 단일컬럼과 복합컬럼 시스템에서 비교, 분석한 결과 단일 및 복합컬럼 시스템에서의 상대오차가 각각 0.5% 및 0.04% 이하의 값을 나타내었다. 복합컬럼 시스템을 도입 LNG 조성분석에 적용한 결과 복합컬럼에서의 발열량이 단일컬럼보다 낮게 평가되었고, 따라서 도입원가를 절감할 수 있음을 보였다.

Abstract : A multicolumn system consisted of two valve(10-port and 6-port valve)-three column (28% DC 200, SP 1700 and Chromosorb 102 column) was developed. Nine natural gas components composed of N₂, CH₄, CO₂, C₂H₆, C₃H₈, i-C₄H₁₀, n-C₄H₁₀, i-C₅H₁₂ 및 n-C₅H₁₂ completed all the baseline separation within 18 minutes.

The accuracy and the precision of this system was tested. The retention times and the peak areas were determined with a repeatability between 0.02 and 0.16%, and less than 1%, respectively. Calibration curves for natural-gas components were plotted by the partial pressure injection method of pure gases, and good linear relationships for each component were presented. By using these calibration curves the accuracy of the multicolumn system compared with that of the single column system for a certified standard gas of natural gas. As a result, relative error in the single and the multicolumn system was less than 0.5% and 0.04%, respectively.

The result of application of this system in the analysis of importing LNG composition showed that the heating values calculated by the multicolumn system were estimated lower

compared with those calculated by the single column system and consequently, the importing price of LNG was able to be cut down.

Key words : Multicolumn system, the heating value of natural gas.

1. 서론

천연가스에 대한 정확하고 정밀한 조성 분석은 천연가스의 발열량, 밀도 및 기타 물성과 깊은 관련이 있으며, 이에 따라 도입단가 및 천연가스 공급량이 정확하게 산출될 수 있다. 따라서 이것은 우리나라와 수입국간, 한국가스공사와 도시가스간, 도시가스와 소비자간에 중요한 문제로 대두되고 있다.

초기에는 기체 연료의 에너지를 측정하기 위해 calorimeter나 thermtitrator를 사용하였다. 이들 측정장치의 정확성은 시판되고 있는 제품이 약 1,000 Btu의 연료인 경우 약 ± 5 Btu이며, 상품화되지는 못하지만 실험실적으로는 ± 0.5 Btu까지 측정이 가능하였다. 그러나 이 장치들은 측정시간이 거의 4~8시간이 소요되어 현장 사용에 많은 어려움이 따랐다.¹

따라서 기체 크로마토그래피를 도입함으로써 여러 가지 어려운 문제들이 해결되었다. 우선 기체 크로마토그래프는 사용이 간편하고 정확성 및 정밀성이 우수하며, 비교적 짧은 시간내에 여러 가지 혼합시료를 여러 개의 단일 성분으로 분리해 내어 시료의 간접적 발열량은 물론 물성 예측까지 할 수 있다.

현재 천연가스의 조성 분석을 위한 기체 크로마토그래피 방법 등은 단일컬럼 방법(isothermal single column method), 온도 프로그래밍 단일컬럼 방법(temperature programmed single column method)², 등은 복합컬럼 방법(isothermal multicolumn method) 및 온도 프로그래밍 복합컬럼 방법(temperature programmed multicolumn method) 등으로 분류할 수 있다.

네 가지 분석방법 중 등은 단일 컬럼법이 가장 장치가 간단하고, 마지막 방법이 가장 장치가 복잡하다. 단일컬럼법은 장치가 가장 간단한 반면, 메탄이 주성분인 천연가스를 분석할 경우 인접 봉우리들과의 분리 및 분석에 많은 영향을 미치게 된다. 온도 프로그래밍 방법은 열전도도 검출기(TCD)를 사용할 경우에는 특히 바탕선의 안정성에 대한 문제점을 안고 있다. 따라

서 복합 컬럼 방법(ASTM D-1945, GAP Standard 2261)^{3, 4}이 전형적인 천연가스 분석법으로 알려져 왔다. 이 방법에 따라 천연가스 전용 분석기가 시판되고 있다. 이것은 보통 10-port 및 6-port 밸브를 각각 하나 및 두 개씩 장착하여 모두 세 개의 밸브를 사용하고 있다. 그러나 분석 시간이 비교적 길고, 장치가 복잡하여 가격이 비싼 단점이 있다.

최근 Hewlett packard사에서는 천연가스 분석용 기체 크로마토그래프로서 충전 및 모세관 컬럼을 동시에 이용하여 천연가스 성분을 분석하는 시스템을 개발하여 시판중이다. 충전컬럼상에서는 질소, 산소, 메탄, 에탄 및 이산화탄소를 TCD로, 모세관컬럼상에서는 프로판부터 헥산까지 FID로 측정하였고, 총 분석 시간은 약 18분이었다. 이 시스템에서 모든 봉우리들은 바탕선 분리가 되었으며, 정밀성도 비교적 양호하였다. 그러나 장치가 복잡하고, 초보자들이 다루기에는 다소 어려운 점이 있다.⁵

이와 유사한 장치로 Huber 등은 충전 및 모세관 컬럼을 이용하여 천연가스를 분석하였고⁶, Reed는 천연가스를 TCD 및 FID에서 동시 측정하는 장치를 제안하였다.⁷ Guan 등은 수소에 들어 있는 극미량 성분인 산소라든지 또는 질소 속에 들어 있는 극미량의 이산화탄소나 메탄 등을 정량해 내는 데 backflushing 및 peak-cutting technique을 사용하였다. 이것은 극미량 성분들을 측정하는 데만 관심이 있었기 때문에 주성분들의 분석은 정밀하게 이루어지지 못하였다.⁸

크로마토그래피에서 시료를 얼마나 정확하고 정밀하게 분석하는가 하는 것은 혼합성분을 얼마나 잘 분리해 내는가에 달려 있다. 완전 분리되지 못한 인접한 두 봉우리를 정량할 때는 반드시 오차를 수반하게 된다. 인접한 두 화합물의 조성비가 크면 클수록 더욱 큰 오차가 유발하는데, 주성분은 플러스 오차를, 미량성분은 마이너스 오차를 유발하는 것으로 보고되어 있다.⁹

천연가스가 공기 중에서 연소하면 열과 함께 이산화탄소와 물이 생성된다. 이때 생성된 물이 액상 또는 기상에 따라 총발열량 또는 진발열량으로 대별된다. 탄소

수가 증가할수록 발열량도 증가하며 천연가스의 총 발열량은 천연가스를 이루고 있는 각 성분의 물분율과 발열량값을 곱한 것의 합으로 나타낼 수 있다.¹⁰

이 연구에서는 현장에서 쉽게 사용할 수 있고 사용상 불편이 적으면서 우리 실정에 맞는 등온 복합 컬럼 시스템의 자체 개발에 착수하였다. 우선 천연가스 분석에 기본이 되는 28% DC 200 정지상(30' × 1/8" O. D.) 이 충전된 컬럼에서 천연가스 성분의 용리거동을 살펴봄으로써 정지상의 특성을 파악하였고, 이를 바탕으로 컬럼 스위칭을 이용한 복합컬럼 시스템을 구성하여 천연가스 성분 분석의 조건을 확립하였으며, 이 조건하에서 단일 컬럼시스템에서의 분석법과 정확성 및 정밀성을 비교하였다. 또한 이 시스템을 도입 LNG 성분분석에 적용하였다.

2. 실험

2.1. 표준가스 및 기기

천연가스의 표준시료는 인도네시아산과 유사한 조성으로 한국표준과학연구원에 의뢰하여 제조하였고, 실험 목적상 이산화탄소도 성분에 포함시켰다. C₁부터 C₅까지의 순수가스는 Metheson 제품을 구입하여 사용하였다. 실험에 사용한 기체 크로마토그래프는 HP 5890 Series II 이고, 검출기로서 TCD 및 HP 3396 A 적분기록계가 부착된 것을 사용하였다. 시료주입장치는 스텐레스강 재질의 10-port 및 6-port 밸브를 사용하였고, 시료 고리는 0.5mL 부피를 가진 것이었으며, well-type mamometer로 정확히 압력을 맞추어 표준가스 및 순수가스를 주입하였다. 천연가스 분리용 컬럼으로서 28% DC 200(30' × 1/8") 컬럼은 Delsi 제품으로 구입하여 사용하였고, 23% SP 1700(10' × 1/8"), Chromosorb 102(6' × 1/8")는 Supelco 제품의 충전제를 스텐레스강 재질의 공컬럼에 충전하여 사용하였다.

2.2. 실험방법

복합 컬럼 시스템에 사용된 컬럼들은 예비실험으로서 단일 컬럼으로 사용하여 우선 천연가스 용리거동을 파악하였고, 이것을 바탕으로 10-port 및 6-port 밸브에 적당히 연결하여 각 밸브의 스위칭 시간을 조절함으로써 9성분의 천연가스를 모두 분리하였다.

이러한 조건하에서 정량분석을 위해 정밀성 실험 및

검정곡선을 작성하였다. 검정곡선은 각 성분에 대한 순수가스의 부분압력 주입법으로 작성하였으며, manometer로 정확하게 부분압력을 조절하여 주입하였다. 또한 순수가스에 의한 검정곡선으로부터 한국표준과학연구원으로부터 제조하여 구입된 표준가스를 대상으로 단일 및 복합컬럼상에서 각 성분의 물분율을 분석하고, 표준가스의 제안된 물분율과 발열량을 비교함으로써 두 방법간의 정확성을 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 복합컬럼 시스템에 의한 천연가스 분리

복합컬럼 시스템은 혼합시료의 성분 중 분리도를 증대시키기를 원하는 성분의 분리도가 큰 여러 개의 컬럼을 선택하여 복합적으로 스위칭 시스템을 이용한 분리도를 증대시키는 방법이다.

Porapak 또는 Chromosorb 계열의 흡착형 충전제들은 대부분 이산화탄소와 에탄의 분리도가 뛰어나고, 분자체(molecular sieve)는 산소, 질소 및 메탄의 분리도가 크고, 분배형 충전제의 일종인 DC 200은 탄화수소류의 분리도가 뛰어나므로, 이 세 가지의 컬럼을 복합적으로 사용하여 분리도를 증대시킬 수 있다. 또한 SP

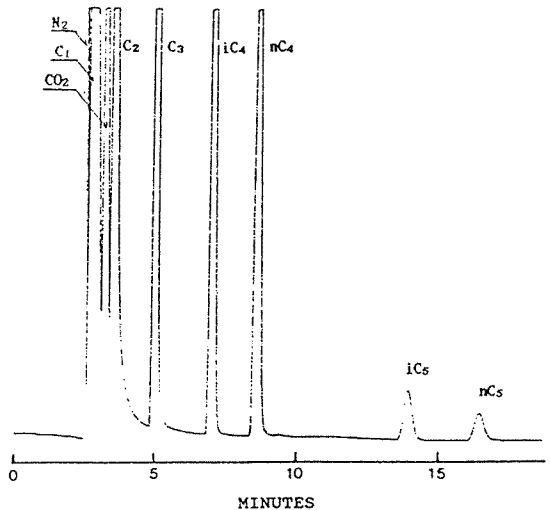


Fig. 1. Gas chromatogram of natural gas on 28% DC 200 stationary phase.

Conditions : column, 28% DC 200(30' × 1/8") ; He gas, 25mL/min ; TCD at 100°C ; oven, isothermal at 80°C.

1700 컬럼은 프로판, 부탄 및 펜탄 등 비교적 저급 탄화수소를 짧은 시간에 분리, 분석하는 데 유효하게 사용되고 있다.

Fig. 1은 28% DC 200 단일컬럼상에서 표준가스를 주입하여 얻은 가스 크로마토그램이다. Fig. 1에서 볼 수 있는 것과 같이 N_2 에서 C_2 까지의 성분들이 분리되지 않았다. 따라서 이 부분만 잘라서 분리도를 크게 할 수 있다면 분리도가 좋은 가스 크로마토그램을 얻을 수 있을 것이다. 또한 펜탄류가 너무 늦게 용리되므로 이들은 잘라서 비교적 빨리 용리되도록 할 수 있다면 그만큼 분석 시간을 단축할 수 있을 것이다.

예비실험 결과 CO_2 와 C_2 의 분리도를 증대시키기 위해 Chromosorb 102 충전제를 스텐레스강 재질의 공컬럼에 충전한 컬럼($6' \times 1/8"$, 이하 Chromosorb 102컬럼이라 함)으로 분석한 결과 CO_2 와 C_2 의 분리도가 적당히 증대된 것을 알 수 있었다. 그러나 Chromosorb 102 컬럼으로 C_4 이상의 탄화수소가 유입되면 용리시간이 너무 길어지게 되므로, C_4 가 유입되기 전 컬럼 스위칭을 해야 한다.

한편, SP 1700 충전제를 충전한 컬럼($10' \times 1/8"$, 이하 SP 1700 컬럼이라 함)으로 표준가스를 분석한 결과 N_2 부터 C_5 까지의 용리시간이 4분 이내이고, iso- 및 n-펜탄이 바탕선 분리가 이루어져 있음을 알 수 있었으며, N_2 부터 C_4 까지는 거의 뭉쳐서 용리된 것을 볼 수

있었다. 따라서 SP 1700, Chromosorb 102 및 DC 200 컬럼을 이용하여 9가지 성분의 표준가스를 모두 바탕선 분리를 이루도록 10-port와 6-port 밸브를 가지고 세 가지 컬럼을 배열하였다. 우선 10-port 밸브에서 SP 1700 컬럼으로 시료가 주입되면 N_2 부터 C_4 까지는 DC 200 컬럼으로 보내지고 C_5 가 SP 1700을 벗어나기 직전 이들은 바로 검출기로 보내진다. 그 다음 DC 200 컬럼에서 용리된 성분으로 분리도가 좋지 않은 N_2 부터 C_3 까지는 Chromosorb 102 컬럼으로 보내고 iso- 및 n-부탄은 Chromosorb 102 컬럼으로 유입되기 직전 밸브 스위칭을 하여 바로 검출기로 보내진다. 나머지 성분들은 SP 1700과 DC 200 컬럼을 두번씩 통과 후 순서대로 용리된다. 이러한 구성으로 설계된 복합컬럼 시스템을 Fig. 2에 나타내었다. 10-port 밸브의 loading 위치에서 ①, ②, ③ 및 ④를 통하여 충전된 시료가 10-port 밸브를 injection 위치로 회전시키면 ⑤, ③, ④ 및 ⑥을 통하여 6-port 밸브의 ④로 연결되어 바로 SP 1700 컬럼으로 주입된다. 전술했던 바와 같이 C_5 보다 먼저 용리된 시료들이 DC 200 컬럼으로 이동되었을 때 6-port 밸브를 injection 위치로 옮기면 ①과 ②, ③과 ④ 및 ⑤와 ⑥이 연결되어 SP 1700 컬럼에 남아 있던 C_5 는 TCD로 이동된다. 이때 10-port는 다시 loading 위치로 옮겨져 있는 상태이다. 6-port는 loading에서 injection 위치로 되면서 SP 1700 컬럼과 DC 200 컬럼

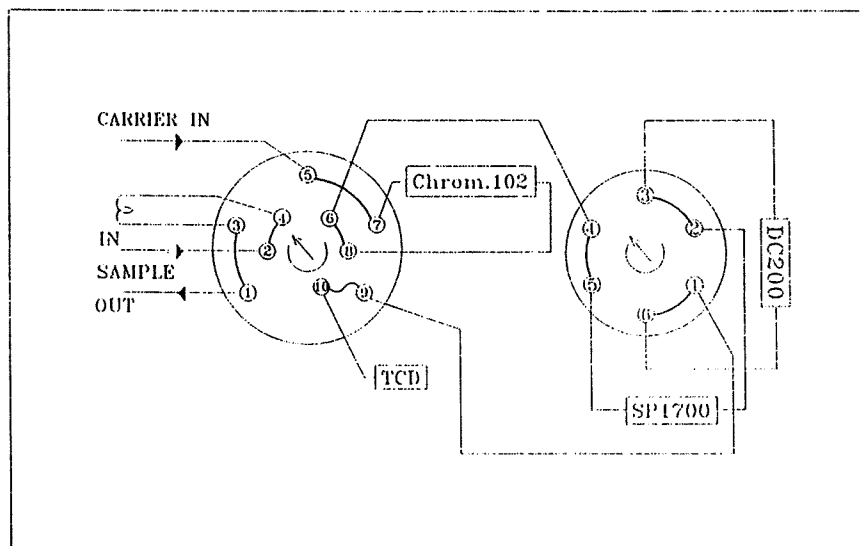


Fig. 2. Two valve-three column system for analyzing natural gas.

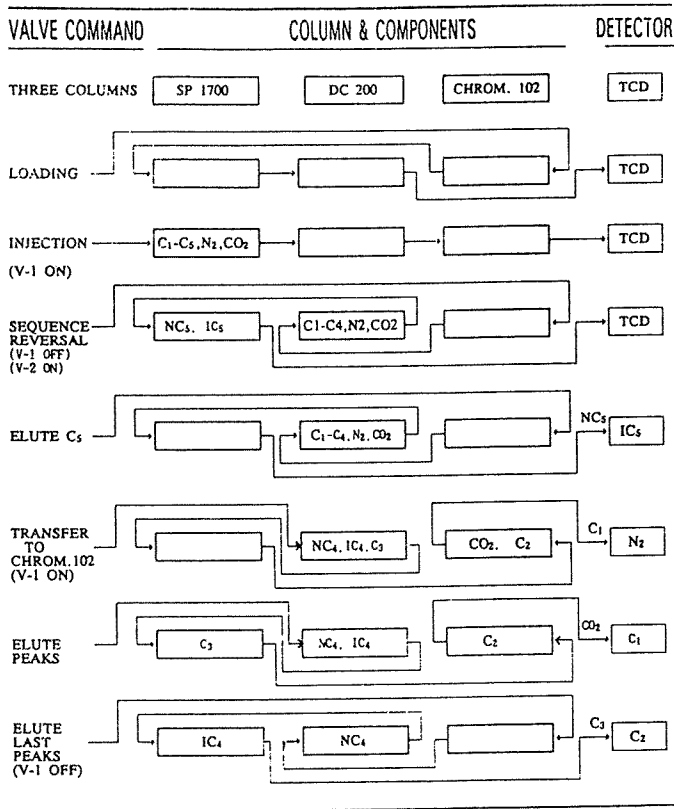


Fig. 3. Analysis sequence of natural gas components by using the two valve-three column system.

의 순서가 서로 뒤바뀌게 되는데, 이것을 sequence reversal이라고 한다. 이러한 밸브 스위칭에 따라 세 가지 컬럼을 거치면서 시료가 용리되는 현상을 Fig. 3에 도식적으로 나타내었다.

10-port 밸브에서 표준가스가 주입되면 (SP 1700)→(DC 200)→(Chromosorb 102) 순으로 연결되지만 펜탄류를 가장 먼저 용리시키기 위해 6-port를 injection 위치로 옮기면 sequence reversal이 일어나 컬럼 순서는 (Chromosorb 102)→(DC 200)→(SP 1700) 순으로 된다. 펜탄류가 모두 용리되고 그 동안 DC 200을 거쳐 SP 1700으로 두 번 재순환된 성분들이 검출기로 용리되기 직전 10-port 밸브를 injection 위치로 옮기면 (DC 200)→(SP 1700)→(Chromosorb 102)로 sequence reversal이 발생하면서 Chromosorb 102 컬럼으로 N₂, C₁, CO₂ 및 C₂ 성분들이 유입된다. 이때 Chromosorb 102 컬럼으로 C₃가 유입되기 전 밸브

스위칭하면 (Chromosorb 102)→(DC 200)→(SP 1700)로 sequence reversal이 되면서 DC 200 컬럼에 남아 있던 C₃ 및 C₄가 SP 1700 컬럼을 거쳐 검출기로

Table 1. Valve switching time of two valve-three column system

Time(min)	10-port valve	6-port valve
0.00	ON	OFF
0.30	OFF	OFF
2.85	OFF	ON
3.75	ON	ON
8.65	OFF	ON
17.00	OFF	OFF

* ON : injection position
OFF : loading position

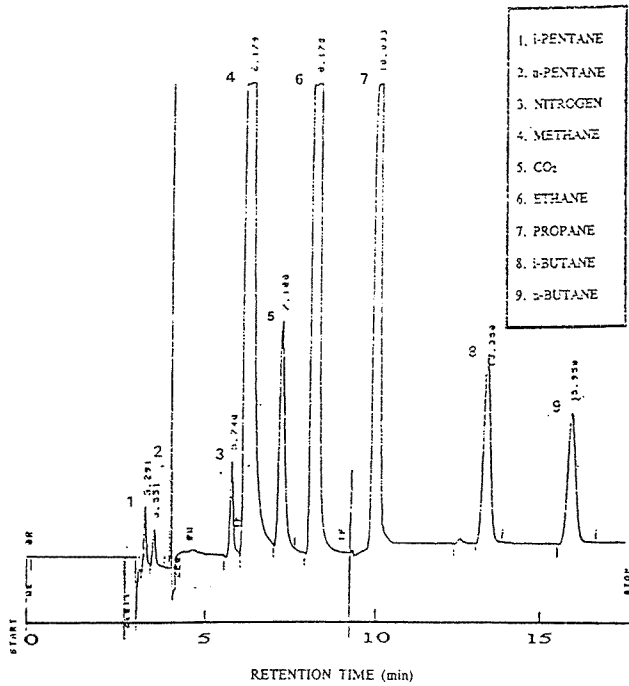


Fig. 4. Gas chromatogram of standard gas obtained by using the two valve-three column system.

Conditions : column, SP 1700(10' \times 1/8"), 28% DC 200(30' \times 1/8"), Chromosorb 102(6' \times 1/8") ; He gas, 25mL/min ; TCD at 100°C ; oven, isothermal at 80°C.

용리된다. 10-port 및 6-port 밸브의 스위칭 시간을 Table 1에 나타내었다. 이와 같은 과정을 통하여 얻은 기체 크로마토그램을 Fig. 4에 나타내었다. Chromosorb 102 컬럼은 탄화수소 화합물에 대해서 분리도가 크기 때문에 저분자량의 고급 탄화수소를 분리하는 데 유리하다. 따라서 DC 200 컬럼에서 메탄 및 에탄의 분리도가 작은 것을 Chromosorb 102를 첨가함으로써 분리도가 크게 향상되었다. 질소, 메탄, 이산화탄소 및 에탄의 봉우리들이 모두 바탕선 분리가 된 것을 볼 수 있다. 또한 펜탄의 용리시간이 길고 봉우리 띠 넓이가 넓게 나오는 것을 가장 앞으로 용리시킴으로써 용리시간을 단축하고 검출한계도 낮출 수 있었다.

3.2. 정밀성 조사

일반적으로 정밀성(precision)은 반복성(repeatability)과 재현성(reproducibility)으로 구분한다. 전자는 동일한 실험자가 동일한 측정장비를 이용하여 동일 시료에 대하여 반복 측정한 결과의 표현이고, 후자는 동일 시료를 다른 실험실에서 다른 실험자가 다른 측

정장비를 가지고 측정한 결과의 표현이다.^{3,4} 따라서 두 밸브-세 컬럼 시스템의 정밀성을 조사하기 위해 동일 조건하에서 8회 반복 주입한 결과는 Table 2와 같았다. 머무름 시간의 상대 표준편차(RSD)는 0.02에서 0.16% 이내로서 상당히 반복성이 좋았으며, 봉우리 넓이에 있어서도 전반적으로 1% 이하의 좋은 결과를 얻을 수 있었다.

GPA standard⁴에 의하면 메탄의 경우 RSD가 0.2%, 2~10몰%를 이루는 성분에는 1% 이하, 2몰% 이하의 성분에는 2~10%의 반복성을 나타내는 반면, 재현성은 반복성의 약 2배 또는 그 이상의 RSD값을 규정하고 있다. 따라서 본 실험의 반복성은 문헌에서 제시한 값의 이내에 있다는 것을 알 수 있었다.

3.3. 검정곡선 작성

최적 분리 조건에서 각 성분들에 대한 열전도도 검출기의 응답(response)이 직선성이 있는지를 알아보기 위해 순수가스들의 부분 압력 변화에 따른 열전도

Table 2. Precision of natural gas analysis by using two valve-three column system

Component	Retention time(min)		Peak area	
	Mean	RSD(%) *	Mean	RSD(%) *
CH ₄	6.177	0.02	3904411	0.09
C ₂ H ₆	8.159	0.12	1597926	0.37
C ₃ H ₈	10.015	0.13	356316	0.18
i-C ₄ H ₁₀	13.349	0.16	61445	0.43
n-C ₄ H ₁₀	15.980	0.15	54597	0.49
i-C ₅ H ₁₂	3.284	0.08	10219	0.97
n-C ₅ H ₁₂	3.545	0.05	5742	0.89
N ₂	5.783	0.03	22465	0.22
CO ₂	7.185	0.15	66432	0.20

*RSD : relative standard deviation

도 검출기의 응답에 대해 도시한 결과 Fig. 5 및 Fig. 6 와 같이 된다는 것을 알 수 있었다.

부분 압력에 대한 각 봉우리들의 넓이에 대한 검정 곡선은 비직선적인 대수 관계에 있는 것을 알 수 있다. 작은 압력 변화의 구간에서는 거의 직선성을 나타내었으나 전반적으로 비직선성을 보여 주고 있다. 각 곡선에 의거 봉우리들을 정량하였다. 또한 각 성분들이 대수 관계에 얼마나 잘 fitting되고 있는지를 알아보기 위해 부분압력(P)을 가로축으로 하여 ln P에 대한 봉

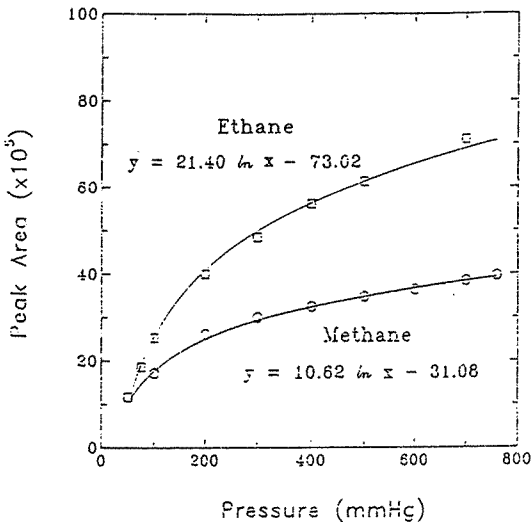


Fig. 5. Calibration curves of methane and ethane by the partial pressure injection method of pure gas. Conditions : the same as in Fig. 4.

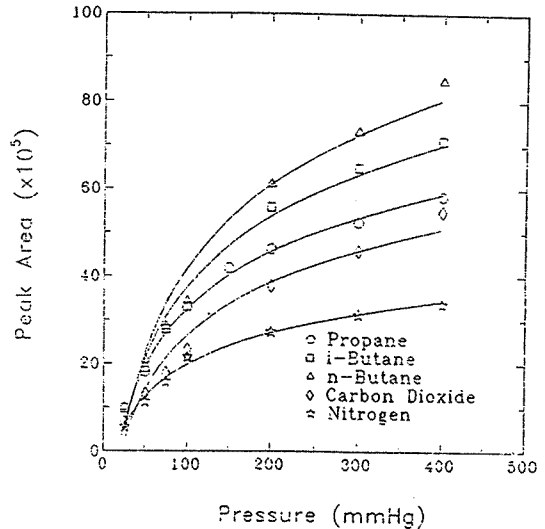


Fig. 6. Calibration curves of minor components in natural gas by the partial pressure injection method of pure gas. Conditions : the same as in Fig. 4.

우리 넓이와의 관계를 도식화한 결과 Table 3과 같이 직선성을 나타내었다. 상관계수가 거의 0.99인 것으로 보아 직선성이 크다는 것을 알 수 있다. 또한 회귀방정식의 기울기값인 a는 메탄에서 부탄으로 갈수록 커지는 것을 알 수 있다. 이것은 열전도도 검출기의 감도가 탄소수의 증가에 따라 증가한다는 것을 말해 준다.

Table 3. Regression equations and correlation coefficients obtained from calibration curves

Component	Regression coefficient		Correlation coefficient r	n**
	a (×10 ⁵)	b (×10 ⁵)		
CH ₄	10.61	31.07	0.9975	8
C ₂ H ₆	21.40	-73.02	0.9983	8
C ₃ H ₈	22.31	-77.21	0.9973	6
i-C ₄ H ₁₀	23.50	-70.72	0.9905	7
n-C ₄ H ₁₀	27.87	-86.60	0.9841	7
N ₂	10.49	-28.49	0.9901	7
CO ₂	17.66	-54.94	0.9838	7

*Partial pressure of pure gas

**Number of data

3.4. 단일 및 복합컬럼 시스템의 비교

단일 및 복합컬럼 시스템상에서 천연가스 분석에 대한 차이를 비교해 보기 위해 표준연구소로부터 주문 제작된 표준가스를 시료로 하여 단일 및 복합 컬럼상에서 분리, 정량한 결과를 Table 4에 나타내었다.

두 컬럼상에서 천연가스 속의 각 성분을 분석한 후 표준가스 자체의 제시된 농도와 비교해 본 결과, 복합 컬럼상에서 구한 몰% 값이 더욱 근사하게 맞는 것을 알 수 있었고, 총 발열량도 거의 일치하였다.

단일 및 복합 컬럼 시스템에서 계산된 발열량은 각

각 10,326kcal/Nm³, 10,315kcal/Nm³로써 표준가스의 발열량인 10,311kcal/Nm³에 비해 단일 컬럼에서는 51kcal/Nm³가 더 크게, 복합 컬럼 시스템에서는 4kcal/Nm³가 더 작게 계산되었다. 표준가스의 제안된 조성 %가 정확하다고 한다면 단일 컬럼에서는 0.5%, 복합 컬럼에서는 0.04%의 상대오차를 나타낸 것으로 볼 수 있다. 단일 컬럼과 복합 컬럼에 의한 천연가스 분석법에 따라 천연가스의 조성 및 발열량 차이를 좀더 현실적으로 비교해 보기 위해 91년 가을부터 92년 봄까지 10회에 걸쳐 도입 LNG 조성에 대한 비교 분석을 실시하였다. 현장에서의 천연가스 분석 시스템은 인도네시아와 상호일치시험을 거쳐 확립된 단일 컬럼 시스템이었다. 이 시스템으로 매 항차마다 도입 LNG의 조성분석 직후 바로 복합 컬럼 시스템에서 비교 분석을 수행한 결과 단일 컬럼보다 복합 컬럼에 의한 발열량 값이 6에서 20kcal/Nm³만큼 작은 값을 나타내었으며, 평균 12kcal/Nm³ 정도의 값을 나타내었다.

분석된 조성을 살펴본 결과 메탄의 조성은 매 항차마다 복합 컬럼보다 단일 컬럼에서 더 낮게 분석된 반면, 에탄은 더 높게 분석되었다. 이것은 단일 컬럼분석 시 미량성분인 에탄이 주성분인 메탄과 완전분리가 이루어지지 않아서 발생된 오차가 그 원인인 것으로 사료된다. 즉, 완전분리되지 않은 두 성분에 의해 작성된 검정곡선으로 정량할 경우 주성분은 실제보다 낮게 평가되어지고, 미량성분은 오히려 실제 농도보다 높게 평가되어진다.⁹ 따라서 주성분인 메탄이 실제보다 낮은

Table 4. Comparison of the accuracy for single and multicolumn system

Component	Suggested	Singlecolumn	Multicolumn
CH ₄	89.59	89.01	89.52
C ₂ H ₆	8.04	8.47	8.90
C ₃ H ₈	1.37	1.48	1.38
i-C ₄ H ₁₀	0.22	0.2395	0.2215
n-C ₄ H ₁₀	0.18	0.1894	0.1812
i-C ₃ H ₁₂	0.0146	0.0148	0.0147
n-C ₃ H ₁₂	0.0142	0.0144	0.0143
N ₂	0.1330	0.1357	0.1339
CO ₂	0.4375	0.4462	0.4404
Gross calorific value(kcal/Nm ³)	10,311	10,362	10,315
Relative error(%)	-	+0.495	+0.039

물%를 가지며, 미량성분인 에탄은 실제보다 높은 물%를 가지게 됨에 따라 발열량값은 복합 컬럼보다 단일 컬럼에서 다소 높게 계산되는 것으로 생각된다.

4. 결론

10-port와 6-port에 28% DC 200, SP 1700 및 Chromosorb 102 컬럼을 복합적으로 연결한 천연가스 분석용 두 밸브-세 컬럼 시스템을 개발하였다. 9개 성분의 천연가스를 약 18분 이내에 완전분리하는 데 성공하였고, 정밀성 및 정확성 시험 결과 모두 양호한 것으로 판명되었다. 동일 시료가스를 단일 컬럼 및 복합 컬럼상에서 조성 및 발열량을 비교, 분석한 결과 단일 컬럼에서의 발열량 분석값이 복합 컬럼보다 평균 $12\text{kcal}/\text{Nm}^3$ 높게 평가되었다. 도입 LNG의 도입단가는 평균 발열량과 부피에 의해 결정되므로 단일 컬럼보다 복합 컬럼 시스템을 도입 LNG 분석용으로 채택할 경우 도입 원가 절감에 크게 기여할 수 있을 것으로 사료된다.

이 시스템의 결점으로는 공기가 혼입된 천연가스를 분석할 때 질소와 산소를 분리해 내지 못하기 때문에 발열량 계산에 오차를 유발할 수 있으며, 이에 대한 연

구가 좀더 이루어져야 할 것이다.

감사의 글

본 연구는 한국가스공사 연구개발비 지원으로 이루어졌으며 이에 깊은 감사를 드립니다.

인용문헌

1. P. E. Kizer, *Pipe Line Ind.*, Oct., 35(1991).
2. J. S. Stufkens and H. J. Bogaard, *Anal. Chem.*, **47**(3), 383(1975).
3. ASTM standard D 1945-81, Philadelphia, 1981.
4. GPA standard 2261-89, Tulsa, 1989.
5. R. L. Firor, Hewlett Packard Application Note 228-124, 1990.
6. L. Huber, *J. Chromatogr. Sci.*, **21**, 519(1993).
7. L. E. Reed, *J. Chromatogr. Sci.*, **25**, 485(1987).
8. Y. Guan, L. Zhang, X. Tang and P. Lu, *Chromatographia*, **23**(8), 566(1987).
9. L. R. Snyder and J. J. Kirkland, "Introduction to Modern Liquid chromatography" 2nd Ed., Wiley-Interscience, New York, 1979, Chap. 2.
10. ASTM standard D 3588-81, Philadelphia, 1981.