

LPG 조성과 온도에 따른 황화합물의 취기에 관한 연구

김영구 · 노오선 · 조지환 · 박상은

한국가스안전공사 가스안전시험연구원

A Study on the Odor intensity for Sulfur compounds related Temperature and Composition of LPG

Young-Gu Kim · Ou-Sun Noh · Jee-Hwan Cho and Sang-Eun Park
Institute of Gas Safety Technology Korea Gas Safety Corporation

서론

연료용으로 LPG를 본격적으로 사용하기 시작한 1950년대 말이며 이 시기에는 가스 위험성으로 압축가스 등 단속법으로 관리를 하였고, 압축가스 등 단속법이 1973년에 고압가스안전관리법으로 전환되면서 LPG의 사용이 대중화되어 그 사용량은 꾸준히 증가하였다. 1990년 이후 국내 도시에 도시가스 보급이 꾸준히 이루어져 가정 연료용으로 사용되고 있는 LPG소비 증가량은 정체되었으나, LPG는 용기에 저장·운반이 용이할 뿐 아니라, 높은 발열량에 의하여 요식업소, 산간·도서 벽지 등에 꾸준히 사용되고 있으며, 특히 액화부탄이 주성분인 자동차용 LPG는 LPG차량 증가에 따라 그 사용량은 지속적인 증가 추세에 있다. LPG는 천연가스보다 더불어 청정연료로 공해가 거의 없을 뿐 아니라 온실가스의 주원인인 이산화탄소도 적게 발생하는 환경 친화성 에너지원으로 큰 장점을 가지고 있다.¹

LPG의 주성분인 프로판, 이소부탄, *n*-부탄은 Table 1에 나타낸 바와 같이 가스 취기가 약하여 가스 누출시 폭발 등에 의한 대형 사고의 위험이 존재하므로 이에 대한 안전 관리가 절실히 요구되어 LPG 미량 누출시에도 가스냄새를 인

지할 수 있도록 하기 위하여 “공기 중에 1,000분의 1 농도에서 냄새가 나는 물질을 LPG에 첨가할 것”으로 국내 법규에 명문화되어 있다².

Table 1. Detection threshold and LEL of compounds³⁻⁵

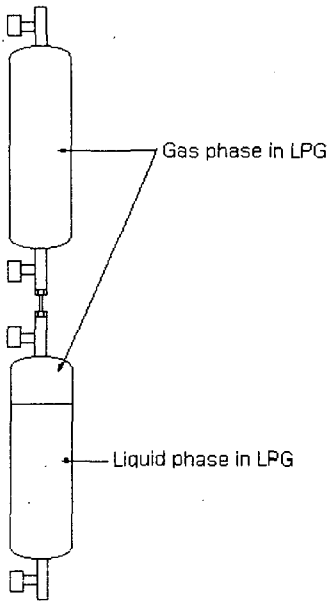
Compounds	Detection threshold	Lower explosion limit(LEL)
propane	0.270 %	2.10 %
<i>n</i> -butane	0.020 %	1.86 %
ethyl mercaptan	0.30 ppb	2.8 %
<i>n</i> -propyl mercaptan	0.75 ppb	-
<i>n</i> -butyl mercaptan	1.0 ppb	-

국내에서 메탄이 주성분인 기체 상태 도시 가스에 부취제를 12~20 mg/Nm³(TBM THT= 30:70 무게비율)펌프를 사용하여 균일하게 주입되어 가스 배관에 공급 가능하지만, LPG에는 일정량의 황화합물 부취제를 무게단위(ppm w/w)로 주입된 후, 자연기화 방식을 사용하여 연소기 등의 가스 사용시설에 공급되므로 가스를 사용함에 따라 사용 초기에 용기 안에 증기압이 낮은 부취제용 황화합물 기체상의 농도는 액체상 농도보다 훨씬 작은 값을 가진다. 또한 LPG의 조성 중에 증기압이 작은 C4계열의 탄화수소의 양이 증가하면 기체상의 황화합물의 농도 또한 달라진다. 그리하여 본 연구에서 LPG의 조성에 따른 악취성 황화합물의 분배계수에 관한 체계적인 연구를 통하여 액화석유가스의 취기에 직접 영향을 주는 황화합물의 분배계수와 LPG의 조성, 대기 온도, 증기압 등과 상관관계를 정량적으로 고찰하고자 하였다.

실험

시료의 준비

액화프로판(무취 99.9 % 순도), 액화 *n*-부탄(무취 99.9 %순도)는 (주)성진가스, 에어프로덕트(주)에서 구매하였다. 에틸머캡탄(99.9%순도), *n*-프로필머캡탄(99.9%순도), *n*-부틸머캡탄(99.9%순도)은 Supleco에서 각각 구매하였다. 표준가스는 Mass Flow Controller를 사용하여 테들러백에 질소가스(순도 99.9 % 이상)를 일정량 채운 후 가스채취용 미세주사기를 사용하여 황화합물을 주입하여 제조하였다. 액화석유가스에 액상의 혼합 황화합물을 가스채취용 주사기를 사용하여



40 μl (0 $^{\circ}\text{C}$)를 Fig. 1에 보여주는 바와 같이 고압용 스테인레스 실린더(용량 300 cc)에 주입하였다.

시료의 채취

액화프로판은 상온에서 고압(약 10 기압)이므로 기체상 상태의 시료를 얻기 위하여 Fig. 1의 고압용 스테인레스 용기를 사용하였다. 고압 용기 두 개를 니들밸브와 가스용 배관(스테인레스 배관, 길이 10cm, 직경 1/4인치)을 사용하여 연결하였다. 두 고압용기에 연결된 니들 밸브 두 개를 열고 10 분 정도 경과시켜 충분히 평형 상태에 도달하게 되면 연결용 니들밸브를 잠그고 상부 고압용 용기의 출구에 테플러 백을 연결하여 시료를 포집하였다.

Fig. 1 Gas sampling for LPG

액체상의 시료는 하부 고압 용기의 니들밸브에 테플러 백을 연결하여 액화가스를 기화하여 포집하였다. 황화합물은 일반 탄화수소와 달라 금속 등의 재료에 흡착이 강하게 일어나므로 흡착성이 없는 가스채취용 주사기를 사용하여 가스크로마토그래피의 주입구에 넣는다.

분석 방법

황화합물 분석조건은 다음과 같다. HP GC6890 series II/SCD(sulfur chemiluminescence detector: Sievers 355), 분리관은 HP-1(Supleco 2-4158 SPB, SulfurTM : 30m길이, 내경은 0.32mm, 필름의 두께는 4.00 μm), 이동상 기체는 질소, 시료주입은 가스채취용 주사기를 사용하였으며 주입구의 온도는 100 $^{\circ}\text{C}$ (분할조건 50:1), 분리관의 온도는 100 $^{\circ}\text{C}$ (10 min)이었다. 검출기 SCD의 조건; Controller pressure(212 torr), Burner temperature(800 $^{\circ}\text{C}$), 수소유속(10ml/min) 및 공기유속(40ml/min).

탄화수소 성분 분석은 다음과 같다. HP GC5890 series II /FID(Flame ionization detector), HP-1(Crosslinked methyl silicone Gum : 50m길이, 내경은

0.22mm, 필름의 두께는 0.50 μ m), 이동상기체는 질소, 연료가스는 공기와 수소, 시료 주입은 가스루프(용적 : 0.5cc)를 사용하였으며 주입구의 온도는 100 °C(분할 조건 50:1), 분리관의 온도는 100 °C(15 min)이었다.

결과 및 고찰

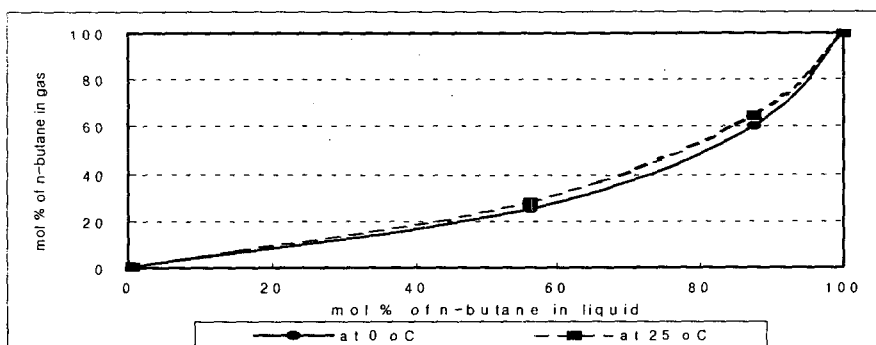
LPG에서 분배계수에 주요 영향을 줄 수 있는 것은 Table 2와 같이 LPG의 조성, 시료의 온도, 부취제 황화합물의 농도 등이다.

Table 2. Physical meaning for descriptors

Descriptors	Physical meaning
C ₄	composition of liquid <i>n</i> -butane(mole %)
T _K	absolute temperature of sample
B _p	boiling point of sulfur compounds (absolute temperature)

프로판과 *n*-부탄으로 조성된 LPG를 0 °C와 25 °C에서 증기상의 가스 조성을 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 프로판의 끓는점은 대기압에서 -42.045 °C이나 *n*-부탄은 -0.48 °C이므로 *n*-부탄의 증기상의 조성은 액체상의 조성보다 작은 값을 보여주고 있다. 25°C에서의 증기상의 *n*-부탄의 조성비율은 0 °C보다 큰 값이었다.

Fig 2. Equilibrium composition of liquid and gaseous in LPG's



LPG의 액체상과 증기상에서 황화합물의 몰 농도비율을 분배계수(K_{pc}: partition coefficient)라 한다. LPG에 ppm(mol/mol) 단위로 첨가된 황화합물의 분배계수는 다음과 같다.

Fig2~3에 보여주는 바와 같이 LPG에 *n*-부탄의 조성이 증가할수록 각 황화합물의 분배계수는 증가하여 에틸머캡탄의 경우 0.181(0℃, *n*-부탄조성 0.12 mol %)에서 0.671(25℃, *n*-부탄조성 99.90 mol %), 끓는점이 높은 *n*-부틸머캡탄의 경우 0.0441(0℃, *n*-부탄조성 0.12 mol %)에서 0.1563(25℃, *n*-부탄조성 99.90 mol %)으로 각각 증가한다.

Table 3. Data sets for K_{pc} and descriptors for sulfur compounds

K _{pc}	C ₄	T _K	Bp	[S](ppm m/m)	sulfur compounds
0.1810	0.0072	273.15	308.0	10.479	ethyl mercaptan
0.2400	0.0072	298.15	308.0	10.479	
0.2100	0.5623	273.15	308.0	3.578	
0.3500	0.5623	298.15	308.0	3.578	
0.3150	0.8742	273.15	308.0	3.186	
0.5050	0.8742	298.15	308.0	3.186	
0.5540	0.9990	273.15	308.0	6.296	
0.6710	0.9990	298.15	308.0	6.296	
0.1030	0.0072	273.15	341.0	17.44	<i>n</i> -propyl mercaptan
0.2400	0.0072	298.15	341.0	17.44	
0.2100	0.5623	273.15	341.0	5.967	
0.3500	0.5623	298.15	341.0	5.967	
0.3150	0.8742	273.15	341.0	5.314	
0.5050	0.8742	298.15	341.0	5.314	
0.5540	0.9990	273.15	341.0	10.50	
0.6710	0.9990	298.15	341.0	10.50	
0.0441	0.00725	273.15	371.6	27.95	<i>n</i> -butyl mercaptan
0.0485	0.00725	298.15	371.6	27.95	
0.0550	0.5623	273.15	371.6	9.552	
0.0600	0.5623	298.15	371.6	9.552	
0.0675	0.87429	273.15	371.6	8.505	
0.0710	0.87429	298.15	371.6	8.505	
0.1182	0.9990	273.15	371.6	16.81	
0.1563	0.9990	298.15	371.6	16.81	

도시가스용 천연가스는 LNG기지에서 바닷물의 열을 이용하여 기화시킨 후, 액체상의 황화합물을 첨가하기 때문에 황화합물의 농도가 일정하게 유지되나, LPG의 경우에 액화가스에 액체상의 황화합물을 주입하여 균일하게 혼합 후, 액화가스를 기화시키므로 액체상의 황화합물의 농도와 증기상의 황화합물의 농도가 다르게 된다.

2가지 이상의 알칸계 탄화수소 조성의 LPG를 기화하면 증기압이 큰 성분이 빨리 소모되므로 액체상의 LPG에는 비휘발성의 성분이 증가하여 황화합물의 분배계수도 증가한다.

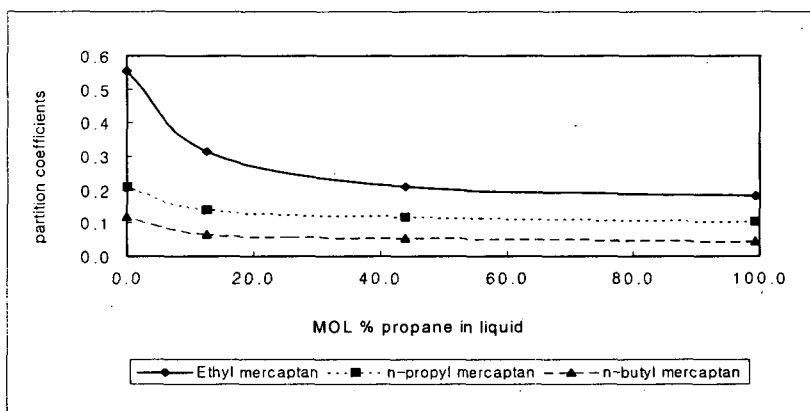


Fig 4. Partition coefficients of sulfur compounds for LPG at 25 °C

분배계수가 커지면 적은 양의 악취성 황화합물을 LPG에 첨가하여도 증기상의 황화합물의 농도가 증가하여 가스 누출시 냄새를 쉽게 인지할 수 있다. 가스 냄새 강도는 황화합물의 분배계수와 감지농도(detection threshold)와 관계가 깊다. 동일한 황화합물이면 감지농도는 일정하므로, 분배계수에 영향을 주는 물리화학적 요소들을 고려하면 취기 강도를 예측할 수 있다.

분배계수와 관련 있는 물성 파라메타에는 LPG의 조성(C_4 : mol %), 온도 (T_k), LPG내에 액체상 n -부탄농도와 기체상의 농도 비율(B_{gl}), 황화합물의 분자 쌍극자모멘트(D), 황화합물의 대기압에서 끓는점(B_p), 각 황화합물의 분자량 (MW)등이 있다.

Table 4. Statistical parameters in multiple linear regression of Kpc for three sulfur compounds

Statistical parameters	Values of Statistical parameters	Partial R ²
Intercept	0.61222(±0.6578)	
Bp	-0.004670(±0.000959)	0.3671
C ₄	0.26984(±0.065043)	0.2666
T _K	0.003803(±0.0019993)	0.0564
F	14.851	
R ²	0.6902	
R ² _{adj}	0.6437	

SAS(statistical analysis system) 통계프로그램의 다변량회귀분석(MLR:Multiple linear regression)으로 분배계수와 설명인자사이의 상관 관계를 구할 수 있다. 본 연구에서 다변량 회귀분석은 설명인자 사이에 선형독립성을 요구하므로 각 설명인자에 대한 상호상관 계수를 구하였으며 그 결과를 Table 2~3에 나타내었다.

Vif(variance of inflation)의 수치가 10이상이면 설명인자로서 사용이 불가능하다. 적합한 설명인자인 C₄, T_K, Bp사이의 Vif는 10보다 훨씬 작은 1.6이하의 값이었으며 상관계수도 0.2미만이어 설명인자로 사용 가능하였다⁷. Table 4에 액체상의 탄화수소의 조성, n-부탄의 액체상의 조성, 기체상의 조성의 비율, 시료의 온도 및 3가지 종류의 황화합물(CH₃CH₂SH, CH₃CH₂CH₂SH, CH₃CH₂CH₂CH₂SH)의 끓는점을 설명인자로 나타내었다. 3가지 설명인자를 사용한 물성치를 통계프로그램(SAS: statistical analysis system)을 사용하여 다변량 회귀분석을 한 결과를 Table 5와 다음 (1)식에 나타내었다.

$$K_{pc} = 0.6122 - 0.00467B_p + 0.2694C_4 + 0.003803T_K, N=24, F=14.851, R_{adj}^2=0.6437 \quad (1)$$

(1)식에 의하면 황화물의 끓는점이 커지면 K_{pc}는 작아져 휘기성 물질로 유용하지 못하다. n-부탄의 조성이 높아지면 증기압이 작은 물질의 K_{pc}도 증가한다. 또한 용기의 온도가 증가하면 약간의 K_{pc}의 증가를 가져온다.

본 연구의 결과를 요약하면 다음과 같다.
LPG조성 및 온도변화에 따라 에틸머캡탄, n-프로필머캡탄, n-부틸머캡탄의 분배

계수를 구하였다. 온도 상승에 따른 분배계수의 증가율은 비점이 작은 에틸머캡탄의 가장 높았으며 *n*-프로필머캡탄의 분배계수 증가율이 작았다. 분배계수에 미치는 요소는 황화합물의 휘발성($R^2=0.367$), LPG의 조성, *n*-butane의 액체상과 기체상의 조성 몰 비율 및 온도 등의 순서이었다. 기온이 높은 하절기와 부탄이 주성분인 LPG에서는 적은 양의 황화합물로 충분한 취기 강도 효과가 있음을 보여준다.

인용문헌

- [1] 한국가스안전공사, LPG잔류물질의 성분분석 및 생성원인에 관한 연구, 2001.
- [2] 한국가스안전공사, 액화가스안전및사업관리법 별표 3, 2항 라목 1999.
- [3] Roberson, Seth T. "History and purpose of gas odorization" IGT Symposium July 12-15, 1976
- [4] Y.G. Kim ; W.H. Kim ; H.S. Pak, *J. Kor. Chem. Soci.* 1998. Vol 42(6) 646.
- [5] Williams A. F. ; Lom W. L. *Liquefied petroleum gases guide to properties, applications and uses* 2nd eds; John Wiley & Sons New York U.S.A. 1982; p 142.
- [6] 한국가스석유기기협회, 가스연소기기편람, 1994
- [7] 송문섭외, SAS를 이용한 통계자료분석, 1993. 자유아카데미