

기체 크로마토그래피에 의한 단일 컬럼상에서 천연가스 성분의 머무름 거동

최용욱[†] · 최건형* · 이대운**

전주대학교 이공대학 화학과

*한국가스공사 연구개발원

**연세대학교 이과대학 화학과

(1994. 7. 27. 접수)

Retention Behaviors of Natural Gas Components on a Single Column by Gas Chromatography

Yong-Wook Choi[†], Kun-Hyung Choe*, and Dai-Woon Lee**

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

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

** Department of Chemistry, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

(Received Jul. 27, 1994)

요약 : 기체 크로마토그래피에 의한 단일 컬럼상에서 천연가스 성분의 용리거동을 알아보았다.

천연가스 성분의 용량인자인 k' 값을 결정하기 위하여 불감시간 t_0 를 동족계열에 의한 외삽법으로 구하였다. 여러 가지 온도에서 C_1 부터 C_5 까지 동족계열의 머무름 시간을 탄소수에 대해서 도시하면 어느 한 점에 수렴하게 되는데, 이 점을 t_0 로 정하였다.

n-부탄을 기준으로 온도에 따른 컬럼효율의 변화를 알아본 결과 온도가 증가할수록 컬럼효율은 증가하였으나, 분리시간이 짧은 시료들의 분리도는 감소하였다. 28% DC-200 정지상에서 흡착엔탈피 변화값을 구하였고, 천연가스 성분들의 머무름 메카니즘을 알아보기 위해 $\log t_R$, $\log k'$ 및 $\log \alpha$ 값을 van der Waals 부피(V_w), 분자간 연결지수(χ) 및 소수성 개열상수(f)와의 회귀 분석을 수행한 결과 $\log k'$ 와 V_w 및 f 가 높은 상관관계를 보여 주었다. 천연가스 성분의 물리적 성질과 물리적 파라미터와의 상관관계를 알아본 결과는 V_w 는 분자량과 발열량(ΔH_{comb}), χ 는 끓는 점, f 는 분자량, 끓는 점 및 발열량과 상관계수가 0.99 이상으로 높은 상관관계를 나타내었다. V_w 와 발열량의 회귀방정식을 이용하여 C_6 로부터 C_{10} 까지의 발열량을 예측한 결과 문헌값과 0.2%의 상대오차 범위내에서 일치하였다.

Abstract : The retention behaviors of natural gas components were studied on a single column by gas chromatography. The dead time, t_0 was obtained by using extrapolation of homologous series to determine capacity factors. The plots of retention data for homologous series and carbon number at different temperatures were shown to converge into a single point, which point was determined as a dead time. The results of the effect of temperature on the column efficiency for n-butane exhibited the plate number, N increased with temperature, but the resolution among the fast eluted components decreased. The adsorption

enthalpy ($\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}$) for each component on 28% DC 200 stationary phase was determined, and in order to investigate the retention behaviors of natural gas components the regression analysis of $\log t_R$, $\log k'$ and $\log \alpha$ vs. van der Waals volume(Vw), molecular connectivity index(χ) and hydrophobic fragmental constant(f) were carried out.

Good correlation was found between $\log k'$ vs. Vw, and $\log k'$ vs. f . The correlations between the physical properties of natural gas and the physical parameters were investigated by the linear regression analysis. The relationships between Vw vs. molecular weight and heating value(ΔH_{comb}), χ vs. boiling point, and f vs. molecular weight, boiling point and heating value exhibited the high correlation coefficient more than 0.99. Using the regression equation between the heating value of natural gas and Vw the predicted heating values from C₆ to C₁₀ showed good agreement with those reported in the literature within 0.2% relative error.

Key words : The retention behaviors of natural gas, physical parameters.

1. 서론

천연가스는 청정연료 및 고효율 에너지원으로서 점점 더 그 사용폭이 넓어지고 있다. 환경오염이 날로 심화되는 오늘날, 산업체나 가정용 연료 및 자동차의 연료로서 그 대체효과가 증가일로에 있다.

따라서 천연가스 수요의 증대 및 수입 다변화에 대한 신속한 대처를 위하여 천연가스의 정확한 분석법 및 분석절차를 확립한다는 것은 생산지 변화에 따른 천연가스의 정확한 분석과 그 발열량들을 계산하는데 많은 도움이 될 것으로 생각된다.

국내의 경우 천연가스분석법을 확립하고 있는 곳은 그리 많지 않다. 국외의 경우 이미 70년대부터 연구가 진행되어 ISO¹, GAP², 및 ASTM³으로 천연가스분석법이 확립되어 있고, 미국의 GRI, 영국의 British Gas 등은 천연가스 분석법 및 부취체 분석법에 대해서 많은 연구가 진행되어 왔다. 또한 일본의 JIS⁴ 및 우리나라의 KS⁵에도 천연가스 분석법이 명시되어 있다.

1950년대까지 천연가스 분석을 chemical absorption 및 combustion method에 의존해 오다가 1960년대부터 크로마토그래피 방법을 주로 사용하게 되었다. 천연가스 내의 미량성분들과 주성분을 동시에 분석하기란 그리 쉽지 않다. 더우기 한 종류의 컬럼으로 분석하기는 더욱 어렵다. 왜냐하면 천연가스는 일반적으로 C₁부터 C₅까지의 성분으로 이루어져 있는데 90% 정도의 함량을 차지하고 있는 메탄성분의 꼬리끌기현상으로, 인접한 분리도의 정량에 영향을 미치기 때문이다.

또한 천연가스 처리과정 중 미량의 N₂ 및 CO₂가 포함될 수 있기 때문에 크로마토그램상에 천연가스 성분과 겹치지 않도록 분리되어야 한다. C₆ 이상의 성분이 포함될 것을 예상하여 천연가스 분석 시스템을 구성한 연구자들도 있다.⁶⁻⁸ 현재 천연가스 분리용 충전컬럼으로서 가장 흔히 사용되면서 기본이 되는 정지상은 28% DC-200이며 규격은 30ft × 1/8 in O.D.의 것을 사용한다.³ '84년 인도네시아로부터 천연가스 도입 당시 단일컬럼 분석법으로 상호일치 시험을 추진하여 최근까지 사용하고 있으나, 수입의 다변화에 따른 천연가스의 조성변화와 국제적 추세가 모두 복합컬럼을 지향하고 있으므로 한국가스공사에서도 이러한 추세에 부응하기 위해 복합컬럼 시스템으로 변경하고 있는 중이다. 이 연구에서는 우선 단일 컬럼으로서 28% DC-200 정지상을 대상으로 분리온도에 따른 컬럼효율의 변화를 알아봄으로써 천연가스 분석을 위한 최적 분리온도를 찾고자 하였고, 분리컬럼의 불감시간을 구하기 위해 여러 가지 분리온도를 동족계열에 이용한 외삽법으로 k' 를 결정하였다.⁹ 크로마토그래피상에서 시료의 용리현상을 열역학적 모델로 가정하여 연구한 결과¹⁰⁻¹²가 많이 발표되고 있으나 천연가스를 대상으로 한 연구발표는 거의 없었으므로 이 연구에서는 DC-200 정지상에서 천연가스 성분들의 표준 흡착엔탈피($-\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}$)를 van't Hoff plot을 이용하여 구하였다. 천연가스의 용리거동을 몇 가지 물리적 파라미터와 관련지어 알아보았으며 천연가스성분의 물리적 성질과 물리적 파라미터와의 상관관계를 통하여 미지 시료의 발열

량을 예측하였다.

2. 실험

2.1. 표준가스 및 기기

천연가스의 표준시료는 생산지(인도네시아)의 조성 과 비슷한 함량으로 제조하였고, 한국표준과학 연구원에 의뢰하여 제조한 것을 사용하였다. 본 실험에 사용한 기체 크로마토그래프는 Hewlett Packard(5890 Series II)사 제품이며, 불꽃이온화 검출기 및 열전도도 검출기, SP 4200 적분기록계가 부착된 것을 사용하였다. GC 시스템의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다.

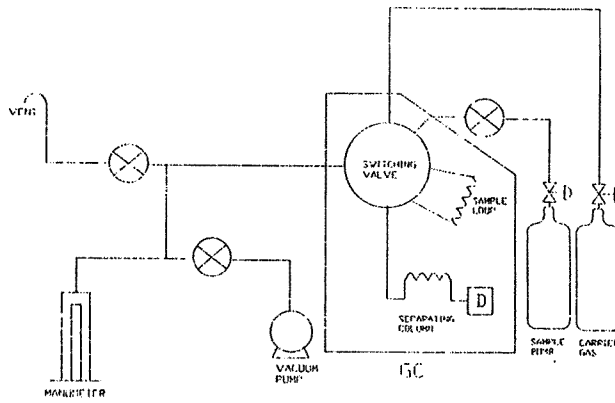


Fig. 1. Gas chromatographic system for analyzing natural gas.

시료주입장치는 열적 및 화학적으로 한정된 스텔레스강 재질의 6-port 밸브를 사용하였고, 시료 고리는 0.5mL 시료 주입량을 사용하였다. 시료를 일정하고 정확한 압력으로 주입하기 위해 well type manometer를 이용하여 대기압 상태로 주입하였다. 시료는 2회씩 주입하였고, 반복성이 0.5% 이내가 되도록 하였으며, 그 이상이 되면 재주입하였다.

천연가스의 주성분 분리용 컬럼으로는 28% DC-200 PAW(30ft x 1/8 in, Delsi)을 사용하였고 검출기로는 열전도도 검출기(TCD)를 사용하였으며, 검출온도는 100°C였다.

2.2. 실험방법

2.2.1 천연가스 성분들의 흡착 엔탈피 변화($-\Delta H^{\circ}_{ads}$)

크로마토그래피에서 시료가 분리되는 메카니즘은 시료가 정지상 및 이동상과의 상호작용의 결과로 표현될 수 있으며, 이것을 열역학적 전지에서 살펴볼 때 다음과 같은 식이 포함된다.

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (1)$$

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K \quad (2)$$

$$k' = K\phi \quad (3)$$

여기서 ΔG° , ΔH° , ΔS° 는 시료가 정지상에 흡착되는 자유 에너지, 흡착 엔탈피 및 흡착 엔트로피이고, R은 기체상수, T는 온도, k' 은 용량인자, K는 분배계수,

ϕ 는 상비이다. (1), (2) 및 (3)식을 정리하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\ln k' = -\Delta H^{\circ}/RT + \Delta S^{\circ}/R + \ln \phi \quad (4)$$

즉, 주어진 온도구간 내에서 $\ln k'$ vs. $1/T$ 의 관계를 통하여 직선관계를 유도해 낼 수 있고, 직선의 기울기와 절편으로부터 시료의 정지상에 대한 흡착 엔탈피와 엔트로피 변화값을 구할 수 있다.¹⁰⁻¹²

2.2.2 천연가스 성분의 용리거동

천연가스 성분들의 용리거동을 알아보기 위해 이들의 머무름을 머무름 시간(retention time, t_R), 용량인자(capacity factor, k') 및 분리인자(separation factor, α)로 표시하였다. 이들의 용리거동을 몇 가지 물리적 파라미터인 반데르발스 부피(van der Waals vol-

ume), 분자간 연결지수(molecular connectivity index) 및 소수성 개열상수(hydrophobic fragmental constant)들과 관련지어 회귀분석(regression analysis)을 수행하였다.

반데르발스 부피는 Bondi가 제안한 방법¹³으로 계산하였고, 분자간 연결지수는 Randic에 의한 방법¹⁴, 소수성 개열상수는 Rekker에 의한 방법¹⁵으로 각각 계산하였다. 용량인자 k' 에서 불감시간, t_0 는 동족계열을 이용한 외삽법으로 결정하였다.

2.2.3. 천연가스의 물리적 성질과 물리적 파라미터

화합물의 물리적 성질은 분자의 형태에 따라서 크게 좌우된다. 천연가스 성분의 분자량(MW), 밀도(d), 끓는 점(bp)과 같은 물리적 성질을 반데르발스 부피, 분자간 연결지수 및 소수성 개열상수들과의 회귀분석을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 동족계열에 의한 불감시간(t_0) 결정 및 용량인자 (k')

분리온도에 따라 28% DC-200 정지상에서 천연가스 성분들의 용리현상을 알아보기 위하여 오픈 온도를 30℃에서 150℃까지 증가시키면서 실험하였다.

Fig. 2에서 가로축은 탄소수이고, 세로축은 용리시간

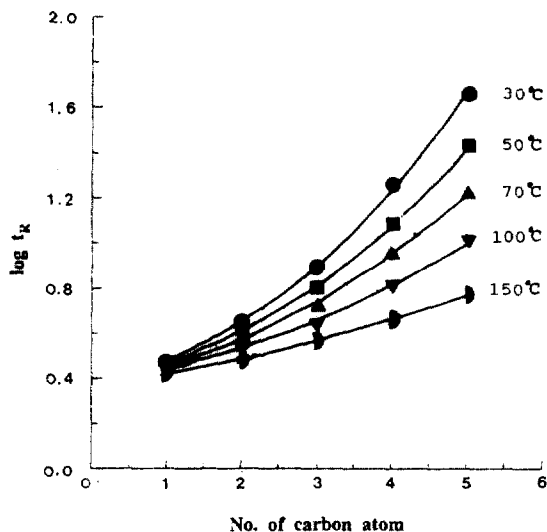


Fig. 2. Plot of $\log t_R$ vs. the number of carbon atom at different temperature.

에 대수를 취한 값으로, 탄소수가 증가함에 따라 용리시간의 변화를 온도별로 도식화하였다. 탄소수가 증가함에 따라 용리시간은 지수함수적으로 증가하였고, 낮은 온도일수록 그 증가폭은 더욱 커지는 것을 알 수 있었다. 표준가스의 각 성분을 용량인자 k' 으로 나타내기 위해서는 불감시간(dead time)을 알아야 한다. 일반적으로 GC상에서 불감시간을 알기 위해서는 공기를 주입하여 감용된 시간으로 결정하기도 하고 정지상의 특성이 비극성일 경우에는 극성이 큰 시료의 감용 시간을 불감시간으로 결정하기도 한다. 그러나 이러한 봉우리들도 온도의 변화에 따라서는 그 위치가 심하게 변하게 되며, 정확한 용량인자를 구하기 어렵다.

따라서 이 연구에서는 Fig. 2에서의 각 온도에 따른 분포함수를 세로축으로 외삽(extrapolate)한 결과 거의 한 곳으로 집중하는 것을 알 수 있었고, 세로축과 접치는 지점이 온도 변화에 무관한 가상시료의 불감시간이 될 것이다. Fig. 2의 분포함수를 수식으로 표현하면 다음과 같다.

$$\log t_R (30^\circ\text{C}) = \exp \{0.314 (\text{NOC})\} \times 0.350 \quad (5)$$

$$\log t_R (50^\circ\text{C}) = \exp \{0.281 (\text{NOC})\} \times 0.351 \quad (6)$$

$$\log t_R (70^\circ\text{C}) = \exp \{0.249 (\text{NOC})\} \times 0.352 \quad (7)$$

$$\log t_R (100^\circ\text{C}) = \exp \{0.206 (\text{NOC})\} \times 0.356 \quad (8)$$

$$\log t_R (150^\circ\text{C}) = \exp \{0.149 (\text{NOC})\} \times 0.365 \quad (9)$$

식 (5)에서 (9)까지를 살펴보면 절편에 해당되는 값들이 거의 같은 것을 알 수 있었다. 절편항은 온도가 증가함에 따라 약간씩 증가하는 경향을 보여 주었으나, 그 증가폭은 미소하였기 때문에 70℃에서의 절편항인 0.352를 t_0 로 결정하였고, $t_0 = 2.25$ 분이라는 것을 알았다. Table 1에는 이들의 머무름 시간을, Table 2에는 이들의 용량인자값을, Table 3에는 메탄을 기준으로 하는 천연가스 성분들의 분리인자값을 나타내었다.

천연가스 성분들의 용리 순서는 탄소수의 증가순으로 용리되는데, 주성분인 메탄이 가장 먼저 용리되고 미량성분인 에탄, 프로판이 용리된다. 부탄 이상부터는 구조 이성질체가 존재하게 되는데, iso-이성질체가 먼저, normal 이성질체는 나중에 용리된다. 이것은 비극성인 시료가 비극성인 정지상과의 상호작용을 할 때 iso 형태보다는 normal 형태의 이성질체가 정지상과의 상호작용할 수 있는 접촉 표면적이 더 크기 때문인 것으로 사료된다. 본 연구에서는 다루지 않았지만, 펜탄

Table 1. Variation of retention times(t_R) for natural gas components with various temperatures.

| Component | Temperature(°C) | | | | | | | | |
|---------------------------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | 100 | 150 |
| CH ₄ | 3.03 | 2.97 | 2.96 | 2.91 | 2.90 | 2.88 | 2.84 | 2.82 | 2.72 |
| C ₂ H ₆ | 4.47 | 4.22 | 4.04 | 3.81 | 3.74 | 3.63 | 3.51 | 3.43 | 3.12 |
| C ₃ H ₈ | 7.96 | 6.99 | 6.32 | 6.01 | 5.31 | 4.96 | 4.65 | 4.41 | 3.64 |
| iC ₄ H ₁₀ | 13.40 | 11.20 | 9.62 | 8.75 | 7.41 | 6.69 | 6.06 | 5.60 | 4.20 |
| nC ₄ H ₁₀ | 18.32 | 14.77 | 12.35 | 10.94 | 9.06 | 8.01 | 7.12 | 6.47 | 4.57 |
| iC ₅ H ₁₂ | 36.09 | 27.50 | 21.80 | 18.36 | 14.53 | 12.28 | 10.50 | 9.18 | 5.66 |
| nC ₅ H ₁₂ | 45.84 | 34.27 | 26.64 | 22.02 | 17.11 | 14.24 | 11.99 | 10.35 | 6.06 |

Table 2. Variation of Capacity factors(k') for natural gas components with various temperatures.

| Component | Temperature(°C) | | | | | | | | |
|---------------------------------|-----------------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|
| | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | 100 | 150 |
| CH ₄ | 0.35 | 0.33 | 0.31 | 0.30 | 0.29 | 0.28 | 0.27 | 0.26 | 0.21 |
| C ₂ H ₆ | 1.00 | 0.88 | 0.80 | 0.70 | 0.67 | 0.62 | 0.57 | 0.53 | 0.39 |
| C ₃ H ₈ | 2.55 | 2.12 | 1.82 | 1.68 | 1.37 | 1.22 | 1.07 | 0.97 | 0.62 |
| iC ₄ H ₁₀ | 4.98 | 4.000 | 3.30 | 2.90 | 2.31 | 1.99 | 1.71 | 1.50 | 0.87 |
| nC ₄ H ₁₀ | 7.18 | 5.59 | 4.51 | 3.88 | 3.05 | 2.57 | 2.18 | 1.89 | 1.04 |
| iC ₅ H ₁₂ | 15.11 | 11.28 | 8.73 | 7.20 | 5.48 | 4.48 | 3.69 | 3.10 | 1.53 |
| nC ₅ H ₁₂ | 19.46 | 14.30 | 10.89 | 8.83 | 6.64 | 5.36 | 4.35 | 3.62 | 1.71 |

Table 3. Variation of separation factors(α) for natural gas components with various temperatures relative to methane.

| Component | Temperature(°C) | | | | | | | | |
|---------------------------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | 100 | 150 |
| CH ₄ | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 |
| C ₂ H ₆ | 2.86 | 2.67 | 2.58 | 2.33 | 2.31 | 2.21 | 2.11 | 2.04 | 1.86 |
| C ₃ H ₈ | 7.29 | 6.42 | 5.87 | 5.60 | 4.72 | 4.36 | 3.96 | 3.73 | 2.95 |
| iC ₄ H ₁₀ | 14.23 | 12.12 | 10.65 | 9.67 | 7.97 | 7.10 | 6.33 | 5.77 | 4.14 |
| nC ₄ H ₁₀ | 20.51 | 16.94 | 14.55 | 12.93 | 10.52 | 9.18 | 8.07 | 7.27 | 4.95 |
| iC ₅ H ₁₂ | 43.17 | 34.18 | 28.16 | 24.00 | 18.90 | 16.00 | 13.67 | 11.92 | 7.29 |
| nC ₅ H ₁₂ | 55.60 | 43.33 | 35.13 | 29.43 | 22.90 | 19.14 | 16.11 | 13.92 | 8.14 |

의 경우 neo<iso<normal 순으로 neo 이성질체가 가장 먼저 용리된다.

3.2. 온도변화에 따른 컬럼 효율 변화

온도변화에 따른 컬럼효율의 변화를 알아보기 위해 n-부탄의 봉우리를 대표적으로 오븐온도를 30°C에서 150°C까지 변화시켰을 때 이론단수(theoretical plate number, N) 및 HETP (height equivalent to a the-

oretical plate, plate height)값의 변화를 Table 4에 나타내었다. 온도가 증가함에 따라 시료의 머무름은 감소되어 빨리 용출되고 컬럼의 효율을 나타내는 이론단수는 증가하는 현상을 볼 수 있었고, 반대로 가상적 이론단 해당높이에 해당하는 값인 HETP는 감소하였다. 이것은 컬럼의 온도가 높아지면 정지상과 시료간의 평형속도가 빨라지고 시료의 확산이 감소되어 컬럼효율은 상대적으로 증가한 것으로 생각된다. 이때 계산한 이론 단수값은 5 σ 법으로 봉우리의 꼬리끝기 현상이 있

을 때 비교적 적은 오차범위내에서 정확한 이론단수값을 구할 수 있기 때문에 이 방법을 선택하였다.¹⁶ 또한 HETP값은 컬럼의 길이(L)을 이론단수로 나누어 준 값으로 N값에 반비례한다. Fig. 3에서 볼 수 있는 것

Table 4. Effect of temperature on column efficiency for n-butane.

| Temperature(°C) | N* | HETP* |
|-----------------|-------|-------|
| 30 | 6236 | 0.144 |
| 40 | 6618 | 0.136 |
| 50 | 7155 | 0.126 |
| 60 | 8041 | 0.112 |
| 70 | 8182 | 0.110 |
| 80 | 8285 | 0.109 |
| 90 | 8777 | 0.103 |
| 100 | 9053 | 0.099 |
| 110 | 9179 | 0.098 |
| 120 | 10336 | 0.087 |
| 130 | 12053 | 0.079 |
| 140 | 12617 | 0.071 |
| 150 | 14463 | 0.062 |

*N = 25(t_R / w_{4.4})².

**HETP = L / N.

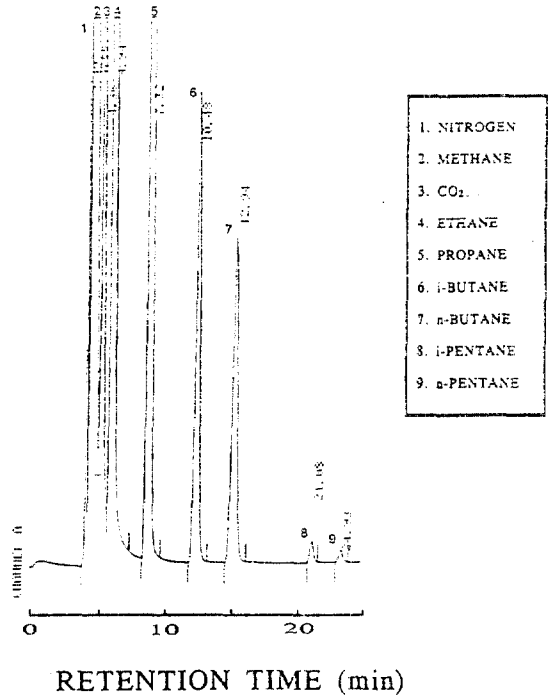


Fig. 4. Gas chromatogram of standard gas prepared in natural gas composition. Conditions:column, 28% DC 200(30' x 1/8"); He gas, 25mL/min; TCD at 100°C; oven, isothermal at 60°C.

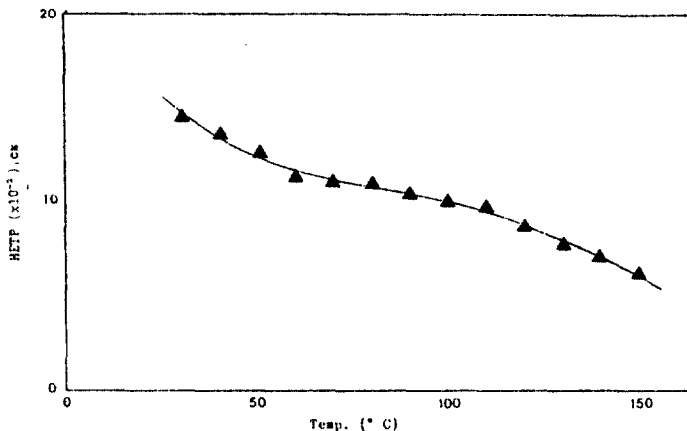


Fig. 3. Plot of HETP vs. temperature for n-butane on 28% DC 200 stationary phase.

같이 가로축은 온도, 세로축은 HETP로서 온도가 증가함에 따라 HETP값은 계속 감소하였다. 감소 도중 약 60℃에서 100℃까지의 온도범위에서 HETP값은 상당히 완만히 감소하는 것을 볼 수 있었다. 따라서 이 온도 범위 이내에서 컬럼효율의 변화는 거의 없이 분석을 행할 수 있다는 것을 알 수 있다(Table 4).

Fig. 4는 60℃에서 얻은 천연가스 조성의 표준가스의 기체 크로마토그램이다. 9개 성분에 대한 총 분리시간은 약 24분이며, 질소, C₁, CO₂ 및 C₂는 완전분리가 이루어지지 않았으나 C₃부터 C₅까지는 모두 완전분리를 이루고 있다. 이때 질소 및 CO₂ 성분은 천연가스 처리과정 중 약간의 양이 불순물로 포함될 수 있기 때문에 분석과정에 포함시키고 있다.

3.3. 표준 흡착 엔탈피 변화(-ΔH^o_{ads})

천연가스 성분의 온도에 대한 머무름의 변화를 알아보기 위하여 오븐 온도를 30℃에서 150℃까지 변화시키면서 각 성분에 대한 ln k' 과의 회귀분석을 수행하였다. Table 5에는 회귀분석한 결과 각 성분들의 회귀분석에서의 기울기와 vant't Hoff plot으로부터 계산된 표준 흡착엔탈피 변화를 계산하여 나열하였다. 상관계수, r은 C₁부터 C₅까지 Fig. 5에서 보여준 것 같이 모두 0.99 이상의 직선관계를 나타내었고, 식 (4)로부터 표준 흡착엔탈피 변화(-ΔH^o_{ads})를 계산하였다. 그 값은 몰당 1.03~5.17kcal까지의 변화를 나타내었고, C₁에서 C₅로 갈수록 흡착 엔탈피값은 증가하였다. 일반적으로 물리흡착(physisorption)의 경우 고체 표면과 흡착분자간에 몰당 300에서 3000J, 화학흡착(chemisorption)의 경우 몰당 40에서 400KJ의 에너지가 필

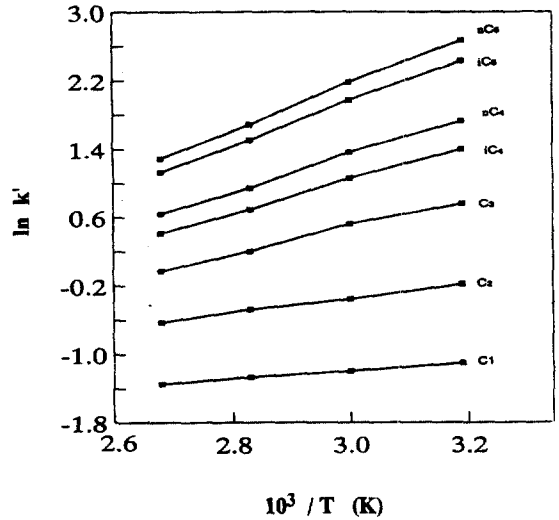


Fig. 5. Van't Hoff plot of ln k' vs. 1/T for natural gas components.

요한 것으로 알려져 있다.¹⁷ 따라서 28% DC-200 정지상에서 천연가스 성분의 분리 메카니즘은 30℃에서 150℃ 사이에서 모두 동일한 메카니즘에 의해 분리가 이루어지며 분리 메카니즘은 물리흡착에 의한 것으로 사료된다. 시료의 분리 메카니즘이 흡착에 의한 것인지를 간접적으로 증명하기 위하여 몇 가지 서로 다른 온도에서 시료의 머무름과 흡착엔탈피값과의 상관관계를 알아보았다(Fig. 6)

그 결과 40, 60, 80 및 100℃에서 다음과 같은 회귀방정식을 얻을 수 있었으며 상관계수는 모두 0.99 이상으로 직선성을 나타내었다.

Table 5. Variation of ln k' for natural gas components with temperature and adsorption enthalpy.

| Component | Temperature(°C) | | | | | | | | | | slope | r | -ΔH ^o _{ads} (kcal/mol) |
|---------------------------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|------|---|
| | 3.30 | 3.19 | 3.10 | 3.00 | 2.92 | 2.83 | 2.75 | 2.68 | 2.36 | | | | |
| CH ₄ | -1.05 | -1.11 | -1.71 | -1.20 | -1.24 | -1.27 | -1.31 | -1.35 | -1.56 | 0.516 | 0.9935 | 1.03 | |
| C ₂ H ₆ | 0.00 | -0.19 | -0.22 | -0.36 | -0.40 | -0.48 | -0.56 | -0.63 | 0.94 | 0.957 | 0.9959 | 1.90 | |
| C ₃ H ₈ | 0.94 | 0.75 | 0.60 | 0.52 | 0.31 | 0.20 | 0.06 | -0.03 | 0.48 | 1.518 | 0.9979 | 3.02 | |
| iC ₄ H ₁₀ | 1.61 | 1.39 | 1.19 | 1.06 | 0.84 | 0.69 | 0.54 | 0.41 | 0.14 | 1.872 | 0.9988 | 3.72 | |
| nC ₄ H ₁₀ | 1.97 | 1.72 | 1.51 | 1.36 | 1.12 | 0.94 | 0.78 | 0.64 | 0.04 | 2.068 | 0.9987 | 4.11 | |
| iC ₅ H ₁₂ | 2.72 | 2.42 | 2.17 | 1.97 | 1.70 | 1.50 | 1.31 | 1.13 | 0.43 | 2.450 | 0.9987 | 4.87 | |
| nC ₅ H ₁₂ | 2.97 | 2.66 | 2.39 | 2.18 | 1.87 | 1.68 | 1.47 | 1.29 | 0.54 | 2.603 | 0.9988 | 5.17 | |

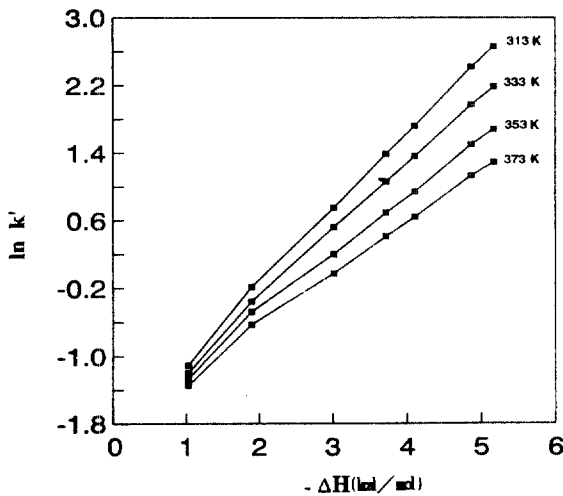


Fig. 6. Plot of $\ln k'$ vs. $-\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$ of natural gas components at different temperature on 28% DC 200 stationary phase.

$$\ln k' (313\text{K}) = 0.901(-\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}) - 1.98 (r = 0.9996, n = 7) \quad (10)$$

$$\ln k' (333\text{K}) = 0.807(-\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}) - 1.96 (r = 0.9993, n = 7) \quad (11)$$

$$\ln k' (353\text{K}) = 0.698(-\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}) - 1.91 (r = 0.9987, n = 7) \quad (12)$$

$$\ln k' (373\text{K}) = 0.618(-\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}) - 1.93 (r = 0.9929, n = 7) \quad (13)$$

따라서 표준흡착엔탈피 변화값이 시료의 머무름과 좋은 상관관계가 있음을 알 수 있었으며, 이것은 시료의 분리가 흡착 메커니즘에 의한 것임을 말해 준다.

3.4. 천연가스의 용리거동과 물리적 파라미터

GLC에서 천연가스 성분의 머무름 메커니즘은 완전히 규명되어 있지 않으나 앞 절에서 살펴본 바와 같이 천연가스 성분과 정지상간의 엔탈피 변화가 1~5kcal/mol 이내인 것으로 보아 시료분자의 구조를 정량적으로 표현한 값이 분리컬럼에서의 머무름과 어떤 관계를 가지고 있는지를 조사함으로써 이들의 머무름을 예측할 수 있고, 이들의 구조와 유사한 다른 분자화합물에 대해서도 머무름을 예측하고 머무름 메커니즘을 간접적으로 설명할 수 있다.

이러한 것을 수행하기 위해서 단순회귀 분석(simple regression analysis)을 도입하여 구조에 대한 정량적 정보와 머무름과의 상관관계를 알아보았다.

Table 6은 천연가스 성분의 반데르발스 부피(V_w), 분자간 연결지수(χ) 및 소수성 개열상수(f)를 나타낸 것이고, 이 파라미터들간의 Pearson 상관의 결과를 Table 7에 나타내었다. 반데르발스 부피(V_w)는 3차원적 공간내에 시료가 차지하는 부피를 나타내는 값으로 단위는 cm^3/mol 이다. 분자간 연결지수(molecular connectivity index)는 QSAR(quantitative structure-activity relationship) 또는 QSPR(quantitative structure-property relationship)에서 사용되는 topological index 중 하나이다. Randic에 의해 최초로 제안된 분자간 연결지수는 탄소들의 결합방식을 주된 골격으로 하는 유기화합물의 물리적 성질을 예측하는데 유효하게 사용되어 왔다.¹⁴

Table 6. Physical parameters of natural gas components.

| Component | V_w^a | ${}^1\chi^b$ | f^c |
|----------------------------|---------|--------------|-------|
| CH_4 | 17.12 | 0.000 | 1.09 |
| C_2H_6 | 27.36 | 1.000 | 1.81 |
| C_3H_8 | 37.59 | 1.414 | 2.36 |
| $i\text{C}_4\text{H}_{10}$ | 47.82 | 1.732 | 2.76 |
| $n\text{C}_4\text{H}_{10}$ | 47.82 | 1.914 | 2.89 |
| $i\text{C}_5\text{H}_{12}$ | 58.05 | 2.270 | 3.24 |
| $n\text{C}_5\text{H}_{12}$ | 58.05 | 2.414 | 3.39 |

^a van der Waals volume

^b first order connectivity index

^c hydrophobic fragmental constant

Table 7. Pearson correlation between physical parameters.

| Parameters | V_w^a | ${}^1\chi^b$ | f^c |
|------------|---------|--------------|--------|
| V_w | 1.0000 | | |
| ${}^1\chi$ | 0.9819 | 1.0000 | |
| f | 0.9959 | 1.9936 | 1.0000 |

^a van der Waals volume

^b first order connectivity index

^c hydrophobic fragmental constant

Table 6 및 Table 7에 나타난 바와 같이 반데르발스 부피, 분자간 연결지수 및 소수성 개열상수간의 상관관계가 0.98~0.99의 값을 나타내는 것으로 보아 서로간의 상관관계가 대단히 높다는 것을 알 수 있었다.

이제 28% DC-200 정지상에서 천연가스 성분들의 용리현상을 3가지 물리적 파라미터들과의 상관관계를 통하여 설명하고자 이들과의 상관관계를 알아보았다.

표준가스의 $\log t_R$, $\log k'$ 및 $\log \alpha$ 값을 반데르발스 부피(Vw), 분자간 연결지수(χ) 및 소수성 개열상수(f)와의 회귀분석을 수행한 결과 $\log k'$ 과 반데르발스 부피, $\log k'$ 과 소수성 개열상수가 높은 상관관계를 보여 주었다. 이들을 수식적으로 표현하면 다음과 같다.

$$\log k' = 0.033Vw - 1.09 (r=0.9998, n=5) \quad (14)$$

$$\log k' = 0.592f - 1.22 (r=0.9978, n=5) \quad (15)$$

i-부탄 및 i-펜탄을 제외한 탄화수소 화합물들의 용량인자는 반데르발스 부피 및 소수성 개열상수와 상관관계가 0.99 이상 높음을 보여 주었다. 따라서 28% DC-200 정지상에서 탄화수소들의 용리현상을 설명하는 인자로서 반데르발스 부피 및 소수성 개열상수가 중요한 파라미터임을 알 수 있었다. $\log \alpha$ 값도 $\log k'$ 과 동일한 경향을 나타내었고, 수식적 표현에서 기울기는 같기 때문에 $\log k'$ 과 $\log \alpha$ 는 동일한 메카니즘에 의해서 지배를 받는다고 생각된다.

한편, $\log t_R$ 은 세 가지 파라미터와 상관성이 비교적 낮지만 각 파라미터의 제곱값과는 상당히 높은 상관관계를 보여 주었다.

$$\log t_R = 0.029(Vw^2 \times 10^{-2}) + 0.372 \quad (r=0.9998, n=5) \quad (16)$$

$$\log t_R = 0.154\chi^2 + 0.455 \quad (r=0.9982, n=5) \quad (17)$$

$$\log t_R = 0.087f^2 + 0.320 \quad (r=0.9970, n=5) \quad (18)$$

이와 같은 현상을 근거로 하여 28% DC-200 정지상에서의 머무름 메카니즘은 물리적 흡착이 주된 메카니즘이라고 판단된다.

3.5. 천연가스 성분들의 물리화학적 성질과 물리적 파라미터

천연가스 성분들의 용리현상을 설명하고자 물리적 파라미터의 회귀분석을 이용하였듯이, 마찬가지로 이

Table 8. Correlation between physical parameters and physicochemical properties of natural gas components.

| Parameters | MW ^a | d ^b | bp ^c | $-\Delta H_{comb}$ ^d |
|------------|-----------------|----------------|-----------------|---------------------------------|
| Vw | 0.9999 | 0.9802 | 0.9896 | 0.9999 |
| χ^2 | 0.9819 | 0.9625 | 0.9980 | 0.9827 |
| f | 0.9959 | 0.9817 | 0.9974 | 0.9966 |

^amolecular weight, ^bdensity, ^cboiling point, ^dcombustion enthalpy

들 물리적 성질을 이러한 파라미터들과 관련지어 설명할 수 있다. 우선 천연가스 성분들의 분자량, 밀도, 끓는 점 및 발열량과 반데르발스 부피, 분자간 연결지수 및 소수성 개열상수와의 회귀분석을 수행한 결과 반데르발스 부피는 분자량과 발열량, 분자간 연결지수는 끓는 점, 소수성 개열상수는 분자량(MW), 끓는 점(bp) 및 발열량($-\Delta H^{\circ}_{comb}$)과의 상관계수가 0.99 이상으로 높은 상관관계를 나타내었다(Table 8). 이와 관련된 회귀방정식을 나타내면 다음과 같다.

$$MW = 0.729Vw + 5.42 \quad (r=0.9999, n=7) \quad (19)$$

$$MW = 25.68f - 14.25 \quad (r=0.9942, n=7) \quad (20)$$

$$bp = 83.46\chi - 163.7 \quad (r=0.9980, n=5) \quad (21)$$

$$bp = 85.39f - 248.3 \quad (r=0.9974, n=5) \quad (22)$$

$$-\Delta H^{\circ}_{comb} = 688.61Vw - 2238.6 \quad (r=0.9999, n=5) \quad (23)$$

$$-\Delta H^{\circ}_{comb} = 12882.1f - 5639.01 \quad (r=0.9947, n=7) \quad (24)$$

Table 9. Comparison of predicted and reported heating values by using the regression equation between $-\Delta H_{comb}$ and Vw.

| Hydrocarbon | Heating value (kcal/N m ³) | | |
|-----------------------------------|--|---------|---------------|
| | predicted | GPA | rel. error(%) |
| n-C ₅ H ₁₂ | 44786.6 | 44746.6 | 0.09 |
| n-C ₇ H ₁₆ | 51837.9 | 51770.4 | 0.13 |
| n-C ₈ H ₁₈ | 58881.4 | 58791.8 | 0.15 |
| n-C ₉ H ₂₀ | 65926.9 | 65825.7 | 0.15 |
| n-C ₁₀ H ₂₂ | 72978.3 | 72852.1 | 0.17 |

위의 회귀방정식 중 반데르발스 부피를 이용한 발열량 산출식, (23)을 이용하여 C₆부터 C₁₀까지의 발열량을 예측하고 GPA standard 2145¹⁸에 실려 있는 발열량과 비교한 결과 약 0.2% 이내의 상대오차 범위내에서 일치한 결과를 나타내었다(Table 9).

4. 결론

28% DC-200 정지상에서 천연가스 성분들의 용리현상에 대하여 알아보았다. 이들의 용량인자를 구하기 위해 불감시간을 동족계열에 의한 외삽법으로 결정하여 k' 값을 계산하였다. Van't Hoff plot을 이용하여 표준 흡착엔탈피값을 구할 수 있었고, 이로부터 이들의 머무름 메카니즘은 흡착에 의한 현상임을 예측할 수 있었다. 몇 가지 물리적 파라미터를 천연가스 성분의 머무름과 상관관계를 알아본 결과 상관계수가 0.99 이상으로 좋은 상관관계를 보여 주었고, 물리적 파라미터로부터 C₆에서 C₁₀까지의 탄소화합물의 발열량을 예측한 결과 0.2% 이내에서 문헌값과 일치함을 보여 주었다.

감사의 글

본 연구는 한국가스공사 연구개발비 지원으로 이루어졌으며 이에 깊은 감사를 드립니다.

인용문헌

1. ISO (the international standards organization), 6976-1983(E), Geneve, 1983.
2. GPA standard 2166-68, Tulsa, 1968.
3. ASTM standard D 1945-81, Philadelphia, 1981.
4. JIS K 2301-1980, 일본규격협회, 1980.
5. KS M 0019-1987, 한국 공업 표준협회, 1987.
6. P. A. Wallis, *Trend Anal. Chem.*, **5**(3), 63(1986).
7. J. S. Stufkens and H. J. Bogaard, *Anal. Chem.*, **47**(3), 383(1975).
8. L. Huber, *J. Chromatogr. Sci.*, **21**, 519(1983).
9. A. M. Krstulovic, H. Colin and G. Guiochon, *Anal. Chem.*, **54**, 2438(1982).
10. C. A. Chang and C. S. Huang, *Anal. Chem.*, **57**, 997(1985).
11. A. Tchaplal, S. Heron, H. Colin and G. Guiochon, *Anal. Chem.*, **60**, 1443(1988).
12. R. J. Laub and S. J. Maddem, *J. Liq. Chromatogr.*, **8**(1), 187(1985).
13. A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, **68**, 441(1964).
14. M. Randic, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 6609(1975).
15. R. F. Rekker, "The hydrophobic fragmental constant," Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, Netherland, 1977, Chap. 4.
16. L. R. Snyder and J. J. Kirkland "Introduction to Modern Liquid Chromatography." 2nd Ed., Wiley-Interscience, New York, 1979, Chap. 5.
17. W. J. Moor, "Physical chemistry," 4th ed., Prentice-Hall Inc., New Jersey, 1972, Chap. 11.
18. GPA Standard 2145-91, Tulsa, 1991.