

LPG 잔류물질의 성분 및 조성 분석

金永九

한국가스안전공사 가스안전시험연구원
(2002. 2. 26 접수)

The Component and Compositional Analysis of Trace Materials in LPG

Young-Gu Kim

Institute of Gas Safety Technology Korea Gas Safety Corporation, Shihung 429-712, Korea
(Received February 26, 2002)

요 약. 국내에 유통되고 있는 LPG중의 잔류물질을 분석하였다. 시료 채취 장소는 LPG용기 재검사장의 용기 2곳, LPG집단공급시설 기화기 6곳 및 LPG충전소의 압축기 오일 1곳이었다. LPG용기재검사장의 용기내 잔류물질의 성분은 alkene, diene계통의 물질(탄소수 ≤ 9), 방향족 탄화수소와 타르성 화학물질(탄소수 ≥ 10)으로서 각각 1.5~39.9%, 0.7%, 57.8~96.0%이었다. 반면에 LPG집단공급시설의 잔류물질 및 LPG 충전소 오일 중의 타르성 화학물질은 96.6% 이상이었다. 채취한 9가지 시료는 3가지 군집으로 분류되었다. SE사 용기재검사장 시료(SE사 시료와 S사 LPG 용기 재검사장 시료와의 유클리디안 RMS 거리=2.11), S사 LPG용기재검사장 시료(집단공급시설시료 군과의 유클리디안 RMS 거리=0.110), 집단공급시설 시료군(유클리디안 RMS 거리 0.075)이다. LPG 집단공급시설 시료의 성분이 LPG충전소 압축기오일의 조성과 매우 유사하고, 충전소 오일의 밀도와 집단공급시설의 시료 밀도가 각각 0.873, 0.873 ± 0.00798 (99% 신뢰 구간)인 것으로 보아, 타르성 화학물질은 LPG유통과정의 압축기 오일로부터 유입한 것으로 추정된다.

주제어: LPG, 잔류물질, 타르성 화학물질

ABSTRACT. The composition of trace materials in domestic circulated LPG are determined. The sampling points are two cylinders of LPG cylinder re-inspection center, six vaporizer of LPG-supplying group facilities, and the compressed oil from one LPG station. In the trace materials from cylinder of LPG cylinder-reinspection center, alkene and diene derivative (No. of carbon ≤ 9), aromatic compounds, and tarry chemicals (No. of carbon ≥ 10) are 1.5~39.9%, 0.7%, 57.8~96.0%, respectively. While in the trace materials from LPG-supplying group facilities and in the oil from LPG station, tarry chemicals (No. of carbon ≥ 10) exceed 96.6%. Nine samples are classified into three clusters. One cluster is the sample of SE company cylinder-reinspection center (Euclidian distance between S company LPG cylinder-reinspection center and SE company cylinder-reinspection center=2.11), the other is the sample of SE company LPG cylinder-reinspection center (Euclidian distance between from samples of LPG-supplying group facilities including compressed oil from LPG station=0.110) the third is the samples of LPG-supplying group facilities (Euclidian distances among them=0.075). The compositions of samples from LPG-supplying group facilities are similar to those of oil from LPG station. Furthermore densities of samples from LPG-supplying group facilities and compressed oil in LPG station are 0.873, 0.873 ± 0.00798 (99% confidence limits) respectively. It was presumed that tarry chemicals had been leached from the compressed oil of LPG supplying facilities.

Keywords: LPG, Trace Material, Tarry Chemical

서 론

국내에서 LPG를 연료로 사용하기 시작한 것은 1960년대 말부터이며,¹ 압축단속법이 고압가스안전관리법으로 전환되는 1973년 이후로 LPG 사용량은 급격히 증가하였다. 가스는 청정연료로서 사용하기 간편하고 연소 후 공해 물질 등이 거의 없기 때문에 천연가스과 더불어 대중 연료로서 자리를 잡게 되었다.

1990년대 이후로 천연가스의 보급이 증가하면서 상대적으로 LPG의 사용량이 많이 적어졌지만 천연가스 공급이 어려운 지역은 여전히 LPG를 사용하고 있다. 또한 LPG 자동차의 증가로 LPG 사용량은 꾸준히 증가하고 있다.

석유화학공장 및 정유공장의 분해 공정을 통하여 생산된 LPG에 반응성이 높은 불포화 탄화수소계 불순물이 생성가능하다.^{2,6} 불순물이 미량 함유된 LPG는 여러 유통과정을 기친 후, LPG 충전소에서 20 kg 용기, 50 kg 용기에 액화가스를 충전하게 된다. 자연 기화에 의하여 가스 렌지 등에 가스를 공급하는 LPG의 경우, 용기 안에 불휘발성 불순물이 잔가스로 존재할 수 있다.⁶ 3년 동안 용기 안의 잔가스를 제거하지 않고 재충전을 하게 되면, 용기에 타르성 화합물질이 축적하게 된다.

다량의 LPG를 사용하는 아파트에 LPG를 대단위(문단위)로 저장하여 각 가정으로 공급한다. 온도가 낮은 겨울철에 가스 사용량이 많아 자연 기화 방식으로 가스 공급이 원활하지 못하므로 기화기를 사용하여 LPG를 강제 기화시킨다. 이러한 LPG집단공급 시설은 충북의 충주 지역과 강원도 원주지역과 같이 천연가스 공급이 어려운 곳에 다수 분포하고 있으며, LPG 집단공급시설의 압력조정기 등에 점도가 높은 악취성 타르 물질의 축적이 가능하다.

1970년대 말에 LPG 시설내 타르성 물질에 대한, 일부분의 연구 결과에 의하면 LPG 용기내 잔류물질의 주성분은 고비점 탄화수소, 고무 제조공정을 용이하게 하기 위하여 고무에 소량 배합하는 가소제이었다. 가스 압력조정기내에 체류하는 잔류물질의 주성분은 가소제라고 제시한 바 있다.⁷

국내에서도 L.P.G.가스의 잔류물질에 의한 압력조정기의 안전성에 관한 연구가⁸ 있었지만 압력조정기에 체류하는 잔류물질의 성분 분석에 관한 연구는 없었다. 2000년 초, 국내에 유통성분이 혼입된 LPG가 다량 유통되어, 유통성분이 상온에서 기화가 되지 않아 동일한 용

기에 충전할 경우 누적돼 소비자의 불만을 야기 시킨바 있다. 이러한 LPG 유통성 잔류물질과, LPG집단공급시설내에 유상의 고점도 물질은 가스 시설에 나쁜 영향을 줄 수 있으므로 이 물질의 성분 분석에 대한 연구가 필요하였다.

실 험

시료 채취 및 시료 전처리 방법

강원도 원주와 충북 충주의 LPG집단공급시설의 기화기 후단의 드레인 밸브에서 LPG 잔류물질을 채취하였으며, 서울과 경기도 부천의 LPG 용기 제검사에서 타르성 잔류물질을 채취하였다.

각각의 시료를 상온 상태에서 3일간 충분히 휘발시켜, C₄이하의 LPG를 제거한 후 각각의 시료를 1,4-dioxane로 5배 희석하였다. 희석된 시료를 필터(지름: 0.2 μm)를 사용하여 기른 후, 분석에 사용하였다.

분석 장비 및 분석 조건

LPG 잔류물질을 GC/MSD와 GC/AED 및 GC/FID으로 분석하였으며 각각의 분석 조건은 다음과 같다.

Hewlett Packard HP6890 GC/MSD(Agilent5973), 칼럼은 HP 5MS(5% Phenyl methyl Siloxane 30 m×250 μm×0.25 μm), 이동상기체는 헬륨을 사용하고 유속은 1.5 ml/min, 분리관 온도는 40°C(5 min), 5°C/min, 280°C(10 min)이었다. HP7673 auto-injector, 주입구 온도는 150°C(split ratio 25:1) Interface는 Direct이고 온도는 280°C, EM voltage 1388 V, Mass scan range: 10-300, speed: 1.31 scan/sec이었다.

Hewlett Packard HP6890 GC/AED(G2350I), 칼럼은 CP SIL, 5C13(30 m×0.53 mm×5 μm; CHROMPACK), 이동상기체는 헬륨을 사용하고 유속은 7 ml/min, 분리관 온도는: 40°C(5 min), 10°C/min 250°C(15 min)이었다. 주입구의 온도는: 150°C(split ratio 25:1), 주입량은 1 μl, 검출기의 온도는: 300°C이었다.

Hewlett Packard HP6890 GC/FID, 칼럼은 HP-1 (Crosslinked Methyl Silicone Gum 50 m×0.2 mm×0.5 μm HP), 분리관의 온도는 50°C(5 min), 7.5°C/min 300°C(27 min) 이동상 운반기체인 N₂의 유속은 3.8 ml/min이었다. 주입구의 온도는: 280°C이며 split ratio 25:1이었다. 주입량은 0.1 μl, 검출기의 온도는: 280°C이었다.

결과 및 고찰

LPG 잔류물질의 분석

LPG용기와 LPG집단공급시설의 기화기 후단에서 채취한 시료의 성분들은, LPG의 주성분인 alkane(C_3 , C_4)에 propane(C_3H_8), *i*-butane(C_4H_{10}), *n*-butane(C_4H_{10}), dioxane계통에 2-methyl-1,3-dioxolane($C_4H_8O_2$), 1,4-dioxan-2-ol($C_4H_8O_2$), 올레핀계(alkene)에 4-methyl-2-pentene(C_6H_{12}), 2-methyl-1-pentene(C_6H_{12}), 3-methyl-2-pentene, 2-hexene(C_6H_{12}), dimethyl-2, 3-heptene-3(C_7H_{14}), 2,3-dimethyl-2-butene(C_6H_{10}), 4-ethyl-3-heptene(C_8H_{16}), diene계에 2,3-dimethyl-1,3-butadiene(C_6H_{10}), 3-methyl-1,3-pentadiene(C_6H_{10}), 2-methyl-1,3-pentadiene(C_6H_{10}), 2,4-hexadiene(C_6H_{10}), propyl-cyclohexadiene(C_9H_{16}), 방향족(aromatic) 화합물에 1,2,3-trimethyl benzene(C_9H_{12}), 1,2,4-trimethyl benzene(C_9H_{12}), alcohol계에 9-octadecan-1-ol($C_{18}H_{36}O$), 에스테르계(ester)에 monoformate-1,2-ethanediol($C_4H_8O_3$), 아민계(amine)에 *n*-ethyl *n*-nitroso ethanamine($C_{11}H_{16}N_2O$), 프탈산계(phthalate)에 di-2-ethylhexyl-phthalate($C_{24}H_{38}O_4$) 및 고비점 포화탄화수소(alkane 중에 탄화수소수 ≥ 10)에 octadecane($C_{18}H_{38}$), *n*-nonadecane($C_{19}H_{40}$), *n*-eicosane($C_{20}H_{42}$), 2,6,10,14-tetra methyl hexadecane($C_{20}H_{42}$) 등의 10가지 종류로 분류된다.

2001년 1월에 채취한 SI사 용기재검사장의 LPG 잔류 물질을 시료 전처리과정을 거친 후, 마이크로시턴지

로 GC(AFD MSD/FID)의 주입구에 시료를 주입하여 분석하였다. 그 결과를 Fig. 1과 Table 1에 나타내었다.

Fig. 1의 첫 번째 피크군인 C_3 - C_4 는 프로판, 이소부탄, 노말부탄이며, 두 번째 피크군인 C_5 - C_6 은 불포화탄화수소계 화합물들이다. 세 번째 군인 C_7 - C_9 는 불포화탄화수소계와 방향족 탄화수소가 다량 검출되었다. 그 이외에 머무름 시간이 25분 이상이 되는 물질은, 감압(100 torr) 분별증류(260 °C)에 의하여도 증류가 되지 않는 유탄유(비점: 340-430 °C)성⁹ 고점도 물질로 GC에 의한 분석이 불가능하였으며 SE 사의 시료에서의 고점도 물질 비율은 57.8%이었다.

SI사 용기재검사장의 LPG 잔류물질 중, C_{10} 이하의 저분자량 물질을 제거한 시료를 분석하여 그 결과를 Table 2에 나타내었다. Table 2와 같이 C_{10} 이상의 비휘발성 물질에 미량의 C_7 - C_9 탄화수소 화합물이 존재하였다.

LPG를 집단으로 공급하는 아파트용 LPG는 끓는점이 비교적 낮은 프로판(-42.1 °C)이며, 자동차용 LPG는 부탄(*i*-butane의 끓는점: -11.7 °C, *n*-butane의 끓는점: -0.5 °C)이다. 원주의 T아파트의 LPG잔류물질에 프로판이 0.4% 존재하며 반면에 경기도 부천시와 O-LPG 충전소는 부탄을 사용하기 때문에 LPG시설의 압축기의 펌프에 사용하는 유탄유에 부탄성분이 미량 포함된 것을 알 수 있다(Table 4, 5참조). LPG 잔류물질 중, 260 °C(100 torr의 압력)이상이며, 밀도가 0.869-0.881 g/cc인 물질은 분별증류에 의하여 증류가 불가능하였으

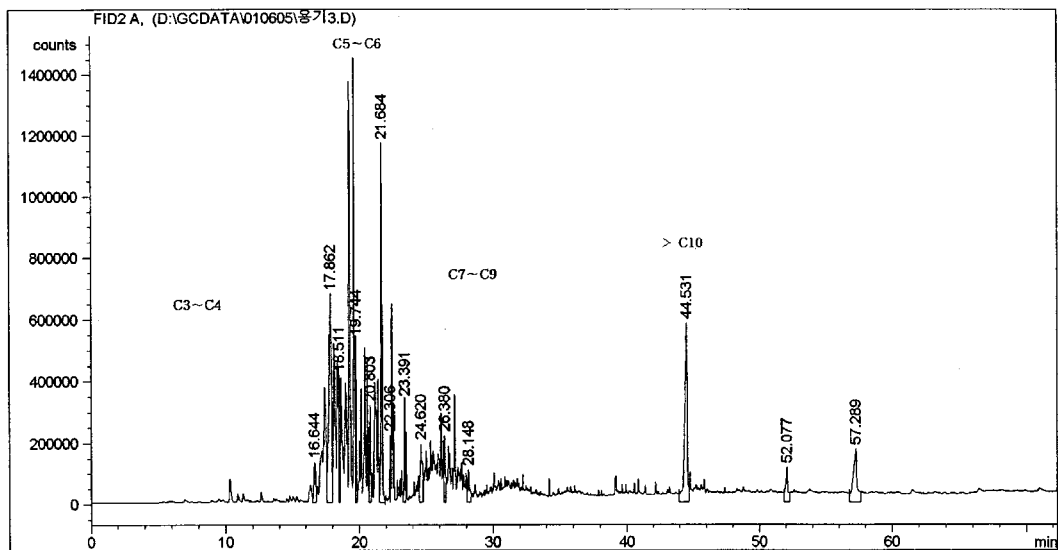


Fig. 1. Chromatogram of residues obtained from LPG-cylinder reinspection center in SE company.

Table 1. Determination of residues obtained from cylinder of LPG cylinder-reinspection center in SE company

Kinds	Chemicals	Molecular formula	wt (%)	
Alkane(C ₃ , C ₄)	propane	C ₃ H ₈	0.1	1.6
	i-butane	C ₄ H ₁₀	0.5	
	n-butane	C ₄ H ₁₀	1.0	
Alkene	4-methyl-2-pentene	C ₆ H ₁₂	8.5	30.0
	2-methyl-1-pentene	C ₆ H ₁₂	6.5	
	3-methyl-2-pentene	C ₆ H ₁₂	4.8	
	2-hexene	C ₆ H ₁₂	4.9	
	dimethyl-2,3-heptene-3	C ₆ H ₁₂	3.0	
	2,3-dimethyl-2-butene	C ₆ H ₁₂	3.0	
	4-ethyl-3-heptene	C ₆ H ₁₂	1.0	
Diene	2,3-dimethyl-1,3-butadiene	C ₆ H ₁₀	4.0	9.9
	3-methyl-1,3-pentadiene	C ₆ H ₁₀	1.2	
	2-methyl-1,3-pentadiene	C ₆ H ₁₀	3.0	
	2,4-hexadiene	C ₆ H ₁₀	0.9	
	propyl-cyclohexadiene	C ₆ H ₁₀	0.8	
Trimethyl benzene	1,2,3-trimethyl benzene	C ₉ H ₁₂	0.4	0.7
	1,2,4-trimethyl benzene	C ₉ H ₁₂	0.3	
Rubricant	-	-	57.8	57.8

Table 2. Determination of residues obtained from cylinder of LPG cylinder-reinspection center in S company

Kinds	Chemicals	Molecular formula	wt %	
Alkane(C ₃ ,C ₄)	n-butane	C ₄ H ₁₀	0.1	0.1
Dioxane derivative	2-methyl-1,3-dioxolane	C ₄ H ₈ O ₂	0.3	0.3
Alkene	4-ethyl-3-heptene	C ₆ H ₁₂	0.7	1.4
	dimethyl-2,3-heptene-3	C ₆ H ₁₂	0.7	
Diene	propyl-cyclohexadiene	C ₆ H ₁₀	0.4	0.4
Trimethyl benzene	1,2,3-trimethyl benzene	C ₉ H ₁₂	0.5	0.7
	1,2,4-trimethyl benzene	C ₉ H ₁₂	0.2	
Alcohol	9-octadecen-1-ol	C ₁₈ H ₃₆ O	1.1	1.1
Rubricant	-	-	96.0	96.0

며 GC/MSD로 분석이 불가능하였다. LPG용기내 고점도 성분은 높은 비점인 것. LPG압축기에 사용하는 윤활유의 밀도가 0.873인 것. 폐윤활유에 오염되어 검출되는 *n*-ethyl *n*-nitroso ethanamine(C₇H₁₆N₂O)_g으로 보아 잔류물질의 성분이 윤활유임을 추정할 수 있었다. 또한 아파트 집단공급시설의 기화기 후단의 잔류물질에 *n*-ethyl *n*-nitroso ethanamine(C₇H₁₆N₂O)외에 비점이 340 °C 이상인 *n*-nonadecane(C₁₉H₄₀), *n*-tricosane (C₂₆H₅₄), 2,6,10,14-tetra methyl hexadecane(C₂₀H₄₂)이 존재하는 것으로 보아 윤활유 성질의 압축기 오염임을 추정할 수 있었고, 가소제인 di-2-ethylhexyl phthalate도 소량 존재

하였다.

시료채취 지역에 따른 LPG잔류물질은 정밀 분석하였다. 용기채검사장 2곳, LPG집단공급시설 6곳, LPG자동차 충전소 1곳의 시료. 조성 특성을 다음의 군집분석으로 설명이 가능하였다.

SAS에 의한 군집 분석

군집분석은 p 개의 변수로 구성된 N 개의 개체들은 p -차원 공간에 흩어진 N 개의 점으로 생각할 수 있으며 이들이 어떤 의미의 조밀성을 가지고 군집을 이루고 있는지를 p -차원 공간의 유클리디안 거리 측정을 통하여 알 수 있다. 이러한 군집분석을 위하여 통계프로그램

Table 3. Determination of residues from the back position of LPG-vaporizer in T apartment in Wonju city

Kinds	Chemical	molecular formula	wt %	
Alkane($\geq C_4$)	propane	C_3H_8	0.4	0.6
	isobutane	C_4H_{10}	0.1	
	n-butane	C_4H_{10}	0.1	
Dioxane	2-methyl-1,3-dioxane	$C_7H_{14}O_2$	0.4	0.9
	1,4-dioxan-2-ol	$C_6H_{12}O_3$	0.5	
Formate	monoformate-1,2-ethanediol	$C_3H_8O_3$	0.6	0.6
Amine	n-ethyl-n-nitroso-ethanamine	$C_4H_{10}N_2O$	0.3	0.3
Alcohol	9-octadecen-1-ol	$C_{18}H_{36}O$	1.0	1.0
Rubricant($\leq C_{10}$)	-	-	96.6	96.6

Table 4. Determination of compressed oil from O-LPG station

Kinds	Chemicals	Molecular formula	wt %	
Alkane($\leq C_4$)	n-butane	C_4H_{10}	0.2	0.2
Dioxane	2-methyl-1,3-dioxane	$C_7H_{14}O_2$	0.3	0.5
	1,4-dioxan-2-ol	$C_6H_{12}O_2$	0.2	
Formate	monoformate-1,2-ethanediol	$C_3H_8O_3$	0.2	0.2
Amine	n-ethyl-n-nitroso-ethanamine	$C_4H_{10}N_2O$	0.1	0.1
Rubricant	-	-	99.0	99.0

Table 5. Determination of residues from LPG-cylinder reinspection center, apartments, and compressed oil from LPG station.

No.	Sampling Site	Composition (wt.%)										
		alkane (C_2, C_4)	dioxane	alkene	diene	aromatic	alcohol	formate	nitroenamine	phthalate	alkane ($C \geq 10$)	rubricant
1	SE	1.6	0	30	9.9	0.7	0	0	0	0	0	57.8
2	S	0.1	0.3	1.4	0.4	0.7	1.1	0	0	0	0	96.0
3	S APT	0.3	0.4	0	0	0	1.1	0.3	0.1	0	0	97.8
4	D APT	0.3	0.4	0	0	0	0.7	0.3	0.1	0	0.3	97.9
5	Y APT	0.1	0.5	0	0	0	0.3	0.4	0.2	0.4	0	98.1
6	N APT	0.1	0.4	0	0	0	1.3	0.3	0.1	0	0	97.8
7	T APT	0.6	0.9	0	0	0	1.0	0.6	0.3	0	0	96.6
8	H APT	0.3	0.9	0	0	0	0.1	0.6	0.3	0	0	97.8
9	O-LPG station	0.2	0.4	0	0	0	0	0.3	0.1	0	0	99.0

SAS(Statistical Analysis System)를 사용하였고, 그 결과를 Table 5-7과 Fig. 2에 나타내었다.

통계프로그램 SAS를 사용하여, 각 시료를 군집분석으로 각 시료의 특성에 대하여 살펴보면 다음과 같다.¹¹⁾

SAS에 의한 자료분석 결과를 Table 7에 나타내었다. Table 7의 결과를 수형도로 표현하면 Fig. 2와 같다. 각 시료의 성분에 따라 유클리디안 거리를 환산 결과에 의하면 삼진에너지의 시료는 다른 8지역의 시료들과 다른 특성을 보여주고 있다. 조성에 있어 SE 사 시료와 다른 시료사이의 유클리디안 거리가 2.11로서 가장 큰 값을 보여준다.

S사 용기재검사장의 시료가 아파트 집단공급시설의 시료와 유사한 결과를 보여주고 있다. 원주지역의 S아파트, N아파트 및 D아파트의 시료는 매우 유사하였으며, Y아파트 H아파트는 유사한 결과를 보여주었다. 원주지역의 T아파트 시료는 O-LPG충전소의 압축기오일과 더불어 충주지역과 원주지역의 다른 모두와 유사한 결과를 보여주고 있다.

본 연구를 요약하면 다음과 같다. 용기재검사장과 LPG 집단공급시설중의 LPG 잔류물질 시료 중의 고비점 물질은 유틸유성 압축기 오일로 추정된다. 용기재검사장(SI사 용기재검사장, S사 용기재검사장)의 시료 조

Table 6. Densities and colors of residues from LPG-cylinder reinspection centers, apartments, and compressed oil from LPG station.

Sampling site	SE	S	S APT	D APT	Y APT	N APT	D APT	H APT	O-LPG station
Density(g/cc)	0.715	0.844	0.881	0.871	0.872	0.870	0.875	0.869	0.873
Color	yellow	brown	dark brown	dark brown	dark brown	dark brown	dark brown	dark brown	yellow

Table 7. Average linkage cluster analysis

No. of Clusters	Cluster Joined		Frequency of new Cluster	Normalized RMS distance
8	S APT	N APT	2	0.011
7	Cluster 8	D APT	3	0.025
6	Y APT	H APT	4	0.030
5	Cluster 7	Cluster 6	5	0.044
4	Cluster 5	O-LPG station	6	0.060
3	Cluster 4	T APT	7	0.075
2	S	Cluster 3	8	0.11
1	SE	Cluster 2	9	2.11

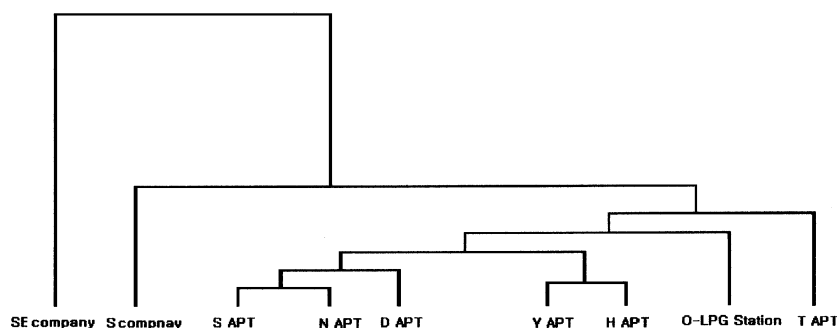


Fig. 2. Tree presentation of cluster analysis of Residues.

성 사이의 유클리디안 거리가 2.11로서 큰 차이를 보여 주고 있다. 용기제검사장 시료들과 집단공급시설 시료들의 성분의 특성은 C_{10} 이하의 올레핀 계 물질의 함량에 있다. 기화기를 사용하는 집단공급시설은 기화기의 중의 온수의 온도는 $80^{\circ}C$ 정도이므로 C_{10} 이하의 올레핀계 화합물은 기화한 후, 가스 시설에 체류하여 나쁜 영향을 줄 수 있으므로 이에 대한 세부적인 연구가 요구된다.

인용문헌

1. 한국가스석유기기협회, 가스연소기기 편람, 1994.
2. *Oil and Gas* 1972, 70(27), 52.
3. Bland W. F.; Davidson R. L. *Petroleum processing handbook* 3rd Eds; McGraw-Hill: New York, U.S.A. 1972.
4. *Oil and Gas J.* 1965, 63(14), 147.
5. *Oil and Gas J.* 1967, 65(12), 170.
6. 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 56.
7. 한국가스안전공사, 일본 LPG 시설사고 예방 연구집, 1998.
8. 한국가스안전공사, LPG 가스 압력조정기의 경년 변화 연구, 1998.
9. 석유와 윤활, 1996, 가을, p 11.
10. 송근섭 외, SAS를 이용한 통계자료분석, 1993, 자유아카데미
11. 한국가스안전공사, 고압가스안전관리기준 통합고시 제 16상 제 1절 6조.