

## LPG 조성에 따른 황화합물의 분배계수에 관한 연구

金永九

한국가스안전공사, 가스안전시험연구원  
(2002. 8. 26 접수)

### A Study on the Partition Coefficients for Sulfur Compounds Related Composition of LPG

Younggu Kim

Korea Gas Safety Corporation, Institute of Gas Safety Technology  
(Received August 26, 2002)

**요 약.** LPG에서 황화합물의 분배계수에 미치는 영향에 관하여 연구하였다. 분석 대상 물질은 알칸계통의 사슬형 머캡탄이었다. LPG의 액체상 및 기체상의 조성을 기체크로마토그래피로 분석하였다. SAS를 사용한 다중회귀분석방법(MLR)으로 황화합물의 끓는점(Bp), 온도(Tk), 용매의 조성(C<sub>i</sub>)과 관련된 분배계수를 다음과 같이 구할 수 있었다.  $K_{pc} = 0.61222(\pm 0.6578) - 0.04670(\pm 0.000959)Bp - 0.26984(\pm 0.06504)C_4 + 0.003803(\pm 0.0019993)Tk$ , N=24, F=14.851,  $R^2_{adj} = 0.6437$ . 분배계수에 미치는 중요 인자는 황화합물의 대기압에서 끓는점과 LPG의 조성이었다. n-부탄의 높은 조성 및 높은 온도에는 분배계수가 증가하여 가스의 취기 상승효과가 클 것으로 추측된다.

**주제어:** 액화석유가스, 분배계수, 황화합물, 다중회귀분석

**ABSTRACT.** Partition coefficient related composition of LPG are studied. Analysed sulfur compounds are ethyl mercaptan, n-propyl mercaptan and n-butyl mercaptan. The composition of liquid phase and gas phase in LPG are determined by gas chromatography. The partition coefficient to related the boiling point of sulfur compounds, the temperature and the compositions of solvents, determined by using MLR(multiple linear regression) of SAS is follows:  $K_{pc} = 0.61222(\pm 0.6578) - 0.04670(\pm 0.000959)Bp - 0.26984(\pm 0.06504)C_4 + 0.003803(\pm 0.0019993)Tk$ , N=24, F=14.851,  $R^2_{adj} = 0.6437$ . The boiling points of sulfur compounds at atmospheric pressure and the compositions of LPG effect mostly on partition coefficients. It is presumed that the gas odor elevating effects should be increased, where being on high temperature and larger amounts of n-butane.

**Key words:** LPG, Partition coefficient, Sulfur compound, Multiple linear regression

## 서 론

가스산업은 1800년대 초에 조병용의 석탄 가스로부터 시작되었으며 국내에서 1908년 일한가스(주)가 설립된 후 1 석탄 가스는 일부 지역에 소규모로 공급되었고 본격적으로 연료용으로 가스사용이 시작된 것은 LPG를 사용하기 시작한 1950년대 말이다. 압축가스 등 단속법이 1973년 고압가스안전관리법으로 전환되면서

LPG의 사용이 대중화되어 그 사용량이 급격히 증가하였다. 1990년 이후 천연가스의 보급이 증가하여 LPG의 소비량은 정체되었지만 LPG는 용기에 저장·운반이 용이할 뿐 아니라 높은 열량에 의하여 요식업소, 산간·도서 벽지 등에 꾸준히 사용되고 있다. 특히 LPG용 자동차의 증가에 힘입어 그 사용량은 지속적인 증가 추세에 있다. LPG는 천연가스과 더불어 청정연료로 공해가 거의 없을 뿐 아니라 온실가스의 주원인인 이산화

탄소도 적게 발생하는 환경 친화성 에너지원이다.<sup>2</sup>

LPG의 주성분인 프로판, 이소부탄, *n*-부탄은 가스 취기가 약하여 가스 누출시 폭발등에 의한 대형 사고의 위험이 존재하므로 이에 대한 안전 관리가 절실히 요구되어 LPG 미량 누출시에도 가스냄새를 인지할 수 있도록 하기 위하여 “공기 중에 1,000분의 1 농도에서 냄새가 나는” 물질을 LPG에 첨가할 것”으로 국내 법규에 명문화되어 있다.”

악취성 물질로서 에틸머캅탄( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$ ) 등의 황화합물 등을 LPG에 첨가하여 왔으나 LPG의 조성에 따른 악취성 황화합물의 분배계수에 관한 연구는 없기 때문에 본 연구를 통하여 액화석유가스의 취기에 직접 영향을 주는 황화합물의 분배계수와 LPG의 조성, 대기 온도, 증기압 등과 상관관계를 정량적으로 고찰하고자 한다.

## 실 험

### 시료의 준비

액화프로판(부취 99.9% 순도), 액화 *n*-부탄(부취 99.9% 순도)는 (주)성진가스, 에어프로덕트(주)에서 구매하였다. 에틸머캅탄(99.9% 순도), *n*-프로필머캅탄(99.9% 순도), *n*-부틸머캅탄(99.9% 순도)은 Supleco에서 각각 구매하였다. 표준가스는 Mass Flow Controller를 사용하여 테들러백에 질소가스(순도 99.9% 이상)를 일정한 채운 후 가스채취용 미세주사기를 사용하여 황화합물을 주입하여 제조하였다. 액화석유가스에 액상의 혼합 황화합물을 가스채취용 주사기를 사용하여  $40 \mu\text{l}(0^\circ\text{C})$ 를 Fig. 1에 보여주는 바와 같이 고압용 스테인레스 실린더(용량 300 cc)에 주입하였다.

### 시료의 채취

액화프로판은 상온에서 고압(약 10 기압)이므로 기체상 시료를 얻기 위하여 Fig. 1의 고압용 스테인레스 용기를 사용하였다. 고압 용기 두 개를 니들밸브와 가스용 배관(스테인레스 배관, 길이 10 cm, 직경 1/4인치)을 사용하여 연결하였다. 두 고압용기에 연결된 니들 밸브 두 개를 열고 10분 정도 경과시켜 충분히 평형 상태에 도달하게 되면 연결용 니들밸브를 잠기고 상부 고압용 용기의 출구에 테들러 백을 연결하여 시료를 포집하였다. 액체상의 시료는 하부 고압 용기의 니들밸브에 테들러 백을 연결하여 액화가스를 기화하여 포집하였다. 황화합물은 일반 탄화수소와 달라 금속 등의 재료에 흡

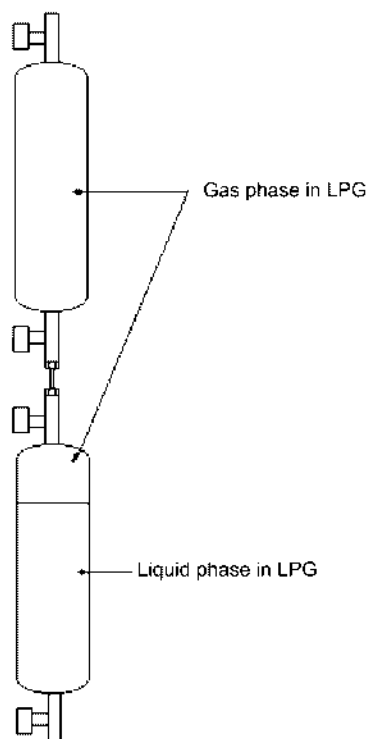


Fig. 1. Gas Sampling system for LPG.

착이 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: 30 m 길이, 내경은 0.32 mm, 필름의 두께는  $4.00 \mu\text{m}$ ). 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(10 ml/min) 및 공기유속(40 ml/min).

탄화수소 성분 분석은 다음과 같다. HP GC5890 series II/FID(Flame ionization detector), HP-1(Crosslinked methyl silicone Gum: 50 m 길이, 내경은 0.22 mm, 필름의 두께는  $0.50 \mu\text{m}$ ). 이동상 기체는 질소, 연료가스는 공기와 수소, 시료 주입은 가스루프(용적: 0.5cc)를 사용하였으며 주입구의 온도는  $100^\circ\text{C}$ (분할 조건 50:1), 분리관의 온도는  $100^\circ\text{C}$ (15 min)이었다.

## 결과 및 고찰

Table 4에서 액체상 LPG내의 황화합물의 농도 [S]를 GC/SCD로 구한 후, 표준 시약 황화합물의 농도와 GC/SCD자체의 불확도 요인을 합성하여 황화합물의 농도 범위를 계산하였다.<sup>7</sup> 측정값의 변동계수(coefficient of variation)는 평균으로 표준편차를 나눈 값에 대한 백분율로 3개 종류의 황화합물에 대하여 전체적으로 1.22%~2.37%인 낮은 불확도를 나타내었다. C<sub>2</sub>농도는 표준 가스의 자체 불확도(3%)와 GC/FID의 불확도를 합성한 것을 고려하여 나타내었다. C<sub>2</sub>의 변동계수의 범위는 0.79%~1.2%이었다. LPG의 액체상과 기체상에서 황화합물의 몰 농도비율을 분배계수(K<sub>pc</sub>: partition coefficient)라 한다. 액체상 LPG내의 C<sub>2</sub>조성과 온도에 따른 각 황화합물의 K<sub>pc</sub>를 GC/SCD를 사용하여 구하였으며 이를 Table 4에 나타내었다. 각각의 황화합물과 조건에 대한 K<sub>pc</sub>의 변동계수의 범위는 1.14%~3.00%이었다.

프로판과 n-부탄으로 조성된 LPG를 0 °C와 25 °C에서 기체상의 가스 조성을 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 프로판의 끓는점은 대기압에서 -42.045 °C이나 n-부탄은 -0.48 °C 이므로 n-부탄의 기체상의 조성은 액체상의 조성보다 작은 값을 보여주고 있다. 25 °C에서

Table 1. Detection threshold and LEL of compounds<sup>15</sup>

Compounds	Detection threshold	Lower explosion limit (LEL)
Propane	0.270%	2.10%
n-butane	0.020%	1.86%
Ethyl mercaptan	0.30 ppb	2.8%
n-propyl mercaptan	0.75 ppb	-
n-butyl mercaptan	1.0 ppb	-

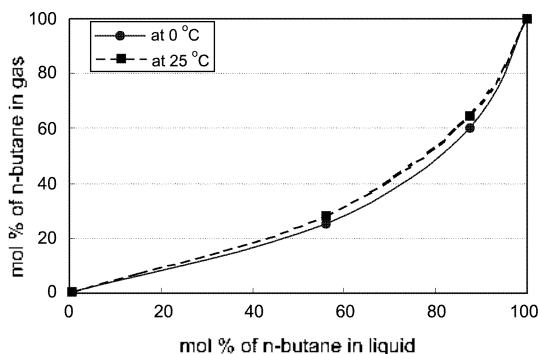


Fig. 2. Equilibrium composition of liquid and gaseous in LPG's at 0 °C and 25 °C.

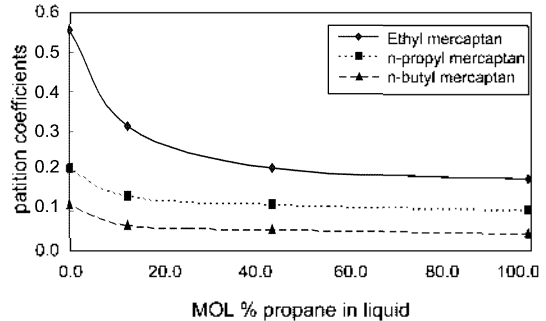


Fig. 3. Partition coefficients of sulfur compounds at different composition of LPG at 0 °C.

의 기체상의 n-부탄의 조성비율은 0 °C보다 큰 값이었다.

LPG에 ppm(mol/mol) 단위로 첨가된 황화합물의 분배계수는 다음과 같다. Fig. 2~3에 보여주는 바와 같이 LPG에 n-부탄의 조성이 증가할수록 각 황화합물의 분배계수는 증가하여 에틸머캅탄의 경우 0.181(0 °C, n-부탄조성 0.12 mol.%에서 0.671(25 °C, n-부탄조성 99.9 mol.%), 끓는점이 높은 n-부틸머캅탄의 경우 0.0441(0 °C, n-부탄조성 0.12 mol.%에서 0.1563(25 °C, n-부탄조성 99.9 mol.%)으로 각각 증가한다.

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

2가지 이상의 알칸계 탄화수소 조성의 LPG를 기화하면 증기압이 큰 성분이 빨리 소모되므로 액체상의 LPG에는 비휘발성의 성분이 증가하여 황화합물의 분배계수도 증가한다. 분배계수가 커지면 적은 양의 악취성 황화합물을 LPG에 첨가하여도 기체상의 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 파라미터에는: LPG의 조성(C<sub>i</sub>: mol.%), 온도(T<sub>i</sub>), LPG내에 액체상 n-부탄 농도와 기체상의 농도 비율(B<sub>g,l</sub>), 황화합물의 분자량(MW) 자모멘트(I), 황화합물의 대기압에서 끓는점(Bp), 각 황화합물의 분자량(MW) 등이 있다.

Table 2. Physical meaning for descriptors

Descriptors	Physical meaning
C <sub>i</sub>	composition of liquid <i>n</i> -butane(mole %)
T <sub>k</sub>	absolute temperature of sample
Bp	boiling point of sulfur compounds (absolute temperature)

Table 3. Correlation matrix for MLR

	C <sub>i</sub>	T <sub>k</sub>	Bp
C <sub>i</sub>	1.000		
T <sub>k</sub>	0.000	1.000	
Bp	0.000	0.000	1.000

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.

Table 4. Data sets for K<sub>pc</sub> and descriptors for sulfur compounds

K <sub>pc</sub>	C <sub>i</sub> (mol.%)	T <sub>k</sub> (K)	Bp(K)	[S](ppm m m)	Sulfur compounds
0.1810±0.008	0.0072±0.00045	273.15	308.0	10.479±0.277	ethyl mercaptan
0.2400±0.0115	0.0072±0.00045	298.15	308.0	10.479±0.277	
0.2100±0.0120	0.5623±0.0349	273.15	308.0	3.578±0.131	
0.3500±0.0175	0.5623±0.0349	298.15	308.0	3.578±0.131	
0.3150±0.0166	0.8742±0.05649	273.15	308.0	3.186±0.136	
0.5050±0.0316	0.8742±0.05649	298.15	308.0	3.186±0.136	
0.5540±0.0260	0.9990±0.0638	273.15	308.0	6.296±0.167	
0.6710±0.0316	0.9990±0.0638	298.15	308.0	6.296±0.167	
0.1030±0.0073	0.0072±0.00045	273.15	341.0	17.44±0.622	<i>n</i> -propyl mercaptan
0.2400±0.0162	0.0072±0.00045	298.15	341.0	17.44±0.622	
0.2100±0.0152	0.5623±0.0349	273.15	341.0	5.967±0.220	
0.3500±0.0236	0.5623±0.0349	298.15	341.0	5.967±0.220	
0.3150±0.0215	0.8742±0.05649	273.15	341.0	5.314±0.226	
0.5050±0.0394	0.8742±0.05649	298.15	341.0	5.314±0.226	
0.5540±0.0376	0.9990±0.0638	273.15	341.0	10.50±0.396	
0.6710±0.0488	0.9990±0.0638	298.15	341.0	10.50±0.396	
0.0441±0.0035	0.0072±0.00045	273.15	371.6	27.95±1.18	<i>n</i> -butyl mercaptan
0.0485±0.0906	0.0072±0.00045	298.15	371.6	27.95±1.18	
0.0550±0.0397	0.5623±0.0349	273.15	371.6	9.552±0.453	
0.0600±0.00480	0.5623±0.0349	298.15	371.6	9.552±0.453	
0.0675±0.00572	0.8742±0.05649	273.15	371.6	8.505±0.411	
0.0710±0.00492	0.8742±0.05649	298.15	371.6	8.505±0.411	
0.1182±0.00807	0.9990±0.0638	273.15	371.6	16.81±0.514	
0.1563±0.00102	0.9990±0.0638	298.15	371.6	16.81±0.514	

\*The numbers following=, are expanded uncertainties.(confidence level: 95.46%, coverage factor:  $k=2$ )

[S] means the concentration of sulfur compounds in LPG sample.

Vif(variance of inflation)의 수치가 10이상이면 설명인자로서 사용이 불가능하다. 적합한 설명인자인 C<sub>i</sub>, T<sub>k</sub>, Bp사이의 Vif는 10보다 훨씬 작은 1.6이하의 값이었으며 상관계수도 0.2미만이었으나 *n*-부탄의 액체상의 조성과 기체상의 조성의 비율, 분자쌍극자모멘트 분자량 등의 Vif 값이 40이상이어서 다변량회귀분석의 설명인자에서 배제하였다.<sup>5</sup> Table 4에 액체상의 탄화수소의 조성, 시료의 온도 및 3가지 종류의 황화합물(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>SH, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SH, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SH)의 끓는점을 설명인자로 나타내었다. 3가지 설명인자를 사용한 분성치를 통계프로그램(SAS: statistical analysis system)을 사용하여 다변량 회귀분석을 한 결과를 Table 5와 다음식 (1)에 나타내었다.

$$K_{pc} = 0.61222(\pm 0.6578) - 0.04670(\pm 0.000959)Bp + 0.26984(\pm 0.06504)C_i - 0.003803(\pm 0.0019993)T_k \quad (1)$$

N=24, F=14.851, R<sup>2</sup>=0.6437

식 (1)에 의하면 황화합물의 끓는점이 커지면 K<sub>pc</sub>는 작

Table 5. Statistical parameters in multiple linear regression of Kpc for three sulfur compounds

Statistical parameters	Values of statistical parameters	Partial R <sup>2</sup>
Intercept	0.61222(±0.6578)	
Bp	-0.004670(±0.000959)	0.3671
C <sub>3</sub>	0.26984(±0.065043)	0.2666
T <sub>3</sub>	0.003803(±0.0019993)	0.0564
F	14.851	
R <sup>2</sup>	0.6902	
R <sup>2</sup> <sub>adj</sub>	0.6437	

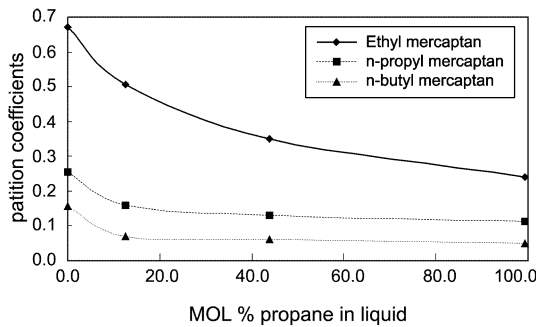


Fig. 4. Partition coefficients of sulfur compounds at different composition of LPG at 25 °C.

아저 휘기성 물질로 유용하지 못하다. *n*-부탄의 조성이 높아지면 증기압이 작은 물질의 Kpc도 증가한다. 또한 용기의 온도가 증가하면 약간의 Kpc의 증가를 가져온다. 본 연구의 결과를 요약하면 다음과 같다.

LPG 조성 및 온도변화에 따라 에틸머캡탄, *n*-프로필머캡탄, *n*-부틸머캡탄의 분배계수를 구하였다. 온도 상승에 따른 분배계수의 증가율은 비점이 작은 에틸머캡탄의 가장 높았으며 *n*-프로필머캡탄의 분배계수 증가율이 작았다. 분배계수에 미치는 요소는 황화합물의 휘발성(R<sup>2</sup>=0.3671). LPG의 조성 및 온도 등의 순서이었다. 기온이 높은 하절기와 부탄이 주성분인 LPG에서는 적은 양의 황화합물로 충분한 취기 강도 효과가 있음을 보여준다.

## 인용 문헌

1. 한국가스석유기기협회, 가스연소기기편람, 1994.
2. 한국가스안전공사, LPG잔류물질의 성분분석 및 생성원인에 관한 연구, 2001.
3. Roberson, Seth T. "History and purpose of gas odorization." IGT Symposium July 12-15, 1976.
4. Kim, Y. G.; Kim, W. H.; Pak, H. S. *J. Kor. Chem. Soci.* 1998, 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. 한국가스안전공사, 액화가스안전및사업관리법 별표 3, 2항 라목 1999.
7. 한국표준과학연구원 측정불확도 표현지침(KRISS-98-096-SP) 1998.
8. 송문섭외, SAS를 이용한 통계자료분석, 1993. 자유아카데미.