

## 연료용 혼합가스 조성에 따른 탄화수소 이슬점 예측

†김영구 · 최슬기 · 안정진 · 이창언\*

한국가스안전공사, \*인하대학교

(2015년 3월 9일 접수, 2015년 6월 2일 수정, 2015년 6월 15일 채택)

## A Study on the Hydrocarbon Dew Point Prediction by the Compositions of the Fuel Gas Mixtures

†Young-Gu Kim · Seul-Gi Choi · Jung-Jin Ahn · Chang-Eon Lee\*

Korea Gas Safety Corporation, \*Inha University

(Received March 9, 2015; Revised June 2, 2015; Accepted June 15, 2015)

### 요약

중회귀분석을 사용하여 혼합연료가스의 탄화수소 이슬점(DT)을 구하였다. QSDR(Quantitative Structure Dew-point Relationship)에서 주요한 설명인자는 혼합연료가스 중의 평균탄소수(CN : carbon number)와 혼합연료가스 중의 가지달린 이성질체 비율(BI : the ratio of the branched isomer)이었다.

혼합연료가스의 압력을 100 kPa ~ 500 kPa로 변화시키며 QSDR을 수행한 결과는 다음과 같다.

$$DT(^{\circ}C) = -683.1 + 1224.98CN - 898.01CN^2 + 308.58CN^3 - 49.56CN^4 + 3.02CN^5 - 12.42BI \text{ (at 100 kPa, } R_{adj}^2 = 0.99) \text{ (1)}$$

$$DT(^{\circ}C) = -745.2 + 1351.66CN - 978.1CN^2 + 332.7CN^3 - 52.96CN^4 + 3.20CN^5 - 12.84BI \text{ (at 200 kPa, } R_{adj}^2 = 0.99) \text{ (2)}$$

$$DT(^{\circ}C) = -795.4 + 1457.1CN - 1051.1CN^2 + 357.53CN^3 - 57.07CN^4 + 3.46CN^5 - 13.10BI \text{ (at 300 kPa, } R_{adj}^2 = 0.99) \text{ (3)}$$

$$DT(^{\circ}C) = -868.1 + 1608.4CN - 1156.0CN^2 + 393.38CN^3 - 63.06CN^4 + 3.85CN^5 - 13.39BI \text{ (at 500 kPa, } R_{adj}^2 = 0.99) \text{ (4)}$$

혼합연료 중의 평균탄소수의 값이 감소하거나 비점이 낮은 가지달린 이성질체의 비율이 증가할 때 탄화수소 이슬점이 낮아진다. 이 결과는 중회귀분석에 의하여 얻어진 탄화수소 이슬점과 상용프로그램 VMGSim을 통하여 계산된 값과 유사하였다.

**Abstract** - The equations of hydrocarbon dew points(DT) of the fuel gas mixtures have been derived using the multiple regression analysis. In QSDR(Quantitative Structure Dew-point Relationship), the principal descriptors are CN(average carbon number) and BI(the ratio of the branched isomers). QSDRs studied by changing the pressures of the fuel gas mixtures in the range of 100 kPa ~ 500 kPa are as follows;

$$DT(^{\circ}C) = -683.1 + 1224.98CN - 898.01CN^2 + 308.58CN^3 - 49.56CN^4 + 3.02CN^5 - 12.42BI \text{ (at 100 kPa, } R_{adj}^2 = 0.99) \text{ (1)}$$

$$DT(^{\circ}C) = -745.2 + 1351.66CN - 978.1CN^2 + 332.7CN^3 - 52.96CN^4 + 3.20CN^5 - 12.84BI \text{ (at 200 kPa, } R_{adj}^2 = 0.99) \text{ (2)}$$

$$DT(^{\circ}C) = -795.4 + 1457.1CN - 1051.1CN^2 + 357.53CN^3 - 57.07CN^4 + 3.46CN^5 - 13.10BI \text{ (at 300 kPa, } R_{adj}^2 = 0.99) \text{ (3)}$$

$$DT(^{\circ}C) = -868.1 + 1608.4CN - 1156.0CN^2 + 393.38CN^3 - 63.06CN^4 + 3.85CN^5 - 13.39BI \text{ (at 500 kPa, } R_{adj}^2 = 0.99) \text{ (4)}$$

As the average carbon numbers in the mixed fuel being reduced or the ratio of the branched isomers having a boiling point lower increase, The hydrocarbon dew point becomes lower, The differences between the hydrocarbon-dew points determined by the multiple regression and those calculated by the commercial program, VMGSim are negligible.

**Key words** : QSDR, hydrocarbon dew point, multiple regression analysis

†Corresponding author: navkyg@kgs.or.kr

Copyright © 2015 by The Korean Institute of Gas

## I. 서론

국내에 도입되고 있는 천연가스 열량 저하 및 수 입다변화로 인한 소비자의 안전확보를 위해 2012년부터 도시가스 품질검사가 시행되었으며 품질검사 항목 중 안전과 직결된 것으로 탄화수소 이슬점, 부 취농도 등이 있다. 이 중에 탄화수소 이슬점은 가스 조성과 가스압력 등에 의하여 결정된다. 도시가스는 배관을 통하여 운송되므로 메탄이 주성분인 경우, 7 MPa에서 -12 ℃이하이어야 한다[1]. 도시가스에서 액화되는 성분이 존재하면 정압설비 또는 밸브 등의 가스시설에 문제를 일으키어 가스사고를 유발시킬 수 있다. 이를 위해 도시가스는 액화가능성이 있는 수분농도, 탄화수소이슬점 등을 철저히 관리하여야 한다. 우리 연구를 통하여 가스조성만 알면 탄화수소이슬점을 추정할 수 있는 방법을 개발하여 탄화수소가 주성분인 미지의 성분에 대하여 적용하였다. 본 연구에서 사용한 상용프로그램의 기체상태방정식은 Peng Robinson equation 이었다[2].

## II. 이론

천연가스를 비롯한 탄화수소 계통의 연료가스 성분 및 조성은 생산과정에 따라 다양하기 때문에 물리적 성질을 예측하는 것은 쉽지 않으며 특히 탄화수소이슬점은 탄화수소의 성분과 조성, 가스압력에 따라 달라진다. 메탄 등의 단일물질 탄화수소 이슬점은 쉽게 구할 수 있지만, 두 성분 이상의 연료용 혼합가스는 분자간의 상호 인력과 압력 에 따라 탄화수소 이슬점을 추정하는 것은 쉽지 않다. 탄화수소 이슬점은 실험적으로 일정한 압력에서 액화되는 온도를 측정할 수 있으나 이 방법은 고압설비 등의 시험장비가 필요하기 때문에 상용프로그램을 사용하여 탄화수소 이슬점을 예측하고 있다. 그러나 본 연구에서는 탄화수소 이슬점에 영향을 줄 수 있는 후보설명인자를 찾고 그 중에 중요한 설명인자에 근거하여 탄화수소 이슬점을 예측하고자 한다. 후보설명인자는 평균분자량(MMW: mean molecular weight),

**Table 1.** The important descriptors in the mixed gas

Descriptors	Physical meaning
CN	The average carbon number of in the mixed gas
BI	The ratio of the branched isomers in the mixed gas

평균 탄소수(CN : average carbon number), 가지달린 이성질체 비율(BI: the ratio of the branched isomer)가 있으나 평균 분자량과 평균탄소수는 상관분석 결과, 상관계수가 선형적으로 의존적이어서 CN 과 BI를 설명인자로 선택하였다.

## III. 결과 및 고찰

가스크로마토그래프를 사용하여 연료용 혼합가스 조성을 분석한 후, 그 결과를 Table 2에 나타내었다. NG는 천연가스 성분을 의미하며 BioG는 혐기성 소화를 통해 생산된 바이오가스, LP1은 프로판이 주성분인 LPG를 기화시킨 후, 공기를 약 30% 혼합하여 배관을 통하여 공급되는 도시가스를 의미한다 [1]. LP2, LP3는 프로판이 주성분인 LPG1호이며[3], LP4, LP5, LP6, LP7은 부탄이 주성분인 가스로서 자동차 충전용 부탄 또는 이동식부탄연소기의 납불입 용기(혹은 재충전용 접합용기)에 충전되는 가스이다. 탄화수소이슬점 예측을 위해 9가지 종류의 연료용 혼합가스의 CN, BI 값을 계산한 후, 엑셀프로그램을 사용하여 탄화수소 이슬점을 적절하게 추정할 수 있는 중회귀분석 계수를 구하였다.

설명인자 CN, CN<sup>2</sup>, CN<sup>3</sup>, CN<sup>4</sup>, CN<sup>5</sup>, CN<sup>6</sup>, BI에 대한 각각의 계수를 구하였고 100 kPa압력에서 탄화수소이슬점 추정식을 (1)에 표현하였으며 200 kPa에서는 식 (2), 300 kPa에서는 식 (3), 500 kPa에서는 식 (4)에 나타내었다.

100 kPa, 200 kPa, 300 kPa, 500 kPa에 대하여도 회귀식의 적합도를 표현하는 조정된 R<sup>2</sup> 값은 0.99로서 매우 높았다.

탄화수소이슬점 추정 계산식에서 가스압력이 증

**Table 2.** The compositions of the mixed fuel gases for the training sets

(unit : %mol/mol)

Component	NG	BioG	LP1	LP2	LP3	LP4	LP5	LP6	LP7
CH <sub>4</sub>	91.376	96.13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	5.40	0.070	0.29	0.10	3.00	1.00	0.00	0.00	0.00
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2.023	0.021	62.45	97.00	92.00	10.00	3.00	1.00	1.00
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.465	0.00	0.445	1.20	2.00	88.00	35.00	58.00	90.00
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.45	0.00	0.01	1.70	3.00	1.00	62.00	41.00	9.00
i-C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	0.003	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n-C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	0.050	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n-C <sub>8</sub> H <sub>14</sub>	0.003	0.001	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
N <sub>2</sub>	0.196	0.00	28.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
O <sub>2</sub>	0.00	0.00	8.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CO <sub>2</sub>	0.00	3.78	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

**Table 3.** The values of the descriptors in the training sets

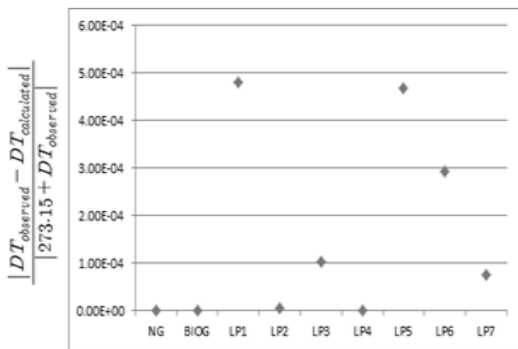
	Descriptors	
	CN	BI
NG	1.12	0.00467
BIOG	0.963	0.00
LP1	1.897	0.00447
LP2	3.028	0.012
LP3	3.02	0.02
LP4	3.88	0.88
LP5	3.97	0.35
LP6	3.99	0.58
LP7	3.99	0.90

**Table 4.** The values of the descriptors in the testing sets

	Descriptors	
	CN	BI
NG-1	1.155	0.0058
LP1-1	1.985	0.0050
LP2-1	3.000	0.0001
LP3-1	3.920	0.910
LP4-1	3.975	0.350
LP5-1	3.995	0.545

**Table 5.** The composition of the mixed gas for the testing sets (unit : %mol/mol)

Component	NG1-1	LP1-1	LP2-1	LP3-1	LP4-1	LP5-1
CH <sub>4</sub>	89.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	6.945	0.10	0.05	1.00	0.00	0.00
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2.70	65.30	99.93	7.00	2.50	0.50
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.55	0.50	0.01	90.00	35.00	54.50
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.52	0.10	0.01	1.00	62.50	45.00
i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0.03	0.00	0.00	1.00	0.00	0.00
n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0.003	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0.002	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
N <sub>2</sub>	0.25	27.00	0.00	0.00	0.00	0.00
O <sub>2</sub>	0.00	7.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00



**Fig. 1.** Plot of results calculated using our multiple linear regression for 9 training sets in the mixed gas at 100 kPa.

가함에 따라 상수항과 CN의 2차항 계수, 4차항 계수, BI 계수는 감소하나 CN의 1차항 계수, 3차항 계수, 5차항 계수는 각각 증가하는 경향을 띤다.

$$DT(^{\circ}C) = -683.1 + 1224.98CN - 898.0CN^2 + 308.58CN^3 - 49.56CN^4 + 3.02CN^5 - 12.42BI \quad (1)$$

(at 100 kPa,  $R_{adj}^2 = 0.99$ )

$$DT(^{\circ}C) = -745.2 + 1351.66CN - 978.1CN^2 + 332.71CN^3 - 52.96CN^4 + 3.20CN^5 - 12.84BI \quad (2)$$

(at 200 kPa,  $R_{adj}^2 = 0.99$ )

$$DT(^{\circ}C) = -795.4 + 1457.1CN - 1051.1CN^2 + 357.53CN^3$$

$$-57.07CN^4 + 3.46CN^5 - 13.10BI \quad (3)$$

(at 300 kPa,  $R_{adj}^2 = 0.99$ )

$$DT(^{\circ}C) = -868.1 + 1608.4CN - 1156.0CN^2 + 393.38CN^3 - 63.06CN^4 + 3.85CN^5 - 13.39BI \quad (4)$$

(at 500 kPa,  $R_{adj}^2 = 0.99$ )

CN값이 1보다 작은, 메탄이 주성분이며 무기가스가 다량 포함된 바이오가스인 경우에는 압력 증가에 따라 탄화수소 이슬점이 100 kPa에서 -105.6 °C, 200 kPa에서 -111.7 °C, 300 kPa에서 -110.0 °C, 500 kPa에서 -109.2 °C로서 200 kPa에서 가장 낮은 값을 보여준다.

훈련세트(testing set)에서는 NG(천연가스 성분), BioG(바이오가스), LP2(프로판이 주성분인 LPG), LP4(이소부탄이 주성분이 가스)의 경우 상용프로그램

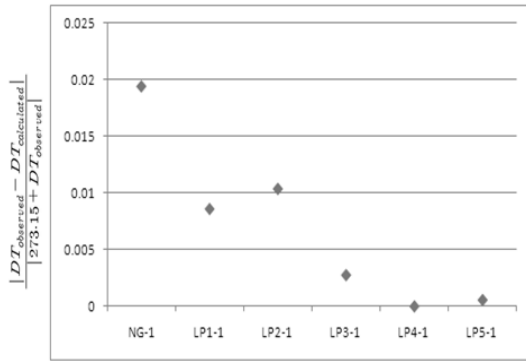


Fig. 2. Plot of results calculated using our multiple linear regression for 6 testing sets in the mixed gas at 100 kPa.

램 계산값과 중회귀분석으로 추정된 예측값이 매우 근접한 결과를 보여 주고 있다.

반면에 산소, 질소 등과 같이 무기가스 성분이 많은 LP1(LPG에 공기를 약 30% 섞어 공급하는 도시가스)의 경우에는 상용프로그램 계산값과 중회귀분석으로 추정된 예측값 차이가 다소 많은 경향을 보여 주었다.

훈련세트에 비하여 시험세트에서는 상용프로그램 계산값과 중회귀분석으로 추정된 예측값은 약간의 차이를 보여 주고 있다. 그러나 부탄이 주성분인 LP3-1, LP4-1, LP5-1의 경우에는 측정값과 예측값이 거의 일치하였다. 즉 천연가스 성분보다 부탄이 주성분인 연료용 혼합가스의 탄화이슬점 예측이 더 정확하였다.

### CNO이 탄화수소이슬점에 미치는 영향

무기가스와 비슷한 분자량을 가지는 탄화수소는 산소나 질소 등과 같은 무기가스보다 비점이 훨씬 높은 값이다. 이는 한 분자내에 원자의 숫자가 증가할수록 분자내의 표면적이 증가하여 표면적 증가에 따른 반데르발스 인력이 증가하여 메탄(분자량 16.01, 분자수 5개, 1기압에서 비점 -161.5 °C)이 산소(분자량 32.00, 분자수 2개, 1기압에서 비점 -183.0 °C)보다 높은 비점을 나타낸다. 연료용 혼합가스내에서도 탄화수소의 탄소수가 증가함에 따라 비점이 높아져 탄화수소이슬점도 높아진다. 가지달린 이성질체가 많은(BI=0.9) 경우에 대하여 평균탄화수소값 증가에 따라 CN 1.7 미만인 경우에는 급격한 DT값의 증가를 보이다가 CN이 1.7-2.7(에탄, 프로판이 주성분인 경우)에서는 DT값은 -25 °C에 가까운 값을

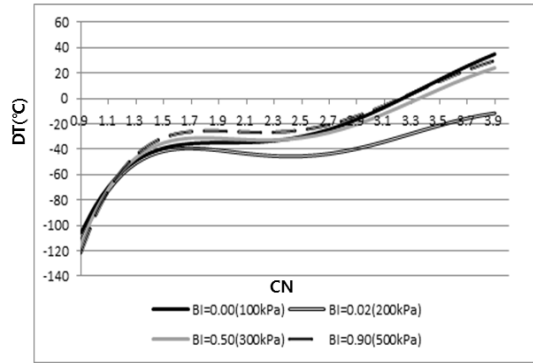


Fig. 3. Plots of the results calculated using our multiple linear regressions for 4 testing sets in the mixed gas.

보여준다. 그러나 부탄이 주성분인 CN값이 4에 근접할수록 DT값은 크게 증가한다. 가지달린 이성질체의 비율이 매우 작으며(BI=0.02), 100 kPa에서 평균탄화수소값 증가에 따라 CN 1.7 미만인 경우에는 급격한 DT값의 증가를 보인다. 반면에 CN이 1.7-2.7(에탄, 프로판이 주성분인 경우)에서 DT값은 -45 °C에 가까운 값을 보여주며 부탄이 주성분인 CN값이 4에 근접하여도 DT값은 약간 증가하여 -12 °C 값을 가진다. 가지달린 이성질체가 약 50%이며 고압인 300 kPa인 경우에는 프로판이 주성분이 되면 DT는 급격히 증가하여 24 °C까지 올라간다.

### 가지달린 탄화수소 비율이 탄화수소이슬점에 미치는 영향

같은 분자량을 가지는 이성질체에서 사슬형 탄화수소(노말부탄)는 가지달린 탄화수소(이소부탄)보다 표면적이 크기 때문에 비점이 높아진다. 또한 원자의 숫자가 커질수록 분자내의 표면적이 증가하면 반데르발스 인력의 증가하여 비점은 더 높아진다. 즉, 메탄(분자량 16.01, 분자수 5개, 1기압에서 비점 -161.5 °C)이 산소(분자량 32.00, 분자수 2개, 1기압에서 비점 -183.0 °C)보다 높은 비점을 나타낸다. 연료용 혼합가스내에서도 탄화수소의 탄소수가 증가함에 따라 비점이 높아져 탄화수소이슬점도 높아진다.

이소부탄이 100% 탄화수소(100 kPa)인 경우와 프로판이 100%인 탄화수소(500 kPa)인 경우는 탄화수소 이슬점 차이가 매우 적은 값을 보여준다. 온도차이가 약 1 °C정도 밖에 나지 않는다. 프로판이 5기압에서 탄화수소 이슬점은 이소부탄 1기압에서 탄화수소 이슬점과 유사한 값을 보여준다.

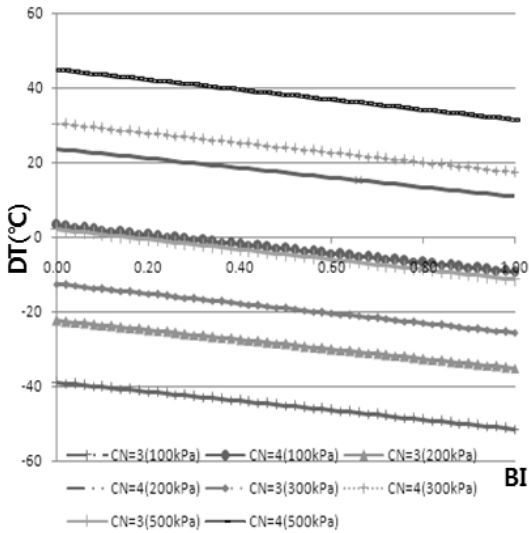


Fig. 4. Plots of the results calculated using our multiple linear regressions for 4 testing sets in the mixed gas.

#### IV. 결론

본 연구를 통하여 연료용 혼합가스의 탄화수소이슬점 추정을 위한 예측식을 얻을 수 있었다. 예측식에서 주요한 설명인자는 연료용 혼합가스의 평균 탄소수와 가지달린 이성질체의 비율이었다. 평균탄소

수가 증가할수록, 가지달린 이성질체의 비율이 감소할수록 탄화수소이슬점은 증가하였다. 탄소수가 적을수록, 구형에 가까운 구조인 가지달린 이성질체의 비율이 높아질수록 반델스발스 인력 등의 분자간의 인력이 감소로 인해 쉽게 기화되는 성질이 강해지며 탄화수소 이슬점이 낮아지게 하는 것으로 추정된다. 이 결과는 중회귀분석에 의하여 얻어진 탄화수소이슬점과 상용프로그램 VMGSim을 통하여 계산된 값과 유사하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 산업통상자원부 기술고도화과제인 “가스연소기 종류별 제조 및 검사기준 실증 연구” 지원으로 수행되었으며, 지원에 감사를 드립니다.

#### REFERENCES

- [1] 도시가스의 품질기준 등에 관한 고시, 산업통상자원부 고시 제2014-183호
- [2] Ding-Yu Peng, Donald B. Robinson, “The Peng Robinson equation of state”, Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, Vol. 15, No1, (1976)
- [3] 액화석유가스의 품질기준과 검사방법·검사수수료 및 검사 소요경비 지원방법 등에 관한 고시 산업통상자원부 고시 제2013-25호