



혼합 액체 프로판 표준가스 개발

정윤성*,** · 김진석* · 배현길* · 강지환* · 이승호*** · †김용두*

*한국표준과학연구원 가스분석표준그룹, **한남대학교 화학과 석사과정,
***한남대학교 화학과 교수

(2021년 8월 9일 접수, 2021년 8월 26일 수정, 2021년 8월 27일 채택)

Development of Primary Reference Gas Mixtures for Liquid Propane

Yun-sung Jeong*,** · Jin-seog Kim* · Hyun-kil Bae*

Ji-hwan Kang* · Seung-ho Lee** · †Yong-doo Kim*

*Gas Metrology Group, Korea Research Institute of Standards and Science (KRISS),
Daejeon 34113, Korea

**Dept. of chemistry, Hannam University, Daejeon 34054, Korea

(Received August 9, 2021; Revised August 26, 2021; Accepted August 27, 2021)

요약

액화석유가스(Liquefied Petroleum Gas)는 Propane(C_3H_8)과 Butane(C_4H_{10})을 주성분으로 한 가스를 액화한 것으로 구분된다. LPG는 혼합 성분에 따라 품질의 차이가 커 성분 함량을 정확하게 측정하는 것이 중요하다. 이와 같은 물질은 혼합물의 성분별로 상온에서는 액체와 기체가 같이 공존해 정확한 측정이 까다롭다. 따라서 탄화수소의 성분별 농도의 측정 불확도가 높아 실제 함량 기준과 많은 차이가 발생하는 문제점을 안고 있다. 그러므로 탄화수소 물질의 조성과 정확한 농도 측정을 위해 혼합 액체 프로판 표준가스의 개발이 필요하였다. 혼합 액체 프로판 표준가스는 ISO-6142(2015)의 중량법으로 벨로즈형 정압실린더에 제조되었다. 제조한 4병의 표준가스에서 균질성이 GC-FID로 확인되었다. 제조 상대확장불확도는 0.01 % - 0.30 %, 균질성은 0.03 % - 0.25 %이었다. 이 혼합 액체 프로판 표준가스에서 중량법, 제조 일치성, 실린더 흡착 여부 및 장기 안정성에 대한 상대확장불확도는 0.26 % - 1.39 % (신뢰도 약 95 %, $k=2$) 이내로 개발되었다.

Abstract - Liquefied Petroleum Gas is divided into liquefied gases containing propane (C_3H_8) and butane (C_4H_{10}). The quality of LPG varies greatly depending on the composition of the mixture, so it is important to measure the composition accurately. It is difficult to determine the composition of the mixture because liquid and gas coexist at room temperature. Therefore, the uncertainty in determining the concentration of hydrocarbons by component is high, and there are many problems that differ from the actual content standard. Therefore, it is necessary to develop a mixed liquid propane standard gas for the composition and accurate concentration of hydrocarbon substances. Mixed liquid propane standard gas is manufactured into bellows-type constant-pressure cylinders by ISO-6142 (2015). The homogeneity of the four standard gases manufactured was confirmed to be GC-FID. The manufacturer's uncertainty of expansion was 0.01 % to 0.30 % and homogeneity was 0.03 % to 0.25 %. In this mixed liquid propane standard gas, the relative expansion uncertainty of weight method, manufacturing consistency, cylinder adsorption and long-term stability was developed within 0.26 % - 1.39 % (95% of confidence level, $k=2$).

Key words : liquefied petroleum gas, adsorption, uncertainty, stability, consistency

†Corresponding author: ydkim@kriss.re.kr

Copyright © 2021 by The Korean Institute of Gas

I. 서론

액화석유가스(Liquefied Petroleum Gas)는 탄소와 수소의 화합물로서 화석연료인 석유성 에너지에 속하며, Propane(C₃H₈)과 Butane(C₄H₁₀)으로 구분되어 있고 전 세계적으로 산업용 및 에너지 가스로 사용되고 있다[1]. LPG는 다른 석유제품에 비해서 탄소 배출이 적은 에너지원이며, CO₂ 배출계수가 약 10% 적다[1]. 기후변화협약, 탄소배출권 거래제 등 환경 문제에 대한 관심이 높아지고 있으며[2], 비교적 탄소 배출이 적은 LPG가 청정에너지로서 중요한 에너지원이 될 것이라 예상된다. 작은 압력으로 쉽게 액화하기 때문에 수송과 운반이 편리하며 경제적이다[1,2]. 또한 프로판은 에너지 원료로 사용될 뿐만 아니라 석유화학 제품 원료로도 사용이 가능하다. Ethylene, Propylene, Butene 및 Acrylic acid와 같은 올레핀 합성을 위한 화학 산업의 유망한 공급 원료이다[3,4]. 국내 산업체에서는 나프타 대신 LPG의 가격경쟁력이 높아지며, 에틸렌 생산 설비인 나프타 분해 설비(Naphtha Cracking Center)의 원료로 나프타 대신 LPG를 사용하는 사례가 늘어나고 있다. 또한, 액체 프로판 선행연구로 물질량 자문위원회(Consultative Committee for Amount of Substance: Metrology in Chemistry and Biology) CCQM-K119(Liquefied Petroleum Gas) 국제 비교를 수행하여 좋은 결과를 얻었다. 현재 영국의 국가표준기관(National Physical Laboratory)에서는 Piston type Constant-Pressure Cylinder로 혼합 액체 탄화수소의 표준 물질이 확립되어 있으며, 국내는 알루미늄 실린더로 활용하고 있으나 증기압에 의한 차이로 시간이 지남에 따라 농도가 5% 이상 벗어나는 표준물질이 유통되고 있는 상황이다. 그러므로 국내 측정 기관의 측정 신뢰성 확보가 필수적이며 이를 위해 신뢰할 수 있는 수준의 혼합 액체 프로판 표준가스가 필요하다.

본 연구에서는 순도 분석이 완료된 원료로 ISO-6142에 근거하여 95.08 cmol/mol Propane, 1.390 cmol/mol Ethane, 0.980 cmol/mol Ethylene, 0.478 cmol/mol Propylene, 0.441 cmol/mol Isobutane, 0.678 cmol/mol n-Butane, 0.736 cmol/mol 1-butene, 0.111 cmol/mol Isopentane, 0.112 cmol/mol n-Pentane 표준가스를 제조하였다[5]. 제조된 혼합 액체 프로판 표준가스를 불꽃이온화 검출기가 장착된 가스크로마토그래피(GC-FID, Gas Chromatography-Flame Ionization Detector, Agilent, U.S.A)를 이용하여 분석을 하였고, 실린더 단기간 안정성 변화와 장기 안정성 변화, 원료의 순도를 확인하여 GUM Workbench Pro(version 2.3.6.141, Metrodata GmbH, Germany)로 측정 불확도를 평가하였다[6]. 개발된 표준물질은 향후 산업 및 에너지 가스로

서 물질 조성과 농도를 정확하게 측정하기 위한 국가 소급성이 있는 혼합 액체 프로판 표준물질로 사용될 예정이다.

II. 실험 방법

2.1 재료 및 실험 조건

2.1.1 원료

혼합 액체 탄화수소 표준가스 제조에는 Ethane, Ethylene, Propane, Isobutane, n-Butane, 1-butene(99.5 cmol/mol, Air Liquide, U.S.A), Propylene(99.5 cmol/mol, Takachiho, JAPAN), Isopentane, n-Pentane(99.5 cmol/mol, Sigma aldrich, U.S.A) 제품들이 사용되었다.

2.1.2 실린더 및 진공장치

제조에 사용한 실린더는 한국표준과학연구원에서 개발한 벨로즈형 정압 실린더(Bellows-type Constant Pressure Cylinder, 1 L)를 사용하였다. 표준가스를 제조하기 위하여 실린더의 진공 배기는 고진공 펌프(Turbo pump, TV301-NAV, Varian, U.S.A)를 사용하였다.

2.1.3 무게측정 장치

주입된 성분의 질량을 정확하게 측정하기 위하여 고정밀 전자저울(Mettler-Toledo XP-26003L, Switzerland)로 1 L 실린더를 무게 측정하였다. 사용한 전자저울 용량은 26.1 kg, 분해능은 1 mg이다. 증기압이 낮은 Isopentane과 n-Butane의 무게 측정은 화학저울(Mettler-Toledo AT201, Switzerland)을 사용하였다. 액체 성분에서 사용한 저울 용량은 205 g, 분해능은 0.01 mg이다. 저울 교정에 사용한 분동은 질량 소급성이 유지되는 OIML Class E2급을 사용하였다.

2.2. 원료가스 순도 분석

표준가스 제조에 사용된 원료의 순도 분석은 ISO 19229:2019에 따라 정확한 농도의 결정과 불확도 평가를 위해 진행하였다[8]. 본 연구에서 사용한 원료물질(Ethane, Ethylene, Propane, Propylene, Isobutane, n-Butane, 1-Butene, Isopentane, n-Pentane)의 순도 분석은 GC-FID와 GC-DID(Gas Chromatography-Discharge Ionization Detector, Agilent, U.S.A)를 사용하였다. 수분은 Karl-Fischer Titrator(Model 831, Metrohm, Switzerland)로 분석되었다[14].

2.3 혼합 액체 프로판 표준가스 제조

혼합 액체 프로판 표준가스 제조는 소급성이 유지되는 ISO-6142에 따라 중량법으로 제조하였다[9,10].

고진공 펌프로 진공 배기한 실린더의 중량 측정 시 대기압, 온도, 습도의 변화량을 보정하기 위하여 보정 실린더를 같이 측정하였고, 목표 농도에 해당하는 양을 실린더에 주입하여 무게를 측정하는 방법으로 BCPC001, BCPC002, BCPC003, BCPC004로 실린더 번호를 부여 후 4병을 제조하였다. 주입된 양은 주입 전후의 무게 차이로부터 알 수 있으며, 이로부터 제조된 표준가스에 포함된 각 성분의 농도를 계산하였다[11].

2.4 혼합 액체 프로판 표준가스 균질성 평가

ISO-6142(2015) 중량법으로 제조된 혼합 액체 프로판 표준가스 4병의 실린더를 중량법 농도와 실린더 간의 균질성을 확인하기 위하여 GC-FID를 이용하여 분석하였다. 제조된 4병의 표준가스 중에 한 병(A)을 기준으로 각 (A)-(B)-(A)-(C)-(A)-(D)-(A) 순으로 분석하여 표준 가스들의 감도를 구하였다[10]. 분석 조건은 분리관 HP-Al₂O₃/KCl Capillary (50m x 320µm x 5 µm), 4-port gas switching valve에 1.0µl loop, 운반기체 He 유량은 8 mL/min, GC oven 온도는 120 °C, injector 온도는 110 °C, split ratio는 50:1로 설정하여 분석하였다[13,14,15].

2.5 혼합 액체 프로판 표준가스 단기안정성 평가

정압실린더 내의 단기안정성을 확인하기 위하여 한 병(A) 기준으로 (A)-(B)-(A)-(B2)-(A)-(B3)-(A)-(B4) 순으로 (B)의 실린더에 있는 혼합 액체 프로판 표준가스를 100 mL씩 줄이면서 흡착 여부로 단기안정성을 확인하였다.

2.6 혼합 액체 프로판 표준가스 장기안정성 평가

제조된 혼합 액체 탄화수소 장기 안정도 실험은 일차 표준물질로 보급되는 표준가스를 안정한 농도로 사용하기 위해서이다. 혼합 액체 탄화수소 프로판 가스를 2018년, 2020년에 제조된 가스를 사용하여 안정성 실험을 하였다. 내부일치성 실험 조건과 같이 GC-FID로 분석하여 혼합 액체 프로판 표준가스에 대한 안정성 평가를 하였다.

III. 결과 및 고찰

3.1 원료가스의 순도분석 결과

혼합 액체 탄화수소 원료물질 순도 분석 결과는 Table 1에 나타냈으며, 불확도 평가를 위해 GUM Workbench 프로그램을 이용하여 중량법 불확도를 표준불확도로 계산하였다.

3.2 제조 불확도 평가

혼합 액체 탄화수소의 물분율(mole fraction, mol/mol)은 각 성분의 순도와 중량법에 의한 중량 측정 결과로부터 결정된다. 혼합 가스의 물분율은 ISO-6142를 활용하여 식 (1)로부터 제조 농도를 결정하였다[5].

$$x_i = \frac{\sum_{A=1}^P \left(\frac{x_{i,A} \times m_A}{\sum_{i=1}^n x_{i,A} \times M_i} \right)}{\sum_{A=1}^P \left(\frac{m_A}{\sum_{i=1}^n x_{i,A} \times M_i} \right)} \quad (1)$$

Table 1. Result of purity analysis of hydrocarbon

Components	Analysis purity (cmol/mol)	Expanded uncertainty (µmol/mol)	Maker
Ethane	99.9987	35.0	Air Liquide
Ethylene	99.9635	81.0	Air Liquide
Propane	99.9952	41.0	Air Liquide
Propylene	99.9931	34.0	Takachiho
Isobutane	99.9697	85.5	Air Liquide
n-butane	99.8631	147	Air Liquide
1-butene	99.3879	209	Air Liquide
Isopentane	99.1649	250	Sigma aldrich
n-pentane	99.5924	17	Sigma aldrich

여기서 x_i 는 최종 혼합물 중 성분 i 의 몰분율이며, P 는 가스의 총개수, n 은 최종 혼합물 중 성분의 총수, m_A 는 성분 A 의 무게, M_i 는 성분 i 의 분자량, $x_{i,A}$ 는 가스 A 중의 성분 i 의 몰분율이다. 이와 같이 제조한 4개의 실린더에 대한 혼합 액체 탄화수소의 제조 농도는 Table 2에 나타났다. 제조 불확도 평가를 위하여 원료물질의 순도, 분자량, 질량 측정값의 불확도를 구한

후, GUM Workbench Pro 프로그램을 사용하여 제조에 대한 확장불확도를 계산하였다.

3.3 혼합 액체 프로판 표준가스 균질성 평가

ISO-6142(2015) 중량법으로 제조된 4개의 혼합 액체 탄화수소 표준가스의 균질성을 확인하기 위하여 각 실린더로 비교 분석하였다[8,10]. 제조된 표준가스

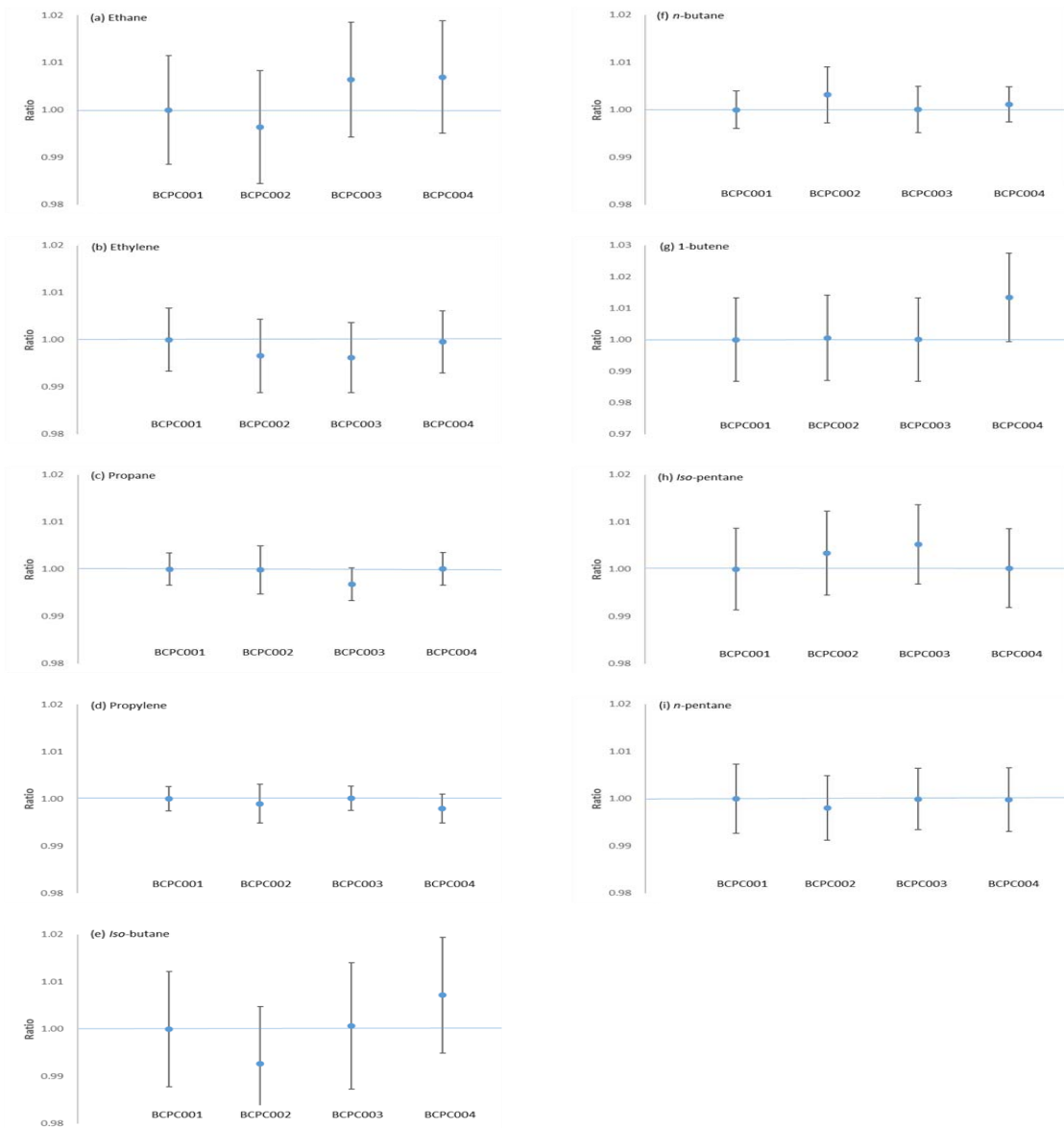


Fig. 1. Internal consistency of mixtures for liquid propane standard gas.

혼합 액체 프로판 표준가스 개발

4병의 각 실린더를 6회씩 분석하여 표준가스의 감도를 구하고 이를 바탕으로 혼합 액체 탄화수소의 감도 (ratio)를 식(2)에 대한 비율 식(3)을 Fig. 1에 나타내었다. 따라서 혼합 액체 탄화수소에 대한 제조 내부일치성은 불확도가 0.03 % - 0.25 %이므로 4개 실린더가 일치하는 것으로 확인되었다.

$$Sensitivity = \frac{Average\ peak\ area}{Mole\ fraction} \quad (2)$$

$$Ratio = \frac{Sample\ sensitivity}{Reference\ sensitivity\ average} \quad (3)$$

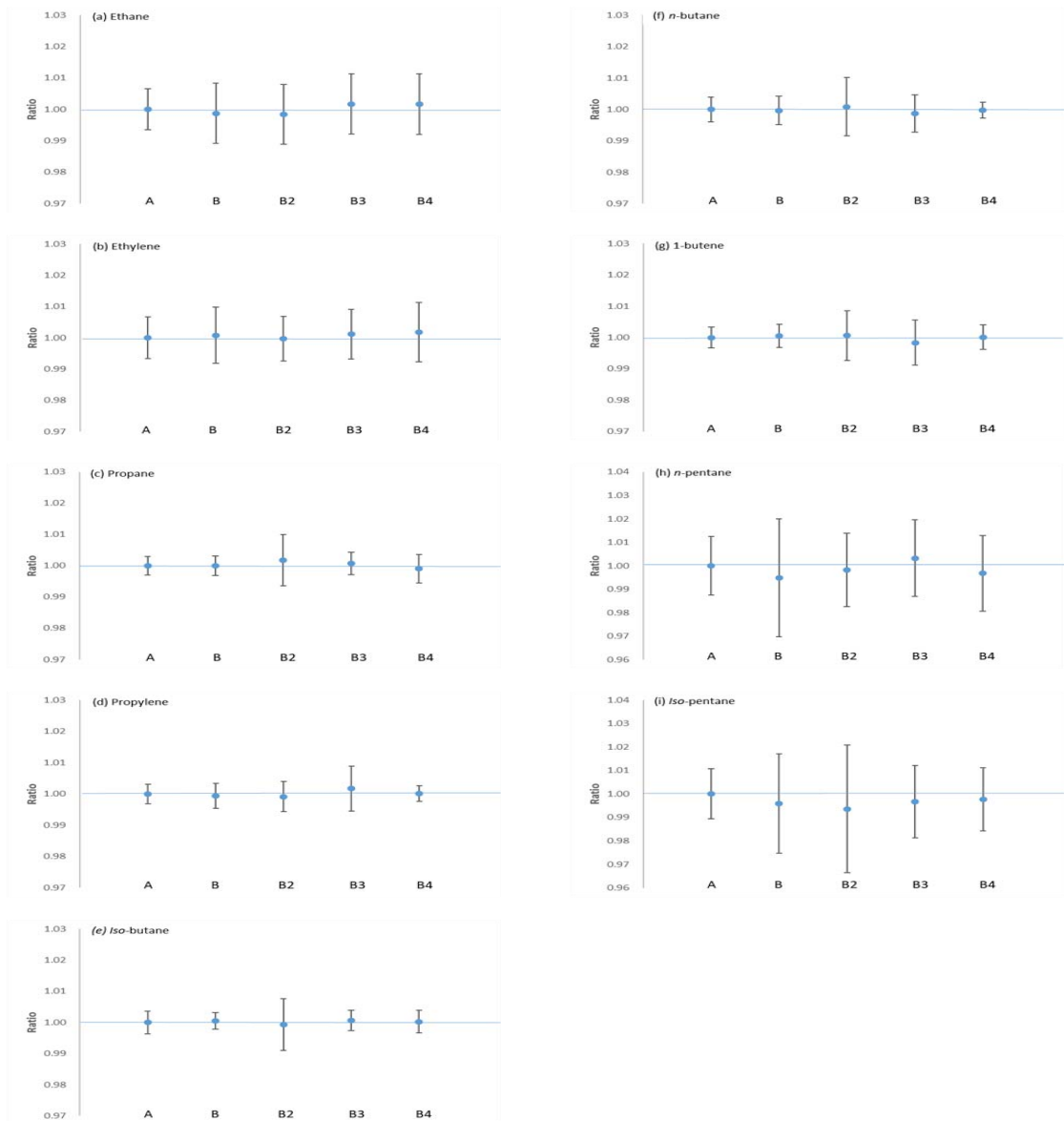


Fig. 2. Absorption of mixtures for liquid propane standard gas.

3.4 혼합 액체 프로판 표준가스 단기안정성 평가

정압 실린더 내의 단기 안정성을 평가하기 위하여 한 병(A)을 기준으로 (A)-(B)-(A)-(B2)-(A)-(B3)-(A)-(B4) 순으로 (B)의 실린더에 있는 혼합 액체 표준가스를 100 mL씩 줄이면서 흡착을 확인하였다. 실린더 내의 흡착 변화량은 0.04 % - 0.25 % 이내이었으며, 평가에 대한 결과를 Fig. 2. 에 나타냈다.

3.5 혼합 액체 프로판 표준가스 장기안정성 평가

실린더 내부 표면에 장기 안정성 평가 결과는 Fig. 3. 에 나타냈다. 2018년과 2020년에 제조한 가스의 불확도는 0.03 % - 0.41 % 범위 내에서 일치하였다. 정압 실린더에서 혼합 액체 프로판 표준가스는 2년동안 안정하게 사용할 수 있음을 확인되었다.

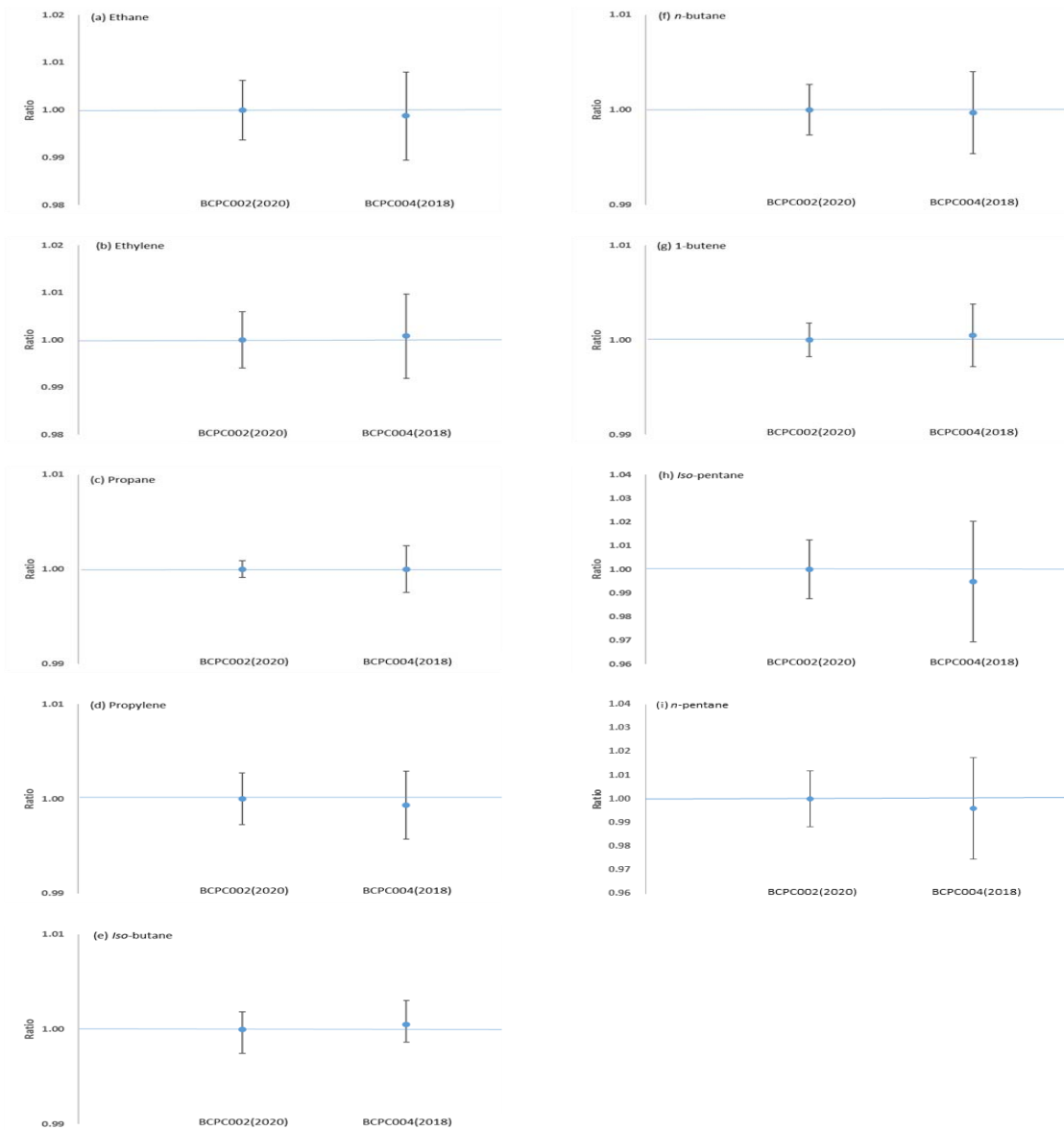


Fig. 3. Long-term stability of mixtures for liquid propane standard gas.

3.6 혼합 액체 프로판 표준가스 농도 와 불확도

혼합 액체 탄화수소 표준 가스의 농도 값은 식(1)로 계산된 값과 같으며, 결과값은 Table 2에 나타내었다. 불확도 계산은 GUM Workbench Pro 프로그램을 사용하여 계산되었다. 또한 측정 불확도는 ISO-6142(2015)와 JCGM 100:2008(JCGM 100, 2008)에 따라 식(4), (5), (6)와 같이 표현할 수 있다[5,16,17]

$$u(x_{pre}) = \sqrt{u^2(x_{grav}) + u^2(x_{ver})} \quad (4)$$

이 식에서 $u(x_{pre})$ 는 제조 불확도, $u(x_{grav})$ 는 중량 불확도, $u(x_{ver})$ 은 내부 일치성이다.

$$u(x_{grav}) = \sqrt{u^2(x_{purity}) + u^2(x_{weighing})} \quad (5)$$

중량 불확도 $u(x_{grav})$ 는 원료 시약 및 가스 성분의 순도 분석 불확도 $u(x_{purity})$ 와 주입된 가스의 질량 측정 불확도 $u(x_{weighing})$ 가 합성되었다.

Table. 2. Mole fractions and uncertainty of mixtures for liquid propane standard gas.

Cylinder No.	Components	Concentration (cmol/mol)	Expanded Uncertainty (%) (k=2)
BCPC001	Ethane	1.132	1.15
	Ethylene	0.913	0.67
	Propane	95.24	0.34
	Propylene	0.447	0.26
	isobutane	0.449	1.22
	n-butane	0.621	0.39
	1-butene	0.984	1.33
	isopentane	0.111	0.86
	n-pentane	0.101	0.73
BCPC002	Ethane	1.390	1.20
	Ethylene	0.980	0.78
	Propane	95.07	0.51
	Propylene	0.478	0.41
	isobutane	0.441	1.23
	n-butane	0.678	0.59
	1-butene	0.736	1.35
	isopentane	0.111	0.88
	n-pentane	0.112	0.69
BCPC003	Ethane	1.303	1.20
	Ethylene	1.113	0.74
	Propane	94.62	0.35
	Propylene	0.388	0.26
	isobutane	0.625	1.33
	n-butane	0.501	0.49
	1-butene	1.249	1.32
	isopentane	0.099	0.83
	n-pentane	0.100	0.65
BCPC004	Ethane	1.102	1.18
	Ethylene	1.093	0.66
	Propane	95.63	0.35
	Propylene	0.349	0.31
	isobutane	0.583	1.22
	n-butane	0.524	0.37
	1-butene	0.522	1.39
	isopentane	0.097	0.83
	n-pentane	0.103	0.67

$$u(x_{ver}) = \sqrt{u^2(x_{anal.reproducibility})} \quad (6)$$

내부일치성 불확도 $u(x_{ver})$ 는 제조 재현성 불확도 $u(x_{anal.reproducibility})$ 와 같다. 제조 재현성은 각 실린더 간의 비교분석을 통해 ratio 차이에 대한 표준편차 분포를 표준불확도로 계산하여 평가되었다.

IV. 결 론

본 연구에서는 ISO-19229에 따라 순도 분석이 완료된 원료를 사용하여 벨로즈형 정압 실린더에 중량법을 이용하여 혼합 액체 95.08 cmol/mol Propane, 1.390 cmol/mol Ethane, 0.980 cmol/mol Ethylene, 0.478 cmol/mol Propylene, 0.441 cmol/mol isobutane, 0.678 cmol/mol n-butane, 0.736 cmol/mol 1-butene, 0.111 cmol/mol isopentane, 0.112 cmol/mol n-pentane 수준의 표준가스를 제조하였다. 표준가스의 균질성을 확인하였고, 물분율과 불확도는 ISO-6142(2015)에 의하여 결정되었다. 누출 없는 정압 실린더 내 표준가스의 안정도는 9성분 모두 불확도 범위 내에서 흡착손실이 없었고 2년 동안 안정하였다. 표준가스의 불확도 평가를 위해 순도, 중량 불확도, 균질성, 단기 안정성 및 장기 안정성을 모두 고려하여 평가한 결과, 표준가스 인증값의 상대확장 불확도는 0.26% - 1.39% (신뢰의 수준 약 95%, $k=2$)의 표준가스를 개발하였다. 개발된 혼합 액체 프로판 표준가스는 석유화학용 및 LPG 품질관리용으로 활용되고, 국가 표준가스로 활용 및 보급될 예정이다.

감사의 글

본 연구는 국가과학기술연구회에 [화학·방사선 측정 표준 확립(GP2021-0003)] 사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

REFERENCES

- [1] 공정거래위원회 “가스산업 시장분석”, 136-147, (2004)
- [2] Shah, Yatish T. “Chemical Energy from Natural and Synthetic gas”, CRC Press, 649, (2017)
- [3] M.Hävecker., S. Wrabetz., J. Kröhnert., L.-I. Csepei., R. Naumann d’Alnoncourt., Y.V.Kolen’ko., F. Girgsdies., R. Schlögl., A.Trunschke “Surface chemistry of phase-pure M1 MoVTeNb oxide during operation in selective oxidation of propane to acrylic acid”, J. Catal. 285: 48-60, (2011)
- [4] Raoul Naumann d’Alnoncourt, Lénárd-István Csepei, Michael Hävecker, Frank Girgsdied, Manfred E.Schuster, Robert Schlögl, Annette Trunschke, “The reaction network in propane oxidation over phase-pure MoVTeNb M1 oxide catalysts”, J. Catal. 311: 369-385, (2014)
- [5] ISO 6142, “Gas analysis-preparation of calibration gas mixtures-weighing methods”, (2015)
- [6] ISO/IEC, Guide 98-3 “Uncertainty of measurement, guide to the expression of uncertainty in measurement”, (2008)
- [7] ASTM D 2163 - 91, “Standard Test Method for Analysis of Liquefied (LP) Gases and Propane Concentrates by Gas Chromatography”, (1996)
- [8] ISO19229, “Gas analysis - Purity analysis and the treatment of purity data”, (2019)
- [9] M.J.T. Milton., G.M. Vargha., A.S.Brown., “Gravimetric methods for the preparation of standard gas mixtures”, Metrologia, 48, R1-R9, (2011)
- [10] N. Matsumoto, T. Watanabe, M. Maruyama, Y. Horimoto, T. Maeda, K. Kato., “Development of mass measurement equipment using an electronic mass comparator for gravimetric preparation of reference gas mixtures”, Metrologia, 41, 178-188, (2004)
- [11] ISO6143, “Gas Analysis - comparison methods for determining and checking the composition of calibration gas mixtures”, (2001)
- [12] Heo, G. S., You, Y. M., Y. D., Kim, “evaluation of measurement uncertainties in analysis of trace sulfur compounds” Korean Journal of Odor Research and Engineering, 3(1), 31-40, (2004)
- [13] KSM 2077, “액화석유가스의 탄화수소 성분 시험 방법”, (1990)
- [14] KS M 2150, “액화 석유 가스(LPG)”, (2002)
- [15] KS M 0019, “연료가스 및 천연가스의 분석시험 방법”, (1987)
- [16] M.J.T.Milton, F.Guenther, W.R.Miller, A.S.Brown., “Validation of the gravimetric values and uncertainties of independently prepared primary standard gas mixtures”, Metrologia, 43, L7-L10, (2006)
- [17] Joint Committe for Guides in Metrology. “Evaluation of Measurement Data-Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement”; JCGM 100:2008 (GUM 1995 with minor corrections); Joint Committee for Guides in Metrology, (2008)