

천연가스의 탄화수소 이슬점 측정방법 비교 연구

이강진[†] · 하영철 · 허재영 · 우진춘* · 김용두* · 배현길*

한국가스공사 연구개발원 설비기술연구센터
426-790 경기 안산시 상록구 수인로 1248
*한국표준과학연구원 삶의질측정표준본부 대기환경표준센터
305-340 대전광역시 유성구 가정로 267
(2014년 9월 23일 접수, 2014년 12월 1일 수정본 접수, 2014년 12월 09일 채택)

A Study on the Comparison of Methods for the Measurement of Hydrocarbon Dew Point of Natural Gas

Kang-Jin Lee[†], Young-Cheol Ha, Jae-Young Her, Jin-Chun Woo*, Yong-Doo Kim* and Hyun-Kil Bae*

Gas Facility Technology Center, R & D Division, Korea Gas Corporation, 1248 Suin-ro, Sangnok-gu, Ansan, Gyunggi 426-790, Korea
*Gas Analysis, Division of Metrology for Quality of Life, Korea Research Institute of Standards and Science,
267 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-340, Korea

(Received 23 September 2014; Received in revised form 1 December 2014; accepted 9 December 2014)

요 약

탄화수소 이슬점은 천연가스 응축형태를 특성화하는 가장 일반적이고 자주 이용되는 물성으로 가스 품질 사양의 중요한 항목이다. 탄화수소 이슬점은 미량의 고탄화수소 성분에도 매우 민감한 것으로 알려져 있어, 특히 천연가스를 공급하는 가스 회사 입장에서는 기존 합의된 가스 사양을 만족하는 것 뿐만 아니라, 발생된 탄화수소 응축물에 의해 운 영설비 및 안전에 심각한 문제를 일으킬 수 있으므로 탄화수소 이슬점을 정확하게 구하는 절차를 확립하는 것이 중요 하다. 본 연구에서는 실제 현장조건 하에서 탄화수소 이슬점을 측정하기 위해 냉각 거울 방식의 이슬점 측정기를 설치, 운영하였으며, 측정된 이슬점 온도는 가스분석기에 의해 분석된 조성 및 천연가스 산업계에서 인정된 상태방정식을 이 용하여 계산된 이슬점 온도와 비교하였다. 시험 결과 탄화수소 이슬점 측정기는 매우 안정되게 이슬점을 측정하였으 며, 이슬점 측정기를 검증하기 위한 시험 가스로는 순수 프로판 가스가 적절하였다. 제조 표준가스 및 실제가스의 측 정결과를 가스분석기에 의한 간접 측정 결과와 비교시에도 적절한 범위 내에서 일치하는 것을 확인하였다.

Abstract – Hydrocarbon dew point(HCDP), a property which is the most generally used for describing natural gas condensation, is a very important parameter of natural gas quality specifications. HCDP is strongly influenced by the concentration of the heavier hydrocarbon components, especially C₆₊, so, along with compliance with gas quality specifications, build up of procedures for obtaining accurate HCDP is essential for gas transmission company, because hydrocarbon condensation present may cause serious operational and safety problems. This study has been carried out in an attempt to measure HCDP accurately by the automatic hydrocarbon dew point meter under the actual field conditions. Measured HCDP also has been compared with calculated HCDP using the composition determined by gas chromatograph and industry accepted equation of state at multiple pressures, along with the cricondenthem. The test results are 1) the automatic hydrocarbon dew point meter was able to measure stable HCDP continuously 2) the automatic hydrocarbon dew point meter has been performed reference measurement by pure propane with a known dew point from literature, and 3) A meaningful differences was observed when comparing the automatic hydrocarbon dew point meter and gas chromatograph results for synthetic standard gas mixtures and real gas mixtures.

Key words: Natural Gas Quality, Hydrocarbon Dew Point(HCDP), Cricondenthem, Gas Chromatograph

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: kjlee@kogas.or.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

천연가스 공급시 중요한 가스 품질 사양의 하나인 탄화수소 이슬점을 결정하기 위해 이슬점 측정이 수행된다. 탄화수소 이슬점의 경우 장거리 수송 과정 중에 주위 조건에 따라 이슬점 변화가 심할 수가 있기 때문에 지속적인 감시가 필요하다. 예를 들면 가스 배관이 지표면 온도보다 낮은 물이나 공기 중(노출배관)으로 통과하는 등압 저온 과정 중에 응축이 발생할 수 있다.

천연가스의 수송뿐 아니라 저장 및 처리 과정 중 압력이 감소할 때 적은 양의 액체를 형성할 수 있다. 이러한 현상을 역행응축(Retrograde condensation)이라고 하며 이러한 현상 중에 발생하는 탄화수소 응축물에 의해 공급 및 운영설비에 심각한 문제를 일으킬 수 있으므로 배관망을 운영하는 가스 공급회사들은 이를 방지하고 예방하기 위해 실시간으로 감시하는 모니터링 시스템을 갖추고 있다. 우리나라의 경우 일부 가스(동해-1 가스)의 경우를 제외하고 전량 액화천연가스(LNG)를 사용하고 있으며, 액화천연가스의 특성상 응축 우려가 있는 C₆₊ 이상 성분이 없기 때문에 탄화수소 이슬점에 대해 별도의 관리가 필요 없지만, 국외의 경우, 특히 일정량 이상의 C₆₊ 이상 성분을 함유하고 있는 파이프 라인 가스(Pipeline Natural Gas)의 경우, 탄화수소 응축의 가능성이 많기 때문에 탄화수소 이슬점 관리는 매우 필수적이다.

탄화수소 응축물의 형성 요인은 크게 2가지로 나눌 수 있다. 하나는 천연가스 자체의 고탄화수소 성분으로 인한 응축이고, 다른 하나는 공급시스템에서 사용되는 압축기로부터 나오는 윤활유나 밀봉 유(Seal-oil)에 의한 응축이다. 이렇게 탄화수소 응축으로 인하여 심각한 운영상의 문제, 즉 정압기의 손실, 압력손실에 따른 공급능력 저하, 심하게는 공급중단을 초래할 수도 있으며, 플라스틱 설비는 응축물에 의해 손상을 입을 수도 있다[1-4].

Fig. 1은 대표적인 천연가스의 탄화수소 이슬점 곡선을 나타낸다. 탄화수소 이슬점에 대한 정의는 여러 국제 표준 및 관련 규격에 명시되어 있다. 탄화수소 이슬점을 한 마디로 정의하면 “지정된 압력 조건에서 그 온도 이상에서는 탄화수소의 응축이 일어나지 않는 온도”로 ISO 14532 및 ISO 13686에 정의되어 있다[5,6]. 미국가스협회 AGA(American Gas Association)의 경우, 탄화수소 이슬점은 가스가 응축되기 시작되어 액체로 응축되는 온도로 규정하고 있다.

응축이 발생하는 온도와 압력은 이른 바 상경계선이라는 형태의

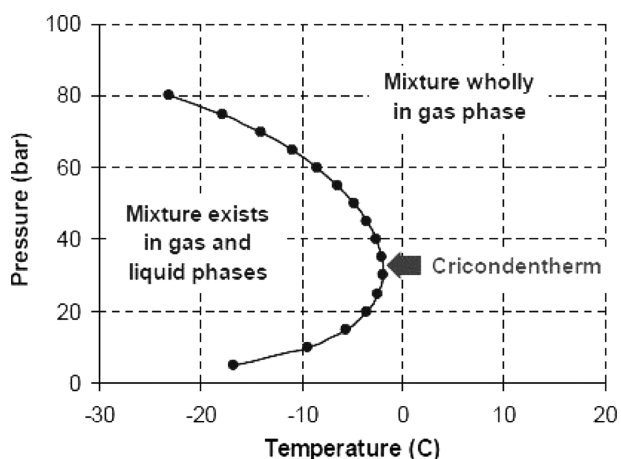


Fig. 1. Typical hydrocarbon dew point curve.

이슬점 곡선을 따르며 그림의 곡선을 지칭한다. 이슬점 곡선은 단일 상의 가스와 2상인 가스+액체 혼합물로 나뉘며, 탄화수소 액체는 이슬점 곡선 왼쪽에 형성된다. 탄화수소 이슬점 곡선에서 형성되기 시작한 액체는 이슬점 곡선에서 더욱 더 왼쪽으로 가면 더욱 많은 탄화수소 액체가 형성된다.

탄화수소 액체가 형성될 수 있는 압력에 대한 최대온도를 최대응축온도(Cricondentherm) (또는 최대 이슬점 온도)라고 하며 그림에서 화살표로 표시된 부분이 최대응축온도이다[7,8].

2. 탄화수소 이슬점 측정 방법

탄화수소 이슬점은 천연가스 응축형태를 특성화하는 가장 일반적이고 자주 이용되는 물성으로 아주 미량의 천연가스 고탄화수소 성분에도 매우 민감한 것으로 알려져 있기 때문에 지시되는 이슬점 온도와 실제 액체가 형성되는 온도 사이에 큰 차이를 보일 수도 있다. 천연가스 탄화수소 이슬점을 결정하기 위해 실제적으로 사용되는 기술은 크게 2가지이다.

첫 번째는 직접 측정방식으로 탄화수소 이슬점을 측정하기 위해 특별히 고안된 수동식 또는 자동식 장치를 이용하는 것이다. 탄화수소 이슬점을 직접 측정하는 방식 중 전 세계적으로 가장 많이 사용되는 방법은 냉각거울(Chilled Mirror) 방식으로 계속적으로 냉각시킨 거울표면에 샘플가스를 흘려보내 탄화수소 응축을 발생시켜 이슬점을 측정하는 형식으로 대체로 $\pm 1.0^{\circ}\text{C}$ 이내의 정확도를 갖는다.

직접 측정기의 장점은 특정한 운영 압력에서 탄화수소 이슬점을 직접 측정할 수 있으며, 별도의 계산이 필요 없고 빠른 결과값을 얻음에 따라 특정분야에 적용이 가능하고 지난 60년 이상 동안 산업계의 표준으로 사용해 왔기 때문에 많은 가스 공급회사들이 탄화수소 이슬점의 주요 측정장치로 사용 중이다.

단점은 특정 압력에서의 탄화수소 이슬점 측정방식이기 때문에 이슬점이 실제 운영 조건에서의 최대 이슬점온도가 아닐 수도 있다는 점이다. 따라서 사전에 상세한 가스조성 분석을 통해 최대 이슬점 온도를 확인하는 것이 필요하다.

두 번째는 간접 측정방식으로 가스분석기를 통해 분석된 가스 조성을 이용하여 상태방정식을 기초로 탄화수소 이슬점을 계산하는 방식이다.

분석은 현장에서 On-line 형태로 사용되는 일반적인 열량 측정용 분석기(C₆₊)로 분석하거나 고탄화수소 분석기(C₉₊-C₁₂₊)로 분석한다. 기본적으로 탄화수소 이슬점을 계산방식으로 정확히 산출하려면 고탄화수소 성분까지의(최소 C₉ 및 최대 C₁₂) 분석이 필요하다. 왜냐하면 탄화수소 이슬점은 C₆ 이상의 성분들, 특히 C₇과 그 이상 성분들이 탄화수소 이슬점 결정에 매우 중요한 인자로 작용되기 때문이다. 경험적으로 1 ppm의 C₉ 성분의 함량 변화는 0.5 °C의 이슬점 온도 변화를 가져 오고 C₇ 성분일 경우는 8 ppm이 되어야 동일한 온도 변화를 보이는 것으로 알려져 있다. 간접 측정방식의 단점은 가스분석기의 정기적인 교정 및 표준가스 구매 등 운영상의 비용, 상세하고 정확한 가스분석을 위한 숙련된 운영자가 필요하고 미량의 고탄화수소 성분의 정확한 분석이 쉽지 않다는 점, 또한 적절한 상태방정식 선정의 어려움 등이다.

위 2가지 방법 중 어떤 측정방식이 더 정확한지, 어느 것이 표준인지에 대해서 국제적으로도 아직 명확한 규정이 없으며, 요구되는 정확도, 결과값의 주기, 관련 장비 및 자동화 정도 및 운영비용 등에

의해 좌우된다.

국의 가스공급회사들의 경우도, 직접 측정기나 가스분석기(C₆+ or C₉+ 성분까지 측정가능)를 적절히 혼합하여 탄화수소 이슬점을 결정하고 있다.

2-1. 탄화수소 이슬점 측정값과 계산값과의 비교

탄화수소 이슬점 계산에 사용되는 여러 상태방정식 중 천연가스 분야에서는 2개의 대표적인 상태방정식 PR(Peng-Robinson) 및 SRK(Soave-Redlich-Kwong)를 가장 많이 사용한다. 이 2개의 상태방정식이 현재 상업적으로 이용되는 많은 이슬점 계산 프로그램 (GasVLe, PVTsim, MultiFlash, Gaspack, PVTp, Hysys, AGA program and Proll 등)의 상태방정식으로 사용되고 있으며, 계산 결과도 거의 유사하다.

일반적으로 정확도 면에서는 두 식이 비슷하지만 SRK식의 결과가 보다 더 실험값과 일치하는 것으로 알려져 있다. 최대 응축온도에서 PR식은 다른 식에 비해 2°C 이상의 온도차(낮게 지시)를 보이고 있으며, 이러한 원인은 PR식이 고탄화수소 성분의 증기압을 과대 평가해서, 보다 낮은 온도에서 응축이 시작되기 때문인 것으로 알려져 있다. 이러한 2°C 온도 차이는 간접적인 방식에 의한 탄화수소 이슬점 결정시 전체 불확도에 상태방정식의 선택에 따라 기여하는 불확도를 의미한다. Fig. 2에 3가지 상태방정식(SRK, LRS & PR)을 사용하여 계산된 실제 천연가스의 탄화수소 이슬점 곡선을 도시하였다[9]. 여기서 LRS(London Research Station)는 SRK식의 변형된 식이다.

그 외에도 여러 상태방정식을 실험 데이터와 비교한 연구가 여러 기관에서 수행되었으며 Table 1에 정리된 결과도 Fig. 2의 결과와 유사하다.

Table 1은 Advantica(구 영국의 British Gas 연구소)가 정밀·정확하게 제조된 천연가스 24종(C₁~C₈, N₂ 및 CO₂)에 대하여 이슬점 실험

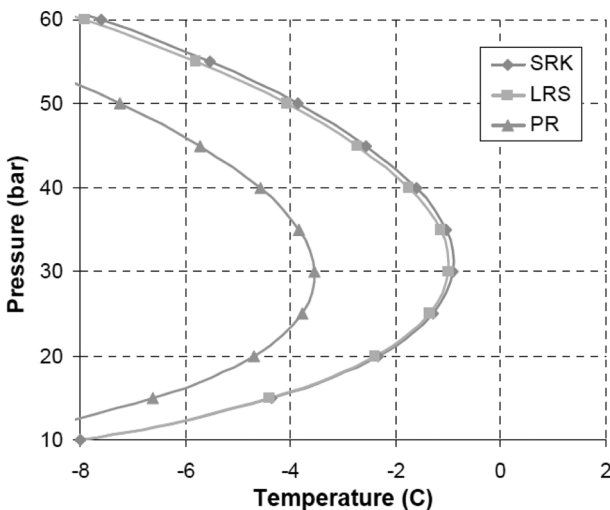


Fig. 2. Hydrocarbon dew curve of a real natural gas mixture calculated using three equations of state : SRK, LRS & PR.

Table 1. Comparison of EoS (equation of state) with experimental data

Cricendentherm Temperature	Bias	RMSD
PR	-1.90 °C	2.34 °C
SRK	-0.02 °C	1.57 °C

측값과 PR 및 SRK 상태방정식으로 계산한 값 290개를 비교한 결과로 Table에서 Bias는 편향오차 개념으로 (+)나 (-)의 오차를 가진다. RMSD는 root mean square deviation의 약자로 표준편차의 개념이며 오차의 분포도를 나타낸다. PR식의 경우, 모든 오차가 동일한 방향(-)을 가지며, SRK식의 경우 오차는 기준(0점)을 중심으로 고르게 퍼져있다. 상기 결과와 몇몇 문헌에서도 보듯이 배관망 품질조건인 천연가스(Pipeline Quality of Natural Gas)에 대하여 SRK식이 PR식 보다 정확도 면에서는 다소 우수하다고 알려져 있다[4,9,10].

3. 실험 장치 및 방법

실험에 사용된 탄화수소 이슬점 측정기는 전 세계적으로도 많이 사용되는 모델(Ametek 241CE II)로 측정된 탄화수소 이슬점 온도의 정확도는 최고 ± 1.0 °C 이내이다[11].

실험에 사용된 241 모델은 기본적으로 탄화수소 및 물이슬점 모두 측정이 가능하나 물이슬점은 단순히 참고용으로 쓰이며, 탄화수소 이슬점만 사용한다. 제작사에서 제시하는 이슬점 측정기의 반복도(Repeatability)는 ±0.4 °C이다. 자동식 이슬점 측정기는 실제 정확한 교정물질이 없기 때문에 일반적으로 교정하지 않지만, 수동식 이슬점 측정기(Manual chilled mirror) 또는 순수 탄화수소 가스를 이용하여 검증(Verification)을 하기도 한다.

Fig. 3에 나타난 것처럼 측정방법은 LED를 냉각거울에 주입하고 포토트랜지스터(Phototransistor)로 탄화수소 응축물이 형성될 때 거울표면에서 반사된 빛을 감지하는 것으로, Microprocessor에서 탄화수소 이슬점을 결정하기 위해 LED 전류, 포토트랜지스터 레벨, 거울온도를 모니터한다. 이슬점 측정 후 새로운 측정 사이클이 시작되기 전에 거울 표면을 깨끗하게 하기 위해 포토트랜지스터 레벨을 모니터한다. 탄화수소 이슬점 측정시 LED의 강도는 일정하게 유지하다가 탄화수소 이슬점 근방이 되면 이 수치가 올라가면서 탄화수소 이슬점 온도가 검출되고 1회의 측정 사이클이 종료된다. 거울의 냉각방식은 펠티어 효과를 이용함으로써 별도의 냉각물질이 필요 없다.

현장의 실제 천연가스가 공급되는 조건에서 탄화수소 이슬점 측정기의 운영 방법 및 특성을 파악하기 위해 한국가스공사의 한 공급관리소에서 실험을 수행하였고, 구성된 실험장치의 개략도는 Fig. 4와 같다. 일정한 환경 조건하에서 운영이 필요한 탄화수소의 이슬점 측정기의 특성을 고려하여 냉·난방 설비가 가동되는 별도의 보온함에 설치하였다.

압력조절기와 연결된 샘플라인을 통해 공급배관에서 추출된 샘플 가스는 보온함에 설치된 탄화수소 이슬점 측정기로 유입된다. 유입 압력은 사전 실험을 통해 최대 이슬점온도의 압력으로 일정하게 유지하였다.

탄화수소 이슬점 측정기의 측정 센서부위를 지나면서 적정 이슬점 신호를 출력한 후 샘플가스는 인출라인을 통해서 보온함 지붕으로 연결된 방출라인과 연결된다. 탄화수소 이슬점 측정기 전·후단의 가스 라인에 316L 스테인리스 스틸 튜빙을 사용하였으며 밸브를 포함한 피팅류는 외부 누설이 없는 제품을 사용하였다. 배관 추출 부위에서 탄화수소 이슬점 측정기 전단까지의 가스라인은 열보온 케이블(Heat Tracing Cable)로 보온되어 외부조건에 의해 사전에 응축이 되는 것을 방지하도록 하였다.

현장의 탄화수소 이슬점 측정기로부터 출력되는 신호는 RS-485

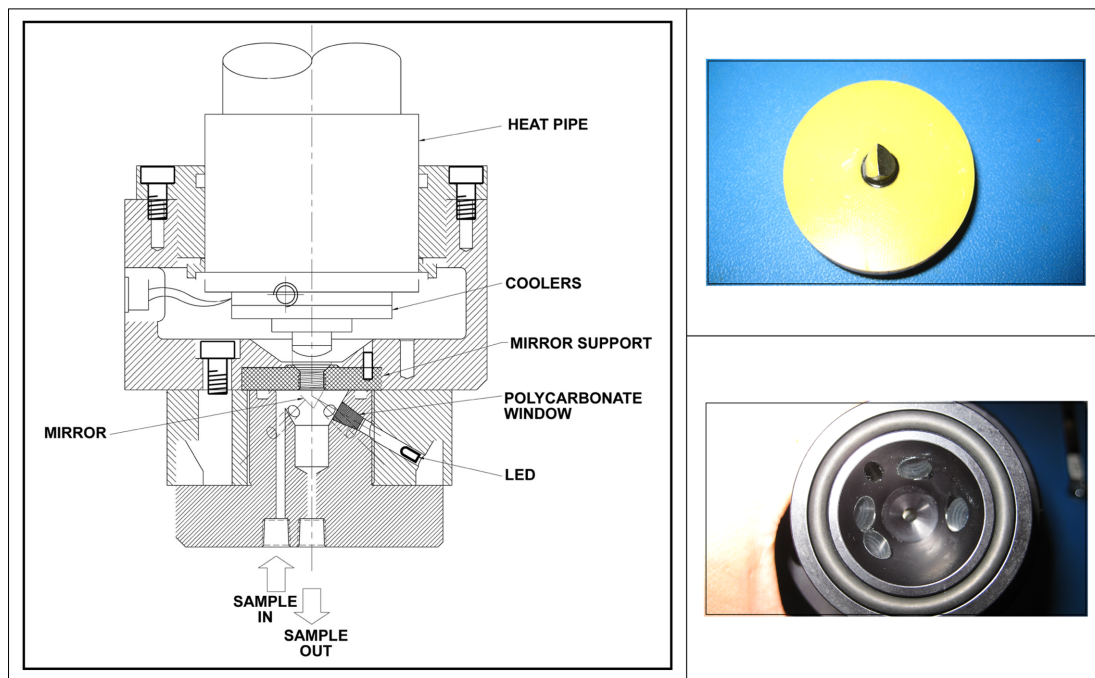


Fig. 3. Measuring cell assembly(Mirror & LED part).

4. 실험 결과 및 고찰

4-1. 순수 프로판 가스 테스트

탄화수소 이슬점 측정기를 검증하는 방법 중 하나로 탄화수소 이슬점이 정확히 알려져 있는 단일 성분의 탄화수소 가스로 테스트하는 것이고 그 중 가장 일반적인 성분이 프로판 가스이다. 실제 제작사에서 순수 프로판 가스로 테스트하여 입증자료로 사용하고 있다. 사용된 순수 프로판 가스의 순도는 99.9%이다. Table 2에 테스트 결과를 정리하였으며, 제작사에서 제시하는 이론적인 정확도 기준(± 1 °C of 순수 프로판의 이론적인 탄화수소 이슬점)을 만족하는 것을 알 수 있다. 순수 프로판 가스의 이론 탄화수소 이슬점은 “Handbook of Chemistry” 및 “Physical & Thermodynamic Properties - Part 24: Correlation constants for chemical compounds”를 기초로 작성된 제작사 매뉴얼을 참고하였다.

4-2. 제조 표준가스 테스트

이슬점 측정기는 일반적으로 교정하지 않고, 실제 정확한 교정물질이 없기 때문에 교정할 수도 없지만, 숙련되고 수년간의 경험을

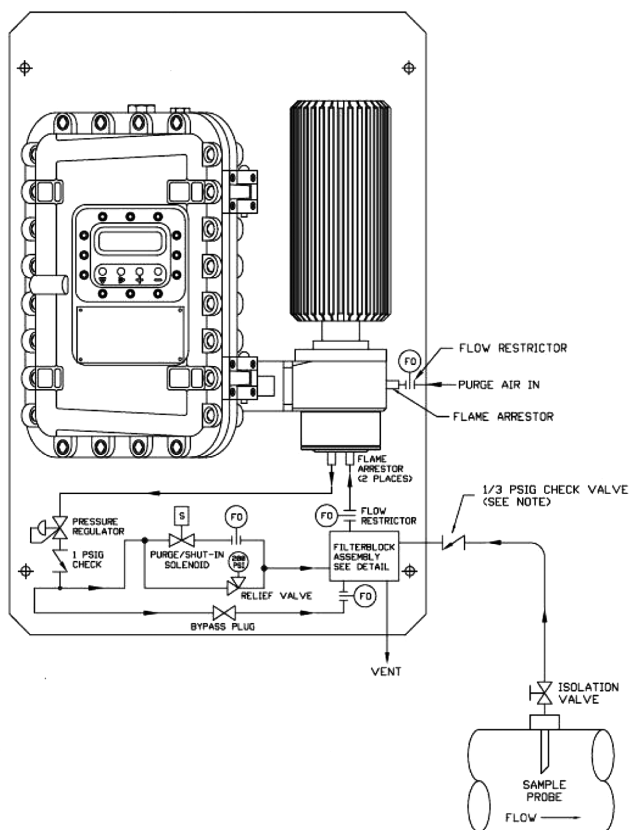


Fig. 4. Schematic diagram of test.

케이블을 이용하여, 제어실에 설치된 PC에 연결되어 탄화수소 이슬점 온도의 형태로 저장된다. 탄화수소 이슬점 온도는 20분 주기로 계속적으로 측정이 되어 PC에 저장된다.

Table 2. Measured hydrocarbon dew point (using Propane with 99.9% purity)

Pressure (bar. a)	Measured hydrocarbon dew point (°C)	Theoretic hydrocarbon dew point (°C)	Difference (°C)
3.451	-9.3431	-10	0.6569
3.451	-9.4251	-10	0.5749
3.451	-9.6812	-10	0.3188
6.355	10.6540	10	0.6540
6.355	10.6534	10	0.6534
6.355	10.6534	10	0.6534
6.355	10.6534	10	0.6534

Table 3. Compositions and relative expanded uncertainty of synthetic standard gases

Components	Synthetic standard	Synthetic standard	Expanded uncertainty (% relative)
	gas 1 (% mole/mole)	gas 2 (% mole/mole)	
CH ₄	88.8447	89.0369	0.1
C ₂ H ₆	3.8831	4.1223	0.3
C ₃ H ₈	4.4013	3.4532	0.4
i-C ₄ H ₁₀	0.4331	0.4540	0.5
n-C ₄ H ₁₀	0.4201	0.4380	0.5
i-C ₅ H ₁₂	-	0.1180	1.0
n-C ₅ H ₁₂	-	0.0610	1.0
n-C ₆ H ₁₄	-	0.0596	2.0
n-C ₇ H ₁₆	-	0.0399	2.0
n-C ₈ H ₁₈	-	-	2.0
n-C ₉ H ₂₀	0.1070×10 ⁻²	-	2.0
N ₂	0.2631	0.2010	1.0
CO ₂	1.7535	2.0161	1.0

Mixture	Cricondentherm (°C)		Pressure (bar. a)
	Lab GC by KRISS (with ngPE program)	Ametek 241 (Automatic HCDP Meter)	
Synthetic standard gas 1	-20.93	-19.27	37
Synthetic standard gas 2	-4.46	-2.17	39

갖춘 운영자가 수동식 이슬점 측정기를 통해 확인하거나 또는 가스 분석기 교정용 표준가스(다 성분 혼합 탄화수소 가스)를 이용하여 검증은 하기도 한다. 본 실험에서는 국가측정표준대표기관인 한국표준과학연구원에서 정밀하게 제조한 고탄화수소가 포함된 표준가스를 이용하여 탄화수소 이슬점 분석기를 검증하였다[12,13]. 사용된 표준가스의 상세조성 및 불확도는 Table 3과 같으며, 계산된 탄화수소 이슬점은 각 조성을 이용하여 한국가스공사 연구개발원에서 개발한 ngPE 프로그램으로 계산된 결과이다. ngPE 프로그램은 천연가스(Natural Gas) 상변화(Phase Envelope) 계산 프로그램으로 상변화 곡선을 통해 탄화수소 이슬점을 계산할 수 있을 뿐만 아니라 물 이슬점 계산 및 줄 톰슨 라인(Joule Thomson Line)을 작성할 수 있다[14].

비교 결과, 한국표준과학연구원에서 정밀하게 제조된 표준가스의 성분으로 계산된 최대 탄화수소 이슬점 온도는 Ametek 탄화수소 이슬점 측정기로 측정한 이슬점 온도와 적절한 불확도 범위 내에서 거의 유사한 값을 보이는 것을 알 수 있었다.

4.3. 실제 공급가스 테스트

실제 공급조건하에서 탄화수소 이슬점 측정기가 얼마만큼 정확히 탄화수소 이슬점 온도를 측정하는 지를 확인하기 위해 이론적으로 계산된 이슬점 온도와 비교하기로 하였다.

먼저 실험실 테스트(Lab test)의 일환으로 해당 관리소에서 실제 공급중인 가스를 사전에 진공 처리된 시료용기(30 L)에 50 bar로 충전한 후 한국표준과학연구원에서 상세분석을 실시하고, 분석된 조성으로 탄화수소 이슬점 곡선을 구하였다[15-17].

Fig. 5의 이슬점 곡선은 앞에서 언급한 ngPE 프로그램으로 구한 것이다. 별도로 이 충전된 용기의 가스로 탄화수소 이슬점 측정기를

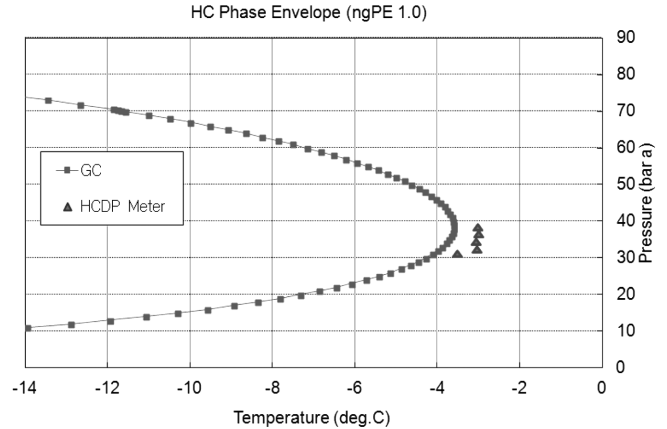


Fig. 5. Comparison of hydrocarbon dew point for real gas in bomb.

Table 4. Comparison of hydrocarbon dew point for real gas in bomb

Pressure of real gas in bomb (bar. a)	Hydrocarbon dew point (°C)		Differences
	Lab GC by KRISS (with ngPE program)	Ametek 241 (Automatic HCDP Meter)	
38	-3.60	-3.09	0.51
36	-3.66	-3.08	0.58
34	-3.79	-3.19	0.60
32	-3.99	-3.03	0.96
31	-4.13	-3.62	0.51

테스트 한 결과를 Fig. 5에 ▲로 표시하였고 비교 결과를 Table 4에 정리하였다.

이후 탄화수소 이슬점 측정기를 실제 현장의 해당관리소에 설치하고 운영하면서 실제 공급 중인 가스를 Lab test의 경우처럼 사전에 진공 처리된 시료용기(30 L)에 50 bar로 충전한 후 한국표준과학연구원에서 상세분석을 실시하고, 분석된 조성으로 최대 탄화수소 이슬점 온도를 구하여 탄화수소 이슬점 측정기의 측정값과 비교하였고 그 결과를 Table 5에 정리하였다.

Table 5. Measured compositions of real gases

Components	Real gas 1 (% mole/mole)	Real Gas 2 (% mole/mole)
CH ₄	88.9030	88.5322
C ₂ H ₆	4.1620	4.1905
C ₃ H ₈	3.6640	3.8567
i-C ₄ H ₁₀	0.4130	0.4410
n-C ₄ H ₁₀	0.4110	0.4295
i-C ₅ H ₁₂	0.1251	0.1231
n-C ₅ H ₁₂	0.0702	0.7374×10 ⁻¹
n-C ₆ H ₁₄	0.0517	0.0578
n-C ₇ H ₁₆	0.0456	0.0285
n-C ₈ H ₁₈	0.0095×10 ⁻³	0.0023
n-C ₉ H ₂₀	-	0.0002
N ₂	0.1960	0.1982
CO ₂	1.8880	2.0612

Mixture	Cricondentherm (°C)		Pressure (bar. a)
	Lab GC by KRISS (with ngPE program)	Ametek 241 (Automatic HCDP Meter)	
Real gas 1	-3.59	-3.08	39
Real gas 2	-4.38	-3.84	39

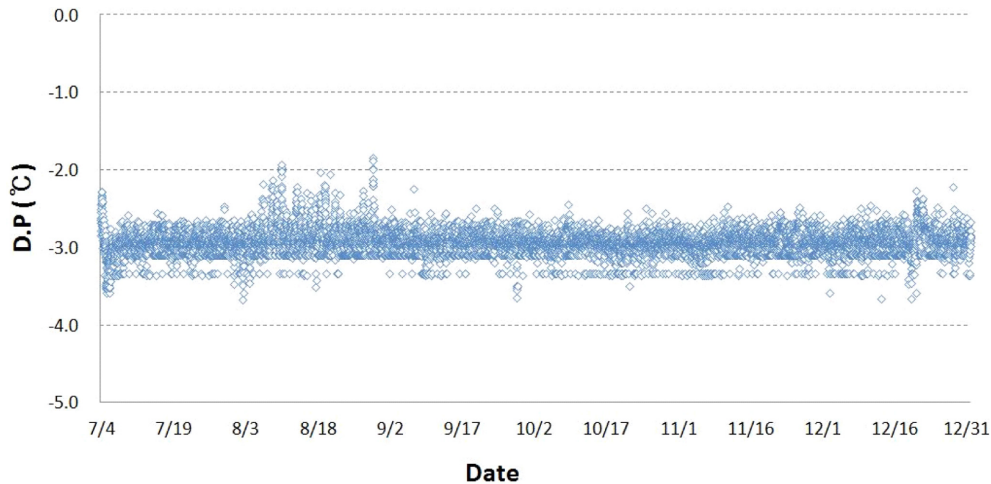


Fig. 6. Measured cricondetherm temperature by Ametek dewpoint meter.

비교 결과, 한국표준과학연구원에서 상세 분석을 통해 계산된 이슬점 온도는 Ametek 탄화수소 이슬점 측정기로 측정된 이슬점 온도와 적절한 불확도 범위 내에서 일치하는 것을 볼 수 있었다. 또한 직접 측정된 이슬점 온도가 가스분석기를 이용한 계산 이슬점 온도보다 높은 것을 볼 수 있는데 이러한 결과는 국외의 관련 연구결과와도 유사한 것을 확인하였다. 이러한 원인 중 하나는 가스분석기의 경우 미량의 고 탄화수소 성분의 미 검출로 인하여 이슬점이 낮게 계산되는 것으로 추정하고 있다[9,18].

4.4. 탄화수소 이슬점 측정기의 측정 결과

현장의 실제 천연가스가 공급되는 조건에서 탄화수소 이슬점 측정기의 특성을 파악하고 안정적으로 운영되는지를 확인하기 위해 계속적으로 On-line 형태로 실험을 수행하여 데이터를 확보하였다. 탄화수소 이슬점 측정기가 설치된 해당 관리소는 파이프 라인 가스(PNG)가 공급되는 최초의 지점으로 일정량의 C_6+ 이상의 성분이 포함되어 있어 탄화수소 이슬점을 측정하는데 최적의 장소이다. 설치된 탄화수소 이슬점 측정기는 매 20분 간격으로 이슬점 온도를 측정하며, 특별히 기기에 문제가 없는 한 계속적으로 연속해서 이슬점 온도를 산출하고 있다. Fig. 6은 실제 측정된 데이터로 약 6개월 간의 데이터를 도시한 것이다. 그림에서 보듯이 $-3\text{ }^\circ\text{C}$ 를 전후해서 $\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ 내로 이슬점 온도가 변하는 것을 볼 수 있으면 전체적으로 안정된 값을 산출하는 것을 알 수 있다[19].

이슬점 온도의 변화 원인은 크게 공급 가스 조성의 미세한 변화로 탄화수소 이슬점 온도가 변하거나, 이슬점 측정기로 유입되는 진단 압력의 변화로 인한 이슬점 온도의 변화로 추정된다.

5. 결 론

본 연구는 한국가스공사의 한 공급관리소에 탄화수소 이슬점 측정기를 설치하여 측정 탄화수소 이슬점값과 가스 분석기 및 상태방정식에 의해 계산된 이슬점값을 현장 실험을 통해 비교 분석한 것으로 실험결과에 대한 결론은 다음과 같다.

탄화수소 이슬점 측정기의 검증을 위해 순수 프로판 가스로 테스트한 결과, 기기의 정확도 범위 내에서 이론적인 이슬점 온도값과 일치하는 것을 알 수 있었으며 이러한 실험결과는, 제작사의 제시조

건과도 일치한다. 탄화수소 이슬점 측정값은 사전에 정해진 조성으로 정밀하게 제조된 표준가스뿐만 아니라 실제 공급 중인 가스를 샘플링한 후 정밀하게 상세분석한 후 계산된 이슬점 온도와의 비교하였다. 비교 결과, 한국표준과학연구원에서 상세 분석을 통해 계산된 이슬점 온도는 Ametek 탄화수소 이슬점 측정기로 측정된 이슬점 온도와 적절한 불확도 범위 내에서 일치하는 것을 볼 수 있었다. 상태방정식 선정에 따른 비교결과는 추후 더 검토해야 할 사항이다.

또한 탄화수소 이슬점 측정기를 현장 조건하에서 운영한 결과, 특별히 측정기에 문제가 없거나 공급조건의 변화가 없는 한, 안정된 측정값을 산출하는 것을 확인하였으며, 다만 탄화수소 이슬점 기기의 특성상 측정된 이슬점이 실제 운영 조건에서의 최대 이슬점온도가 아닐 수도 있기 때문에, 정기적으로 상세한 가스조성 분석을 통해 최대 이슬점온도를 확인하는 것이 필요하다.

References

1. Cirka, G. E. and Soderberg, H. C., Dew Point Testing of Natural Gas, NOVA Corporation of Alberta, Ametek Technical Paper (1990).
2. Ha, Y. C. and Lee, S. M., "A Study on the Method for Measuring the Live Calorific Value of LNG in Storage Tank using LNG Densitometer," *Korean Chem. Eng. Res.*, **49**(1), 35-40(2011).
3. NGC, White Paper on Liquid Hydrocarbon Dropout in Natural Gas Infrastructure, NGC+ Gas Quality White Paper PL 04-3-000 (2004).
4. Bryant, N., Arizmendi, J., Kane, A., Laughton, A. and Williams, A., Gas Quality Specification of PNG and Facility Adjustment, Advantica Report 7202(2008).
5. ISO 14532, *Natural Gas-Vocabulary*, International Organization for Standardization(2001).
6. ISO 13686, *Natural Gas-Quality Designation*, International Organization for Standardization(1998).
7. Bloomer, O. T., Gami, D. C. and Parent, J. D., Physical-Chemical Properties of Methane-Ethane Mixtures, Institute of Gas Technology (now "Gas Technology Institute", in Chicago), Research Bulletin No. 17(1953).
8. Shoostari, S. H. R. and Shahsavand, A., "Predictions of Wet Nat-

- ural Gases Condensation Rates via Multi-Component and Multi-Phase Simulation of Supersonic Separators," *Korean J. Chem. Eng.*, **31**(10), 1845-1858(2014).
9. Andrew, B., Martin, M., Gergely, V., Richard, M., Chris, C., Andrew, S., Andy, B., Mike, B., Andy, R., Dave, L. and Andrew, L., Comparison of Methods for the Measurement of Hydrocarbon Dew Point of Natural Gas, National Physical Laboratory Report, AS 3(2007).
 10. Nasrifar, Kh., Bolland, O. and Moshfeghian, M., "Predicting Natural Gas Dew Points from 15 Equations of State," *Energy Fuels*, **19**, 561-572(2005).
 11. Ametek, Model 241CE II Hydrocarbon Dewpoint Analyzer, Ametek User Manual(2009).
 12. ISO 6141, *Gas Analysis-Requirements for Certificates for Calibration Gases and Gas Mixtures*, International Organization for Standardization(2000).
 13. ISO 6143, *Gas Analysis-Comparisons Methods for Determining and Checking the Composition of Calibration Gas Mixtures*, International Organization for Standardization(2001).
 14. Ha, Y. C., Her, J. Y., Lee, K. J. and Lee, S. J., "Evaluation of the Hydrocarbon and Water Dew Points of Natural Gas," *Korean Chem. Eng. Res.*, **47**(5), 565-571(2009).
 15. ISO 10715, *Natural Gas-Sampling Guidelines*, International Organization for Standardization(2000).
 16. ISO 6974-5, *Natural gas-Determination of Composition with Defined Uncertainty by Gas Chromatography-Part 5 : Determination of Nitrogen, Carbon dioxide and C1 to C5 and C6+ Hydrocarbons for a Laboratory and On-line Process Application using Three Columns*, International Organization for Standardization(2000).
 17. ISO 23874, *Natural Gas-Gas Chromatographic Requirement for Hydrocarbon Dewpoint Calculation*, International Organization for Standardization(2006).
 18. GERG Project 1.52, Comparing and Defining a Relation between Experimental and Calculating Techniques for Hydrocarbon Dew-Point, European Gas Research Group(2009).
 19. Lee, K. J., Her, J. Y., Lee, S. M., Lee, S. J., Ha, Y. C., Ryu, G. C., Lee, C. Y., Kim, G. H. and Yun, E. G., Establishment of Measurement Standards for the Quality Assurance of PNG/SNG and Study on the Improvement Plan of Field Measurement Facilities, Korea Gas Corporation Report(2013).