

## Deans Switching을 이용한 가스크로마토그래피에서 DME-LPG 혼합연료의 탄화수소 화합물 분석방법

연주민<sup>†</sup> · 박천규 · 임익순 · 정총섭

한국석유관리원 녹색기술연구소  
363-883 충북 청원군 오창읍 양청리 653-1  
(2011년 9월 1일 접수, 2011년 10월 4일 채택)

## Determination Method of Hydrocarbon Compounds in DME-LPG Blending Fuels by Gas Chromatography with Deans Switching

Ju Min Youn<sup>†</sup>, Cheon Kyu Park, Eui Soon Yim and Choong Sub Jung

Green Technology R&D Center, Korea Institute of Petroleum Management,  
653-1 Yangcheong-ri, Ochang-eup, Cheongwon-gun, Chungbuk 363-883, Korea  
(Received 1 September 2011; accepted 4 October 2011)

### 요 약

액화석유가스(liquefied petroleum gas, LPG)에 디메틸에테르(dimethyl ether, DME)가 첨가된 DME-LPG 혼합연료의 탄화수소 화합물을 가스크로마토그래피(GC)를 이용하여 정성·정량분석하는 새로운 분석방법을 연구하였다. DME-LPG 혼합연료는 함산소화합물(oxygen-containing compound)인 극성의 DME와 비극성물질인 LPG로 구성되어 있기 때문에 하나의 GC 컬럼에서 모든 성분을 완전히 분리하기가 어렵다. 따라서 서로 다른 성질의 화합물이나 아주 복잡한 화합물 중 목표물질의 분석에 응용되고 있는 Deans switching 시스템을 도입하였다. 상기 시스템은 두 개의 GC 컬럼 사이에 유체의 압력 제어를 통하여 용출되는 물질의 흐름 방향을 변경시켜주는 기술로서, 이 방법을 이용하여 DME와 LPG를 서로 다른 컬럼에서 분리하여 한번의 시료 주입으로 DME-LPG 혼합연료의 모든 탄화수소 화합물을 정성·정량분석할 수 있었다. 또한 DME 합성과정에서 부산물로 생성될 수 있는 메탄올, 포름산메틸, 에틸메틸에테르 같은 미량성분까지 분석이 가능하였다.

**Abstract** – The new qualitative and quantitative analytical method for hydrocarbon compounds in DME-LPG blending fuel, mixing dimethyl ether (DME) with liquefied petroleum gas (LPG), by using gas chromatography (GC) was investigated. It is difficult to analyze all components of DME-LPG blending fuel by using single column in GC due to consisting of the non-polar LPG and the polar DME which is oxygen-containing compound. Therefore, it has been introduced the Deans switching system, which are useful for analyzing mixtures of a very different nature and/or target analytes in very complex matrix. This technique is to control the pressure between two columns and to selectively change the path of effluent flows to either one of two columns. As a result, we found that DME and LPG can be completely separated at the different columns and the determination of all hydrocarbon compounds in DME-LPG blending fuel can be achieved to this method qualitatively and quantitatively during the operation of one injection. In addition, this method can be applied to the determination of trace components of by-product, such as methanol, methyl formate and ethyl methyl ether, which will be derived from DME synthesis process.

Key words: Dimethyl Ether (DME), Liquefied Petroleum Gas (LPG), GC, Deans Switching, Determination Method

### 1. 서 론

천연가스, 석탄 및 바이오매스 등으로부터 합성이 가능한 디메틸 에테르(DME)는 구조식이  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ 인 함산소물질로 인체에 독성이 없고 친환경적이기 때문에 석유대체연료로 관심이 높아지고 있다. DME는 내연기관에서 배출가스 저감효과가 우수하며, 양호한 연소

특성과 높은 세탄가(55~60)로 인하여 청정디젤엔진 연료로서 연구되기 시작하였다. 또한 Table 1에서 보는 바와 같이 LPG와 유사한 물리적 특성을 지니고 있어 LPG에 혼합하여 가정용, 산업용 및 수송용 연료로 적용이 가능하다[1-5].

전 세계적으로 석유대체연료에 대한 관심이 높아지는 상황에서 DME는 에너지원 다변화, 에너지안보 및 친환경 연료 측면에서 보급중이거나 도입을 위해 연구중에 있다. 중국은 LPG 연료에 DME를 일정량 혼합하여 세계 최초로 상용화를 시작하였고[6,7], 유럽에서는

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: jmyoun@kpetro.or.kr

**Table 1. The physical and chemical properties of DME and LPG**

	DME	LPG		
		Propane	Butane	
			Isobutane	n-Butane
Formula	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
Liquid density (kg/m <sup>3</sup> , 15 °C)	668	507	563	584
Boiling point (°C)	-24.8	-42.1	-12	-0.5
Vapor pressure (kPa, 40 °C)	881	1352	531	377
Lower heating value (MJ/kg)	28.8	46.5	48	

흑액(black liquor)을 가스화시켜 합성된 DME를 수송용 연료로 사용하여 상용 트럭에 적용하고자 하는 BioDME Project를 수행하고 있다[8,9]. 우리나라에서는 한국가스공사를 중심으로 DME를 LPG 연료에 혼합하여 상용화하고자 하는 연구가 진행중이다[10]. 향후 이러한 DME 연료의 도입을 위해서는 생산 및 유통되는 DME-LPG 혼합연료를 정성·정량분석할 수 있는 분석법이 정립되어야 하나 현재까지 국내외에 공인된 시험방법이 없는 실정이다.

LPG는 프로판과 부탄이 주성분이지만 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 탄화수소 화합물이 성질체와 펜탄을 일부 함유하고 있다. Table 2에 나타난 C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> 탄화수소 화합물이 LPG에서 검출될 수 있으며 이를 정성·정량분석할 수 있는 분석방법은 ISO 7941과 ASTM D 2163에 규정되어 있다[11,12]. Table 2에 나타난 C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> 탄화수소에 대한 빠른 분석시간과 최적의 분리능을 발휘하는 GC 컬럼으로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> PLOT 컬럼이 널리 사용되고 있으나 DME가 컬럼 고정상인 산화알루미늄에 강하게 흡착되어 분리되지 않으며, 상기 컬럼의 특성상 알코올, 에테르 및 케톤 같이 산소를 함유한 화합물은 컬럼 오염 물질로 분류되어 사용이 제한되고 있다. Zatorski[13] 등은 컬럼 고정상으로 dimethyl sulfolane, propylene carbonate, silver nitrate가 직렬로 충전된 단일 충전컬럼을 이용하여 C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> 탄화수소와 DME를 분리하였으나, 컬럼 오븐 온도를 0~5 °C로 유지시키기 위한 냉각 시스템(cryogenic cooling system)이 필요하며 분석시 컬럼 오븐을 저온으로 유지하기 위해 냉각제로 사용되는 액화 질소나 액화 이산화탄소 가스의 소모가 많아지고 분석 시간(30분 이상)이 길어져 경제적이지 못하다. DME-LPG 혼합물 분리가 가능한 실리카 지지 PLOT 컬럼이 사용될 수 있으나 Table 2에 나타난 C<sub>4</sub> 올레핀에 대한 분리능이 떨어지고 분석시간이 길어지는

**Table 2. Hydrocarbon compounds in liquefied petroleum gas**

Component	bp (°C)	Formula
Ethane	-88	CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>
Ethylene	-104	CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>
Acetylene	-84	CH≡CH
Propane	-42.1	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
Cyclopropane	-33	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>
Propylene	-48	CH <sub>3</sub> CH=CH <sub>2</sub>
Propadiene	-34	CH <sub>2</sub> =C=CH <sub>2</sub>
Isobutane	-12	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CH
n-Butane	-0.5	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
trans-2-Butene	1	CH <sub>3</sub> CH=CHCH <sub>3</sub>
1-Butene	-6.3	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>
Isobutylene	-6.9	CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
cis-2-Butene	3.7	CH <sub>3</sub> CH=CHCH <sub>3</sub>
1,3-Butadiene	-4.5	CH <sub>2</sub> =CHCH=CH <sub>2</sub>
Isopentane	30	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
n-Pentane	36	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>

단점이 있다. 특히 C<sub>4</sub> 올레핀 중 부타디엔은 불안정한 결합구조로 인하여 다른 물질과 쉽게 반응하거나 스스로 중합반응을 일으켜 연소를 방해하는 이물질 생성시키는 특성이 있어 국내의 LPG 품질기준에서 그 함유량을 규제하고 있으므로 정확한 정성·정량분석이 필수적이다. 또한 각 성분의 정량값은 DME-LPG 혼합연료의 밀도와 증기압을 계산하는 이론식에 사용될 수 있으므로 최적화된 분석법 개발이 요구되고 있다.

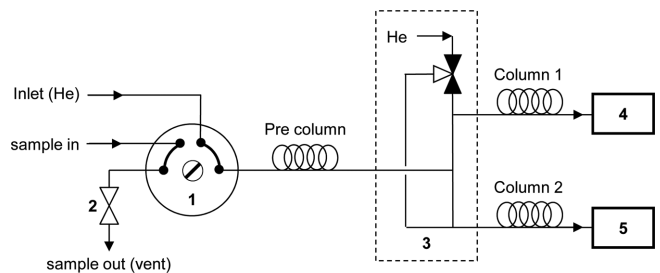
따라서 본 연구에서는 이러한 문제점을 해결하고자 Deans switching 시스템을 이용하여 극성과 비극성 물질이 혼합된 DME-LPG 혼합연료를 정성·정량 분석하였다. Deans switching 시스템은 두 개의 GC 컬럼 사이에 유체의 압력 제어를 통하여 용출되는 물질의 흐름 방향을 변경시켜주는 방법으로 1968년 Deans에 의해 처음 소개되었으며[14], 서로 다른 성질의 화합물이나 아주 복잡한 화합물 속의 미량분석에 응용되고 있다[15,16]. 이것은 압력을 조절하여 컬럼을 통과하는 유체의 이동방향을 조정하는 수력학적 방법으로 기존의 기계적인 밸브에 의한 방법과 비교하여 분석물질의 손실이 없고 정밀 조절이 가능하다는 장점이 있으므로, 본 연구를 통하여 DME-LPG 혼합연료의 분석에 응용하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 가스크로마토그래피

본 연구의 DME-LPG 혼합연료의 분석을 위하여 시료주입장치, Deans switching system(Analytical Controls, The Netherlands), 오븐, 검출기로 구성된 Agilent Technologies 7890A GC(Agilent Technologies, USA)를 사용하였으며, Fig. 1에 실험에 사용된 GC의 개략도를 나타내었다. 일정량의 측정 시료주입을 위하여 1.0 mL의 sample loop를 가진 4-port 액상시료주입장치(liquid sampling valve)와 250 mL의 sample loop를 가진 6-port 기상시료주입장치(gas sampling valve)를 사용하였다. 기상시료주입장치 사용시 압력용기에 액화되어 있는 DME-LPG 시료를 기화시켜 일정압력으로 loop를 채워주기 위하여 전기 가열방식의 기화기를 갖춘 압력조절기(KEV series, Swagelok, USA)를 사용하였으며, 기상시료주입장치의 sample loop는 기화된 DME-LPG 시료가 재액화되는 것을 방지하기 위하여 80 °C 이상의 히팅블록에 설치하였다.

분석용 GC 컬럼은 모세관 컬럼을 사용하였으며, LPG 성분 분석을 위한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> PLOT 컬럼(HP-PLOT Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Agilent Technologies, USA)과 DME 분석을 위한 methyl silicone 컬럼(HP-1, Agilent Technologies, USA)을 각각 이용하였다. GC 검출기로는 불꽃이온화검출기(Flame

**Fig. 1. Schematic diagram of the GC with Deans switching system.**

1. Sampling valve
2. Needle valve
3. Deans switching system
4. Detector (FID 1)
5. Detector (FID 2)

**Table 3. Operating conditions of gas chromatography**

Component	Description
Column	
Pre-column	Silica PLOT (1 m)
Column 1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PLOT (30 m × 0.32 mm × 8 μm)
Column 2	methyl silicone (30 m × 0.32 mm × 4 μm)
Inlet	
Temp.	200 °C
Split ratio	50:1
Pressure	150 kPa (constant Pressure)
Oven	
Program rate	60 °C (1 min) → 15 °C/min → 180 °C (6 min)
Run time	15 min
Detector	
Temp.	220 °C (FID 1, 2)

ionization detector, FID)와 열전도도검출기(Thermal conductivity detector, TCD)가 모두 사용이 가능하나 감도가 더 우수한 FID를 선택하여 분석용 컬럼 1,2에 각각 설치하였다. 운반기체(carrier gas)는 고순도(99.999%) 헬륨을 사용하였다. Agilent ChemStation software를 이용하여 GC 조작과 데이터 수집 및 해석을 수행하였고, Table 3에 본 연구에 사용된 GC 분석조건을 나타내었다.

**2-2. 분석용 표준가스**

DME-LPG 혼합연료의 분석을 위하여 Scott specialty gases 사의 액상용 인증표준가스를 구매하여 사용하였으며, 표준가스의 농도를 Table 4에 나타내었다. 분석용 표준가스의 LPG 성분과 농도는 국내 유통되는 LPG 제품의 품질 모니터링 자료를 토대로 선정하였으며, 아세틸렌과 프로파디엔은 국내 유통 LPG에서 거의 검출되지 않는 관계로 표준가스 조성에서 제외하였다. 표준가스 저장용기는 액화된 DME-LPG 혼합물의 기화를 방지하기 위하여 질소가스로 20 bar 이상 가압되어 있고 출구밸브로부터 용기 바닥면까지 유도관(dip tube)을 설치하여 액상의 시료를 액상시료주입장치 및 기상시료주입장치의 전단에 설치된 기화기에 공급하였다. 표준가스는 액상시료주입장치 또는 기상시료주입장치를 이용하여 sample loop를 측정 시료로 1 min 이상 충분히 flushing시킨 후 일정량을 GC에 주입하였다.

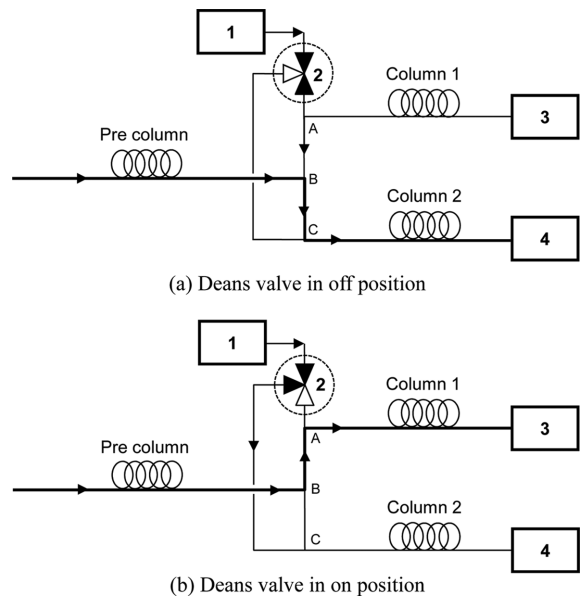
**Table 4. The concentration of DME-LPG certified reference materials**

Component	Conc. (%mol/mol)
Ethane	0.50
Ethylene	0.50
Propane	15.20
Cyclopropane	0.50
Propylene	0.50
Isobutane	24.90
trans-2-Butene	2.03
1-Butene	2.08
Isobutylene	2.02
cis-2-Butene	0.94
1,3-Butadiene	0.50
Isopentane	2.99
n-Pentane	0.99
Dimethyl ether	4.90
n-Butane	balance

**3. 결과 및 고찰**

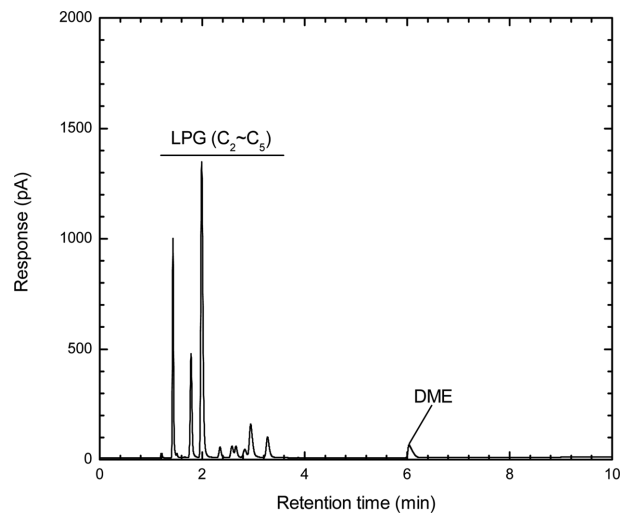
**3-1. 적용된 Deans switching 시스템의 검증**

DME-LPG 혼합물이 Deans switching 시스템에서 분리되는 과정과 원리를 Fig. 2에 나타내었다[17]. Table 3의 분석조건으로 GC를 설정한 후 Deans switching 밸브가 닫힌 상태에서는 Fig. 2(a)에 나타난 바와 같이 압력제어기가 운반기체와 동일한 가스를 이용하여 B 지점보다 A 지점의 압력을 높게 유지하도록 되어있다. 따라서 예비 컬럼을 통과한 용출물은 컬럼 2로 이동하여 FID 2에 검출되고, FID 1에서는 어떠한 물질도 검출되지 않았다. 반대로 Deans switching 밸브가 열린 상태에서는 Fig. 2(b)에 나타난 바와 같이 C 지점의 압력을 B 지점보다 높게 유지하여 예비 컬럼을 통과한 용출물은 컬럼 1으로 이동하여 FID 1에서 검출되고 FID 2에서는 어떠한 물질도 검출되지 않았다. Table 4에 나타난 조성을 갖는 표준가스를 이용하여 Deans



**Fig. 2. The principle and structure of Deans switching system in GC.**

- 1. Pressure controller
- 2. 3-way valve
- 3. Detector (FID 1)
- 4. Detector (FID 2)



**Fig. 3. Chromatograms (FID 2) of DME-LPG blends from Deans valve in off position.**

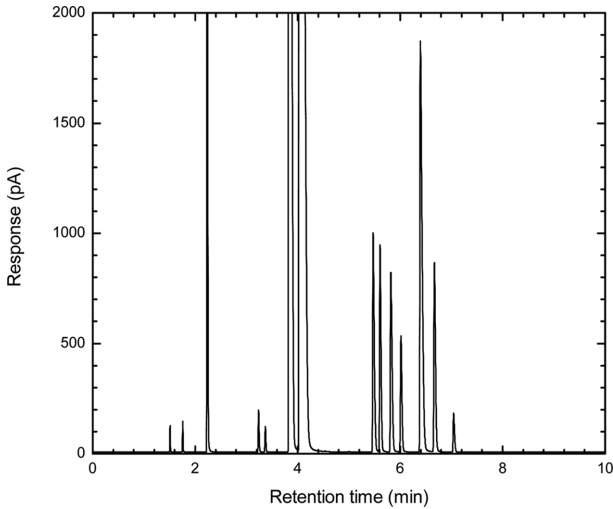


Fig. 4. Chromatograms (FID 1) of DME-LPG blends from Deans valve in on position.

switching 밸브의 닫힌 상태와 열린 상태에서 분석한 결과를 Fig. 3과 4에 각각 나타내었다. Fig. 3에서는 머무름 시간(retention time) 4 min 이내에 LPG 성분이 검출되고 약 5.9 min에서 DME가 검출되었으며, C<sub>2</sub>~C<sub>5</sub>의 LPG 성분은 컬럼 2에서 개개의 피크로 완전히 분리할 수 없었다. Fig. 4는 Deans switching 밸브가 열린 상태에서 분석된 결과로 컬럼 1에서 LPG 성분이 완벽히 분리되나 DME가 컬럼 1의 고정상인 산화알루미늄과 강하게 흡착되어 검출기로 유출되지 못하였다. Fig. 3과 4에서 DME의 머무름 시간과 정성분석은 순수 DME를 이용하여 확인하였다.

3-2. DME-LPG 혼합물 분리

본 연구의 분석장비에 설치된 Deans switching 시스템의 원리와 분석용 컬럼 1, 2의 특성을 이용하여 DME-LPG 혼합물을 분석한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. GC에 주입된 시료는 운반기체와 함께 예비 컬럼으로 이동하여 1차 분리가 이루어지며, LPG 성분은 빠르게 컬럼을 통과하고 극성물질인 DME는 상대적으로 늦게 예비 컬럼에서 용출된다. GC에 주입된 DME-LPG 혼합물 중 LPG 성분이 예비 컬럼에서 전부 용출되어 컬럼 1으로 이동된 후 DME만을 컬럼 2로 이동시키기 위한 Deans switching 시스템의 on/off 시간을 반복실험을 통하여 4 min으로 설정하였다.

초기 시료 주입 시 Deans switching 밸브를 열린 상태(Fig. 2(b))로 유지하면 예비 컬럼을 통과한 LPG 성분은 압력제어기에 의해 컬럼 1으로 이동하여 각 성분별로 분리된 피크가 FID 1에서 검출되었다. 분석이 시작된 4 min 후 Deans switching 밸브를 닫힌 상태(Fig. 2(a))로 유지하면 예비 컬럼에 남아있던 DME가 컬럼 2를 통과하여 FID 2에서 검출되었으며 DME-LPG 혼합물의 모든 성분은 10 min 이내의 짧은 시간에 분리가 완료되었다.

3-3. DME 검량의 직선성(Linearity)

LPG 성분을 분석하는데 사용된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> PLOT 컬럼은 이미 공인된 분석법[12]에서 그 적용성이 검증된 상태이므로 본 연구에서는 DME 정량분석에 필요한 DME 농도별 검량선의 직선성을 확인하였다. DME-LPG 혼합물 중 DME 5, 20, 80%mol/mol 농도의 표준시료를 이용하여 3회씩 측정한 DME 피크면적을 이용하여 검량선을

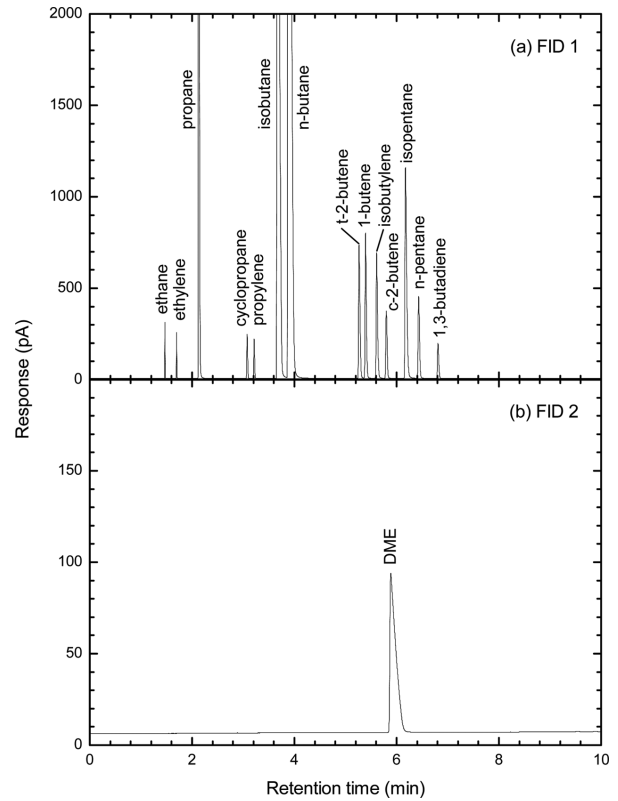


Fig. 5. Chromatograms of DME-LPG standard gases by GC with Deans switching system.

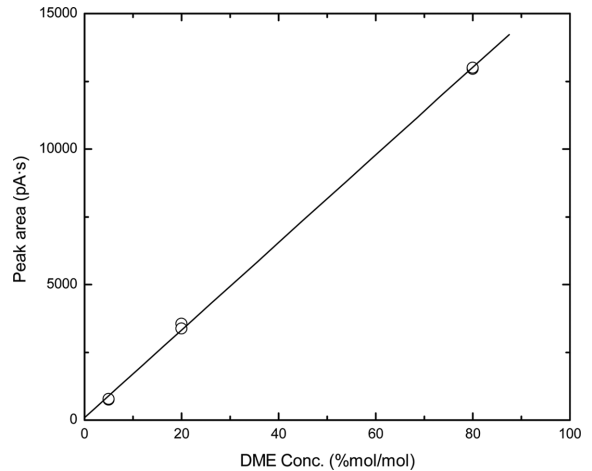


Fig. 6. Calibration curve for the detection of DME in DME-LPG blends (R<sup>2</sup>=0.9993).

작성하였다. 그 결과를 Fig. 6에 나타내었으며 상관계수 값이 0.9993으로 DME 농도에 대한 직선성이 우수하였으며, LPG에 DME가 혼합되었을 시 정량분석이 가능함을 확인할 수 있었다.

3-4. DME 불순물의 분리

DME는 천연가스, 석탄 또는 바이오메스 등으로부터 얻어진 합성 가스를 촉매를 이용한 메탄올 합성반응(1), 메탄올 탈수반응(2) 그리고 수성가스 전환반응(3)에 의해 아래 반응식과 같이 합성된다.



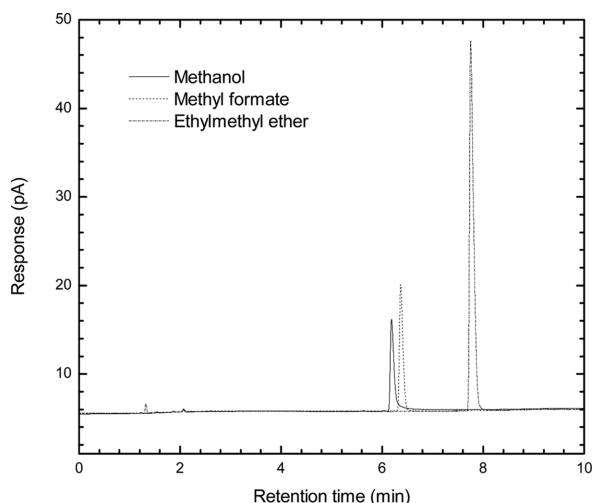


Fig. 7. Chromatograms of DME impurities.



반응식에서 보는 바와 같이 DME 생성물에는 미량의 메탄올이 불순물로 함유될 수 있다. 국제표준화기구 ISO DME 작업 그룹에서는 순수 DME 연료의 표준화 작업을 수행 중이며, DME 연료에 함유될 수 있는 불순물로 메탄올뿐만 아니라 포름산메틸(methyl formate)과 에틸메틸에테르(ethyl methyl ether)의 농도를 제안하려고 논의 중에 있다[18]. 따라서 DME-LPG 혼합물에서 DME의 불순물로 존재 가능한 메탄올, 포름산메틸 및 에틸메틸에테르의 검출 가능여부를 확인하였다. 메탄올, 포름산메틸 및 에틸메틸에테르의 농도가 각각 0.1, 0.1, 0.2 wt%인 개별 기상 표준가스를 이용하여 Table 3의 GC 분석 조건으로 시험한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 상기 불순물은 DME와 같은 흡산소화합물로 극성물질이기 때문에 Deans switching 밸브가 닫힌 상태에서 컬럼 2로 이동하여 분리되고 FID 2에서 검출되었다. 메탄올, 포름산메틸 및 에틸메틸에테르는 DME의 머무름 시간 5.9 min 이후인 6.2, 6.4, 7.8 min에서 각각 검출되었다.

#### 4. 결 론

본 연구는 석유대체연료로 연구되고 있는 DME-LPG 혼합연료를 Deans switching 시스템이 설치된 GC를 이용하여 효과적으로 정성·정량분석하는 새로운 방법을 시도하였다. 화학적으로 상이한 특성이 있는 DME와 LPG는 Deans switching 시스템에서 유체 압력을 이용한 방법으로 서로 다른 컬럼으로 이동하여 분리되었고, 목표물질인 DME의 농도별 검량선의 상관계수가 0.9993으로 정량분석이 가능함을 확인하였다. 또한 DME에 함유될 수 있는 불순물로 메탄올, 포름산메틸, 에틸메틸에테르를 추가적으로 검출할 수 있었다. 본 연구에서 개발된 분석방법은 현재 사용되고 있는 LPG 조성분석 시험법을 만족하면서 LPG에 혼합사용이 가능한 DME와 DME에 함유된 미량의 불순물까지 정성·정량분석하는 표준시험방법으로 사용하기에 적합할 것으로 사료되었다.

#### 감 사

본 연구는 2009년 지식경제부 에너지·자원기술개발사업인 “DME-

LPG 혼합연료 적용을 위한 설비 및 차량에 대한 기술개발” 과제의 일환으로 수행되었으며 지원에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. Semelsberger, T. A., Borup, R. L. and Greene, H. L., “Dimethyl Ether (DME) as an Alternative Fuel,” *J. Power Sources*, **156**, 497-511(2006).
2. Marchionna, M., Patrini, R., Sanfilippo, D. and Migliavacca, G., “Fundamental Investigations on Di-methyl ether (DME) as LPG Substitute of Make-up for Domestic Uses,” *Fuel Proc. Tech.*, **89**, 1255-1261(2008).
3. Marchionna, M., “Behavior of Mixtures of Di-Methyl-Ether (DME) and LPG,” AEGPL Congress, Wien(2009).
4. Arcoumanis, C., Bae, C. S., Crookes, R. and Kinoshita, E., “The Potential of Di-methyl ether (DME) as an Alternative Fuel for Compression-Ignition Engines: A Review,” *Fuel*, **87**, 1014-1030(2008).
5. DME Handbook, Japan DME Forum (2007).
6. Chen, W., “Application and Development of DME in China,” 3<sup>rd</sup> International DME Conference & 5<sup>th</sup> Asian DME Conference, Shanghai(2008).
7. Huang, Z., Zhang, W., Fang, J. and Qiao, X., “Shanghai DME Bus Demonstration: Recent Progress,” 4<sup>th</sup> International DME Conference, Stockholm(2010).
8. Salomonsson, P., “BioDME Project Status Update,” 4<sup>th</sup> International DME Conference, Stockholm(2010).
9. Naqvi, M., Yan, J. and Fröling, M., “Bio-Refinery System of DME or CH<sub>4</sub> Production from Black Liquor Gasification in Pulp Mills,” *Bioresour. Tech.*, **101**, 937-944(2010).
10. Cho, W. J., Song, T. Y., Mitsos, A., McKinnon, J. T., Ko, G. H., Tolsma, J. E., Denholm, D. and Park, T., “Optimal Design and Operation of a Natural Gas Tri-Reforming Reactor for DME Synthesis,” *Catal. Today*, **139**, 261-267(2009).
11. Commercial Propane and Butane - Analysis by Gas Chromatography, ISO 7941(1988).
12. Standard Test Method for Determination of Hydrocarbons in Liquefied Petroleum (LP) Gases and Propane/Propene Mixtures by Gas Chromatography, ASTM D 2163(2007).
13. Zatorski, L. W. and Cichowlas, A., “A Column Packing for Isothermal Gas Chromatographic Analysis of C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> Paraffins and Monoolefins and Dimethyl Ether,” *Chromatographia*, **14**, 277-278 (1981).
14. Deans, D. R., “A New Technique for Heart Cutting in Gas Chromatography [1],” *Chromatographia*, **1**, 18-22(1968).
15. Blomberg, J. and Brinkman, U. T., “Practical and Theoretical Aspects of Designing a Flame-Ionization Detector / Mass Spectrometer Deans’ Switch Pressure-Flow Relations in Gas Chromatography-Detector Interfaces using Vacuum-Outlet Conditions,” *J. Chromatography A*, **831**, 257-265(1999).
16. Liquid Petroleum Products-Unleaded Petrol-Determination of Organic Oxygenate Compounds and Total Organically Bound Oxygen Content by Gas Chromatography Using Column Switching, EN 13132(2000).
17. AC OxyTracer Analyzer on 7890 GC, Manual part number 23070.020 version 2004/1.0.
18. Bollon, F., “DME Global Regulations & Standards,” 4<sup>th</sup> International DME Conference, Stockholm(2010).