

Poly(ethylene glycol) Dimethyl Ether에 대한 이산화탄소의 용해도

이은주 · 유정덕 · 이병철[†]

한남대학교 화공신소재공학과
34054 대전광역시 유성구 유성대로 1646
(2017년 1월 8일 접수, 2017년 1월 31일 채택)

Solubility of Carbon Dioxide in Poly(ethylene glycol) Dimethyl Ether

Eun-Ju Lee, Jung-Deok Yoo and Byung-Chul Lee[†]

Department of Advanced Materials and Chemical Engineering, Hannam University, 1646, Yuseong-daero, Yuseong-gu, Daejeon, 34054, Korea
(Received 8 January 2017, accepted 31 January 2017)

요 약

약 303 K로부터 약 343 K의 온도 범위와 약 50 bar까지의 압력 범위에서 poly(ethylene glycol) dimethyl ether (PEGDME)에 녹는 이산화탄소(CO₂)의 용해도를 측정하였다. 가변부피 투시창이 장착된 고압용 상평형 장치를 사용하여 온도를 변화시키면서 여러 가지 조성을 갖는 CO₂+PEGDME 혼합물의 기포점 압력을 측정함으로써 PEGDME에서의 고압 CO₂의 용해도를 결정하였다. PEGDME의 분자량이 CO₂ 용해도에 미치는 영향을 관찰하기 위하여, 두 가지 종류의 분자량을 가진 PEGDME 시료에 대한 CO₂ 용해도를 비교하였다. 압력이 증가함에 따라 PEGDME에 대한 CO₂ 용해도는 증가하였으며 온도가 증가함에 따라 용해도는 감소하였다. 같은 온도와 압력에서 비교할 때, 분자량이 더 큰 PEGDME는 질량분율과 몰랄농도 기준으로 더 작은 CO₂ 용해도를 주었으나, 몰분율 기준으로는 더 큰 CO₂ 용해도를 주었다.

Abstract – Solubility data of carbon dioxide (CO₂) in poly(ethylene glycol) dimethyl ether (PEGDME) are presented at pressures up to about 50 bar and at temperatures between 303 K and 343 K. The solubilities of CO₂ were determined by measuring the bubble point pressures of the CO₂ + PEGDME mixtures with various compositions using a high-pressure equilibrium apparatus equipped with a variable-volume view cell. To observe the effect of the PEGDME molecular weight on the CO₂ solubility, the CO₂ solubilities in PEGDME with two kinds of molecular weight were compared. As the equilibrium pressure increased, the CO₂ solubility in PEGDME increased. On the other hand, the CO₂ solubility decreased with increasing temperature. When compared at the same temperature and pressure, the PEGDME with a higher molecular weight gave smaller CO₂ solubility on a mass fraction and molality basis, but gave greater CO₂ solubilities on a mole fraction basis.

Key words: Poly(ethylene glycol) Dimethyl Ether, Carbon Dioxide, Solubility, Natural Gas, Sweetening

1. 서 론

대기에서의 이산화탄소(CO₂) 농도의 증가와 온실효과 간의 상관관계는 CO₂ 및 다른 온실가스의 배출 감소를 향한 전 세계적인 논쟁을 촉발시켰다. 대기로의 CO₂ 배출의 증가로 인해 오늘날 대기 중 CO₂ 농도는 390 ppm으로 증가되었으며, 2050년까지 2007년 배출량인 28.8 Gt의 두 배가 될 것으로 전망되고 있다[1]. 모든 에너지 관련 CO₂ 배출 중에서 발전 부문이 가장 큰 비중을 차지하고

있으며, 발전 부문에서의 CO₂ 배출 중 높은 비중을 차지하는 것이 전기나 열을 발생시키기 위한 연료 연소와 관련이 있다. 따라서 장기적으로 화석연료로부터 저탄소 기술로의 에너지 경로의 전환이 요구된다. 그러나 가까운 장래에는 화석연료, 특히 석탄은 계속해서 에너지 포트폴리오의 상당한 부분이 될 것이며, 이러한 점에서 CO₂ 포집 및 저장은 반드시 필요하다.

향후 중요한 에너지 원 중 하나로서의 천연가스의 전 세계 소비량은 최근 크게 증가하고 있다. 판매 천연가스는 연소 시 무시할만한 SO₂ 방출, 낮은 N₂O 농도, 석탄이나 석유와 비교하여 절반의 CO₂ 방출 때문에 가장 환경 친화적인 화석 연료로 간주된다. 그럼에도 불구하고, 천연가스 공정에 있어서 중요한 문제는 많은 원료 천연가스가 H₂S와 CO₂ 같은 원하지 않는 성분들로 오염이 된다는 것이며, 그 결과 원료 천연가스는 H₂S의 함량이 높은 sour gas,

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: bclee@hannam.ac.kr

‡이 논문은 서강대학교 유기공 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

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.

CO₂의 함량이 높은 acid gas, 그리고 H₂S와 CO₂의 함량이 낮은 sweet gas라는 이름으로 분류된다[2]. 따라서 천연가스의 생산은 필연적으로 H₂S와 CO₂의 제거를 위한 sweetening 공정을 필요로 한다. Sweetening 공정에서는 일반적으로 물리 흡수제 용매, 화학 흡수제 용매, 또는 이 두 가지를 혼합시킨 하이브리드 용매를 사용하는 흡수-탈거 공정을 이용하여 원료 천연가스를 정제한다[2]. 적절한 용매의 선택은 온도, 압력, 불순물의 조성 및 종류, 제품 가격과 같은 여러 가지 요소에 의존한다. 아민과 같은 화학 흡수제는 이용하는 공정은 산성 가스를 제거하는데 매우 효과적인 것으로 밝혀졌으나, 용매 재생을 위한 많은 에너지의 필요, 부식성 및 사용된 아민의 휘발성을 포함한 심각한 단점들도 가지고 있다[3-5].

화학흡수제를 이용하는 공정과 관련된 문제점들을 제거하기 위하여 여러 가지 대체 용매/공정이 제시되어 왔다[6]. 예를 들어 천연가스를 정제하기 위한 유망한 물리흡수제 용매로 이온성 액체, 메탄올, polypropylene carbonate, N-methyl pyrrolidone 등을 이용하는 방법이 연구되어 왔다. 본 연구에서는 poly(ethylene glycol) dimethyl ether (PEGDME)를 대상으로 CO₂ 흡수능에 대한 연구를 수행하였다. PEGDME (CAS number 24991-55-7)는 CO₂와 강한 친화성이 있는 것으로 잘 알려진 물리용매인 Selexol™ (현재 Honeywell UOP 사가 라이선스를 가지고 있는 산성가스 제거용 용매의 등록상표)의 성분이다[7,8]. PEGDME의 분자식은 [CH₃O(CH₂CH₂O)_nCH₃]이며, 보통 n은 3과 11 사이의 값을 가진다 [9]. PEGDME는 증기압이 낮고 물과 잘 혼합되며 점도가 비교적 높은 특성을 가지고 있다. 또한 PEGDME는 증발 엔탈피가 작기 때문에 재생(탈착) 에너지 소비량이 낮은 특성도 가지고 있으며 [8,10], 다른 용매에 비해 환경적으로 독성이 낮은 것으로 알려져 있다[8].

흡수제로 PEGDME를 사용하는 물리흡수 방법으로 CO₂ 함량이 높은 acid gas로부터 CO₂를 제거하는 천연가스 sweetening 공정과 연소 공정에서의 CO₂ 포집 공정을 합리적으로 설계하기 위해서는 CO₂와 PEGDME 간의 물리적 평형에 대해 상세히 알아야 한다. 본 연구에서는 분자량이 서로 다른 두 가지의 PEGDME 시료를 대상으로 가변부피 투시셀에 설치된 고압 상평형 측정 장치를 사용하여 고압에서의 CO₂ 용해도를 측정하였으며 PEGDME의 분자량의 변화가 CO₂ 용해도에 미치는 영향을 관찰하였다. 또한 물리흡수제로서 PEGDME의 CO₂ 흡수능을 검토하기 위하여 또 다른 종류의 물리흡수제인 이온성 액체의 CO₂ 흡수능과 비교하였다. 이온성 액체로서 CO₂에 대한 용해도가 매우 높은 것으로 알려진 1-hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonate) ([hmim][Tf₂N])를 선정하였으며, 이 대표적인 이온성 액체에 대하여 본 연구실에서 이미 문헌에 발표한 데이터를 사용하였다.

2. 실험

2-1. 실험 재료

본 연구에서 사용한 PEGDME 시료는 두 가지인데 수평균 분자량(M_n)이 각각 250과 500이며, 두 시료 모두 Sigma-Aldrich 사로부터 구입하였다. 본 논문에서는 두 가지 종류의 분자량을 가진 시료를 구별하기 위하여 각각 PEGDME250과 PEGDME500으로 구분하여 표기하였다. 실험 전 용해도 측정 실험을 위한 셀 안에 PEGDME 시료를 넣고 진공펌프를 이용하여 상온에서 약 1일 동안 진공을 걸어 주어 시료에 남아 있을 수 있는 휘발성 물질이나 수분 및 비활성

기체를 모두 제거하였다. 실험에 사용된 CO₂는 명신가스 사로부터 구입하였으며 99.99%의 높은 순도를 가졌다. PEGDME 시료와 CO₂는 추가적인 정제 없이 그대로 사용하였다.

2-2. 실험 장치 및 방법

PEGDME에 대한 CO₂의 용해도를 측정하기 위한 실험장치는 가변부피 투시 셀 (variable-volume view cell)이 장착되어 있는 고압 상거동 측정 장치이다. 본 실험 장치의 개략도와 실험 방법에 대한 상세한 묘사는 본 연구실에서 발표한 다른 논문에도 설명되어 있다 [11-16]. 이 장치 중 가장 핵심적인 부분인 가변부피 투시 셀은 내경 16 mm와 외경 70 mm의 크기와 약 31 cm³의 내부 부피를 가진 실린더 모양의 고압용기이다. 셀의 부피를 변화시키기 위하여 셀 안에 피스톤이 설치되어 있으며, 셀 내부를 관찰할 수 있도록 셀의 한쪽에 사파이어 투시 창이 설치되어 있다. 셀 내부의 부피를 감소시켜 셀의 압력을 높이거나 낮추기 위하여 pressure generator를 사용하였다. 압력은 ±0.05 MPa의 정밀도를 가진 정밀 압력계 (Dresser Heise model CC-12-G-A-02B)로 측정하였으며, 실험 온도는 셀 내부로 연결한 RTD (Pt-100Ω)로 감지하여 ±0.1 K의 정확도로 측정하였다. 투시 창을 통해 셀 내부에서 일어나는 상거동을 육안으로 관찰하기 위하여 borescope (Olympus model R080-044-000-50)와 CCD 카메라 (WAT-202B)를 사용하였으며, 셀 내부의 용액을 혼합시키기 위하여 셀의 아래쪽에 마그네틱 교반기를 설치하였다.

본 연구에서 가변부피 투시 셀 장치를 사용하여 PEGDME에 녹는 CO₂의 용해도를 측정하기 위한 실험방법은 기포점 (bubble point) 측정 방법이다. 온도를 일정하게 유지시키면서 조성을 알고 있는 PEGDME와 CO₂의 혼합물을 가압하여 단일상으로 만든 후 압력을 서서히 감소시키면 기포들이 발생하기 시작하는 압력에 도달하는데, 이때의 압력을 기포점 압력이라고 한다. 온도와 혼합물의 조성을 변화시키면서 기포점 압력을 측정하였는데, 그 실험방법을 간략하게 설명하면 다음과 같다. 먼저 PEGDME 시료를 취해 이를 stirring bar와 함께 셀 안으로 주입한다. 주입된 PEGDME의 질량은 정밀저울 (AND model HM-30, ±0.1 mg의 정밀도)을 사용하여 측정하였다. 시료에 녹아 있거나 셀 내부에 존재하는 공기나 불순물 기체를 제거하기 위해 진공펌프를 사용하여 셀 내부를 상온에서 24 시간 정도 진공처리를 하였다. 이 상태에서 CO₂ 기체 샘플 실린더를 셀에 연결한 후 CO₂ 기체를 셀 안으로 주입한다. 정밀 저울 (Precisa model 1212 M, ±1 mg의 정밀도)을 사용하여 주입하기 전과 후의 CO₂ 기체 샘플 실린더의 무게를 측정하면 주입된 기체의 질량이 결정된다. CO₂ 기체 주입 시에 주입 라인에 남아 있는 기체의 손실을 방지하기 위하여, 기체를 주입한 후 샘플 실린더를 바로 액체 질소로 채워진 Dewer flask 안으로 실린더를 담가 주입 라인에 있는 기체를 다시 실린더 안으로 완전히 회수하였다. PEGDME와 CO₂ 두 성분들의 질량을 측정할 때의 불확실도는 PEGDME의 경우는 0.2 mg이었으며 CO₂의 경우는 2 mg이었다. 각 성분의 조성 (질량분율)에 대한 불확실도 분석은 ISO 가이드라인에 따라 수행하였다[17].

시스템의 온도가 원하는 온도에서 일정하게 유지될 때, 시스템의 압력을 변화시키면서 조성이 일정하게 유지되는 PEGDME와 CO₂ 혼합용액의 상변화를 관찰하였다. 먼저 셀 내부의 용액을 교반시키면서 시스템의 압력을 계속 증가시키면 CO₂가 PEGDME 액체에 용해되어 결국 셀 안에 있는 유체는 단일 균일상이 된다. 온도가 일정하게 유지되고 혼합물 용액이 단일상으로 유지되면 압력을 서서

히 낮춘다. 압력이 감소함에 따라 단일상으로부터 아주 조그만 CO₂ 기포들이 나오기 시작하는 압력에 도달하는데, 이때의 압력이 기포점 압력이다. 기포점 압력 측정에 대한 불확실도는 0.2 bar이다. 일관되고 정확한 측정을 재현하기 위하여 모든 측정은 각 온도에서 최소한 두 번 이상 반복하였다. 온도를 약 10 °C 간격으로 증가시키

면서 같은 방법으로 기포점 압력을 측정하여 주어진 CO₂ 조성에서의 압력-온도(P-T) 선도를 완성하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. PEGDME에 대한 CO₂의 용해도

수평균 분자량(\bar{M}_n)이 각각 250과 500인 두 가지의 PEGDME에 대하여 CO₂ + PEGDME 혼합물에 대한 상거동 실험 결과를 Table 1과 Table 2에 나타내었다. 이 표에는 PEGDME의 분자량을 나타내기 위하여 PEGDME250과 PEGDME500으로 각각 구별하여 표기하였다. 약 303 K부터 약 343 K까지의 온도 범위에서 CO₂의 조성을 변화시키면서 CO₂ + PEGDME 혼합물에 대해 측정한 기포점 압력을 수록하였다. 각각의 표에 수록된 CO₂의 질량분율 (mass fraction), w_1 이 그 질량분율에 대응하는 온도(T)와 압력(P)에서의 PEGDME에 대한 CO₂의 용해도이다. Table 1과 Table 2의 실험 데이터에는 CO₂의 질량분율 측정에서의 불확실도 분석 결과도 각각의 데이터 포인트에 대해 수록되어 있다. Table 1의 데이터에 대한 질량분율의 평균 불확실도는 0.0010로 추산되었으며, 반면에 Table 2의 데이터에 대한 질량분율의 평균 불확실도는 0.0008로 추산되었다.

Table 1과 Table 2의 실험 데이터를 P-T 선도로 Fig. 1과 Fig. 2

Table 1. Experimental bubble point data for various mole fractions of CO₂ in the CO₂ + PEGDME250 system

| Mass fraction of CO ₂ , w_1 | Uncertainty in w_1 , $U(w_1)$ | T (K) | P (bar) |
|--|---------------------------------|-------|---------|
| 0.0319 | 0.0003 | 303.4 | 4.0 |
| | | 313.5 | 4.5 |
| | | 323.2 | 6.0 |
| | | 333.5 | 7.5 |
| | | 343.2 | 9.5 |
| 0.0408 | 0.0003 | 303.4 | 5.0 |
| | | 313.8 | 6.0 |
| | | 323.3 | 7.5 |
| | | 333.7 | 10.0 |
| | | 343.2 | 12.5 |
| 0.0612 | 0.0007 | 303.5 | 8.0 |
| | | 313.2 | 10.0 |
| | | 323.0 | 12.5 |
| | | 333.6 | 15.5 |
| | | 343.4 | 19.0 |
| 0.0656 | 0.0006 | 303.5 | 9.0 |
| | | 313.3 | 11.0 |
| | | 323.3 | 13.5 |
| | | 333.5 | 16.5 |
| | | 343.2 | 20.0 |
| 0.0808 | 0.0010 | 303.5 | 10.5 |
| | | 313.3 | 13.5 |
| | | 323.2 | 16.5 |
| | | 333.2 | 20.0 |
| | | 343.1 | 24.0 |
| 0.0969 | 0.0009 | 303.4 | 13.0 |
| | | 313.2 | 16.0 |
| | | 323.4 | 20.0 |
| | | 333.3 | 24.0 |
| | | 343.2 | 28.5 |
| 0.0989 | 0.0013 | 303.2 | 13.2 |
| | | 313.4 | 16.5 |
| | | 323.0 | 20.0 |
| | | 333.2 | 24.5 |
| | | 343.2 | 29.0 |
| 0.1210 | 0.0016 | 303.2 | 17.0 |
| | | 313.3 | 21.0 |
| | | 323.5 | 25.0 |
| | | 333.2 | 30.0 |
| | | 343.3 | 35.0 |
| 0.1255 | 0.0012 | 303.4 | 18.0 |
| | | 313.2 | 21.5 |
| | | 323.4 | 26.0 |
| | | 333.3 | 31.0 |
| | | 343.2 | 36.5 |
| 0.1383 | 0.0019 | 303.3 | 20.0 |
| | | 313.4 | 24.0 |
| | | 323.2 | 28.5 |
| | | 333.4 | 34.5 |
| | | 343.3 | 40.0 |
| 0.1528 | 0.0015 | 303.2 | 22.5 |
| | | 313.2 | 26.5 |
| | | 323.4 | 31.5 |
| | | 333.3 | 36.5 |
| | | 343.5 | 43.0 |

Table 2. Experimental bubble point data for various mole fractions of CO₂ in the CO₂ + PEGDME500 system

| Mass fraction of CO ₂ , w_1 | Uncertainty in w_1 , $U(w_1)$ | T (K) | P (bar) |
|--|---------------------------------|-------|---------|
| 0.0318 | 0.0003 | 303.4 | 7.0 |
| | | 313.1 | 8.0 |
| | | 323.4 | 9.5 |
| | | 333.5 | 11.0 |
| | | 343.2 | 12.5 |
| 0.0473 | 0.0007 | 305.4 | 10.5 |
| | | 313.3 | 12.0 |
| | | 323.2 | 14.0 |
| | | 333.4 | 16.0 |
| | | 343.3 | 18.0 |
| 0.0546 | 0.0003 | 303.2 | 11.5 |
| | | 313.2 | 13.5 |
| | | 323.4 | 15.5 |
| | | 333.4 | 18.0 |
| | | 343.4 | 21.0 |
| 0.0704 | 0.0007 | 304.3 | 14.5 |
| | | 313.4 | 17.5 |
| | | 323.5 | 20.5 |
| | | 333.2 | 23.5 |
| | | 343.4 | 27.0 |
| 0.0943 | 0.0010 | 303.4 | 19.0 |
| | | 313.4 | 22.5 |
| | | 323.3 | 26.5 |
| | | 333.3 | 31.5 |
| | | 343.4 | 37.0 |
| 0.1152 | 0.0013 | 303.3 | 23.5 |
| | | 313.3 | 28.0 |
| | | 323.2 | 32.5 |
| | | 333.4 | 38.5 |
| | | 343.3 | 45.0 |
| 0.1296 | 0.0016 | 303.2 | 27.0 |
| | | 313.3 | 32.0 |
| | | 323.2 | 37.5 |
| | | 333.2 | 44.5 |
| | | 343.2 | 52.5 |

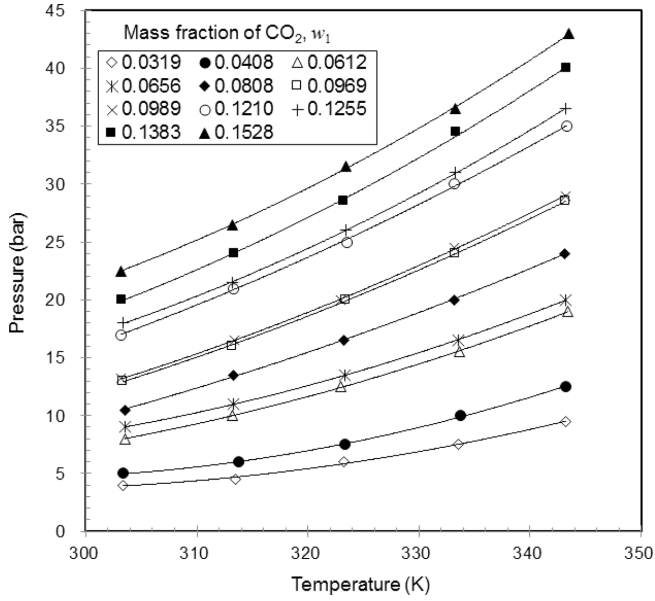


Fig. 1. P-T isopleths of the CO_2 + PEGDME250 mixtures at different mass fractions of CO_2 (w_1). Lines are 2nd-order polynomial fits to guide the eye.

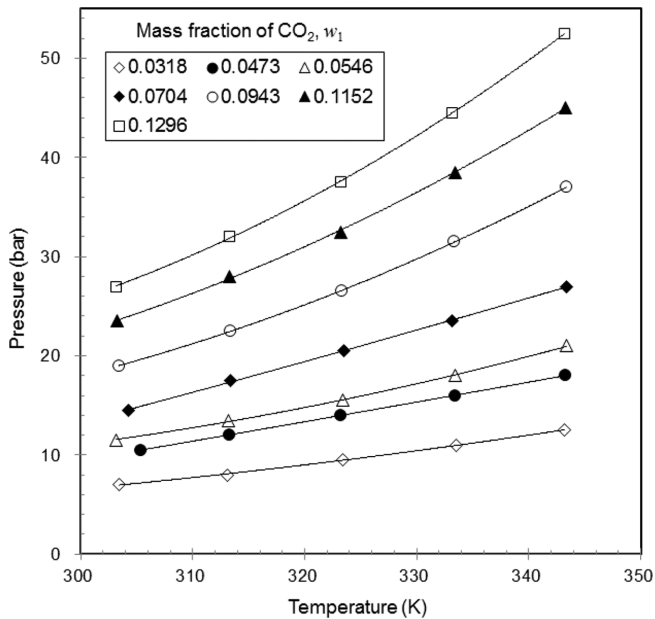


Fig. 2. P-T isopleths of the CO_2 + PEGDME500 mixtures at different mass fractions of CO_2 (w_1). Lines are 2nd-order polynomial fits to guide the eye.

에 각각 나타내었다. 그림을 보면 알 수 있듯이, CO_2 조성 (질량분율)이 일정할 때 온도가 증가함에 따라 상평형 압력이 증가하였다. 또한 온도가 일정할 때는 CO_2 조성이 증가함에 따라 상평형 압력이 크게 증가하였다. 일반적으로 액체용매에 대한 CO_2 를 비롯한 기체의 용해도는 압력의 증가에 따라 증가하며, 온도의 증가에 따라 감소하는 경향을 보인다. 특히 이러한 경향은 물리적 흡수에 의존하는 대부분의 용매에 공통적으로 적용되며, CO_2 흡수능이 큰 화학적 흡수의 경우에도 일정량의 CO_2 흡수 후에는 물리적 흡수에 의존하는 경향을 보인다[11-16]. 물리흡수제로 PEGDME를 사용한 본 연구에서도 같은 경향을 확인할 수 있었다.

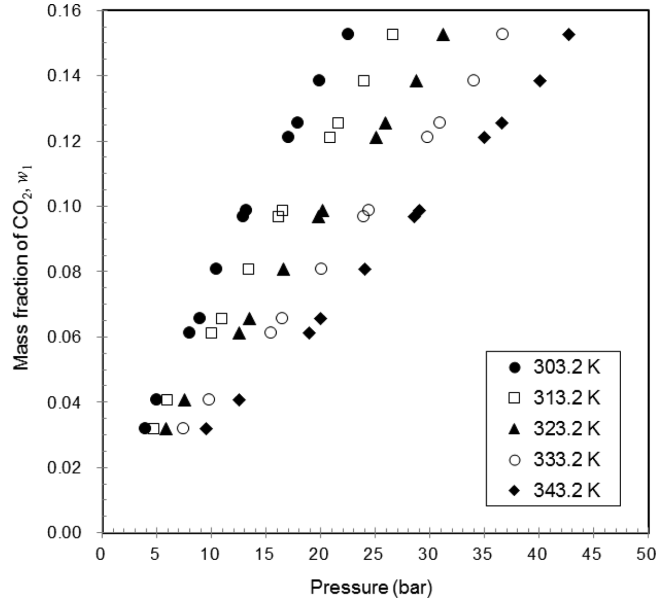


Fig. 3. CO_2 solubility in PEGDME250 as a function of pressure at different temperatures in terms of the mass fraction.

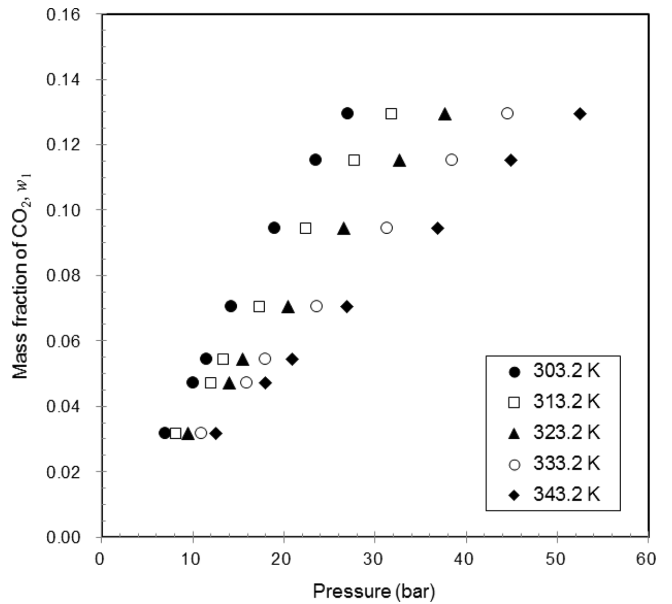


Fig. 4. CO_2 solubility in PEGDME500 as a function of pressure at different temperatures in terms of the mass fraction.

PEGDME250과 PEGDME500에 대한 CO_2 의 용해도를 온도와 압력의 함수로 더 명확하게 나타내기 위하여 다음의 과정을 수행하였다. 먼저 Fig. 1과 Fig. 2의 P-T 선도에 보인 각각의 CO_2 조성에 대하여 압력을 온도의 함수로 표현한 추세선 식 (2차 다항식)으로 나타내고, 그 추세선 식을 사용하여 다섯 개의 온도 (303.2 K, 313.2 K, 323.2 K, 333.2 K, 343.2 K)를 대입하여 각 온도에 대한 압력을 구하였다. 그 다음, 각각의 온도에 대하여 CO_2 의 용해도를 압력의 함수로 정리하여 선도 및 표로 나타내었다. Fig. 3과 Fig. 4는 위에서 언급한 다섯 개의 온도에 대하여 CO_2 의 용해도 (질량분율)를 압력의 함수로 나타낸 선도를 보여주고 있으며, 이를 각각 Table 3과 Table 4에 수록하였다. 이 표에는 CO_2 의 용해도를 질량분율 외에도 몰랄농도 (molality, m_1) 및 몰분율 (mole fraction, x_1) 기준으로도 나타내었다. 두

Table 3. Interpolated isothermal solubility data for CO₂ in PEGDME250

| Mass fraction of CO ₂ , w ₁ | Molality, m ₁ (mol of CO ₂ /kg of PEGDME) | Mole fraction of CO ₂ , x ₁ * | Pressure (bar) at following temperature | | | | |
|---|--|---|---|---------|---------|---------|---------|
| | | | 303.2 K | 313.2 K | 323.2 K | 333.2 K | 343.2 K |
| 0.0319 | 0.7476 | 0.1575 | 3.9 | 4.7 | 5.8 | 7.5 | 9.5 |
| 0.0408 | 0.9668 | 0.1946 | 5.0 | 6.0 | 7.5 | 9.7 | 12.6 |
| 0.0612 | 1.4801 | 0.2701 | 8.0 | 10.0 | 12.5 | 15.5 | 18.9 |
| 0.0656 | 1.5949 | 0.2851 | 9.0 | 11.0 | 13.5 | 16.5 | 20.0 |
| 0.0808 | 1.9963 | 0.3329 | 10.5 | 13.3 | 16.5 | 20.1 | 24.0 |
| 0.0969 | 2.4367 | 0.3786 | 12.9 | 16.1 | 19.8 | 24.0 | 28.5 |
| 0.0989 | 2.4925 | 0.3839 | 13.2 | 16.4 | 20.2 | 24.4 | 29.0 |
| 0.1210 | 3.1284 | 0.4389 | 17.0 | 20.8 | 25.1 | 29.8 | 35.0 |
| 0.1255 | 3.2618 | 0.4492 | 17.9 | 21.6 | 25.9 | 30.9 | 36.5 |
| 0.1383 | 3.6475 | 0.4770 | 19.9 | 24.0 | 28.7 | 34.1 | 40.1 |
| 0.1528 | 4.0980 | 0.5061 | 22.5 | 26.5 | 31.2 | 36.6 | 42.7 |

*M_n=250, the number average molecular weight of PEGDME, was used to calculate the mole fraction of CO₂

Table 4. Interpolated isothermal solubility data for CO₂ in PEGDME500

| Mass fraction of CO ₂ , w ₁ | Molality, m ₁ (mol of CO ₂ /kg of PEGDME) | Mole fraction of CO ₂ , x ₁ * | Pressure (bar) at following temperature | | | | |
|---|--|---|---|---------|---------|---------|---------|
| | | | 303.2 K | 313.2 K | 323.2 K | 333.2 K | 343.2 K |
| 0.0318 | 0.7458 | 0.2716 | 6.9 | 8.1 | 9.4 | 10.9 | 12.5 |
| 0.0473 | 1.1283 | 0.3607 | 10.1 | 12.0 | 14.0 | 16.0 | 18.0 |
| 0.0546 | 1.3117 | 0.3961 | 11.6 | 13.4 | 15.5 | 18.0 | 20.9 |
| 0.0704 | 1.7214 | 0.4626 | 14.2 | 17.3 | 20.4 | 23.6 | 26.9 |
| 0.0943 | 2.3666 | 0.5420 | 18.9 | 22.4 | 26.5 | 31.4 | 36.9 |
| 0.1152 | 2.9597 | 0.5968 | 23.6 | 27.7 | 32.7 | 38.4 | 44.9 |
| 0.1296 | 3.3821 | 0.6284 | 27.1 | 31.8 | 37.6 | 44.5 | 52.5 |

*M_n=500, the number average molecular weight of PEGDME, was used to calculate the mole fraction of CO₂

가지 PEGDME 시료에 대하여 분자량의 차이가 크기 때문에 용해도를 표현하는 여러 가지 기준을 사용하였다.

Fig. 3과 Fig. 4를 보면 알 수 있듯이, 본 연구에서 고려한 압력과 온도 범위에 대하여 일정한 온도에서 PEGDME에 용해되는 CO₂의 질량분율은 압력이 증가함에 따라 거의 선형적으로 증가하였다. 또한 같은 압력에서 비교할 때 온도가 낮을수록 CO₂의 용해도가 높아진다는 것을 알 수 있었다. 또한 낮은 압력 범위에서는 온도에 따른 CO₂ 용해도의 차이가 크기 않았으나, 압력이 증가함에 따라 압력 증가에 비례하여 온도에 따른 CO₂ 용해도의 차이도 커졌다. 이러한 용해도 거동 특성은 물리흡수 현상을 보이는 일반적인 액체용매에 대한 CO₂의 용해도가 온도와 압력에 따라 변화할 때 보여주는 전형적인 특성과 일치한다.

3-2. CO₂ 용해도의 비교

Fig. 5는 323.2 K의 온도에서 두 가지의 분자량을 가진 PEGDME에 대한 CO₂의 용해도를 비교한 것으로서, CO₂ 용해도를 세 가지 종류의 CO₂ 조성 기준으로 나타내었다. 따라서 Fig. 5는 PEGDME 분자량의 변화와 CO₂ 조성 표현방법이 CO₂ 용해도 변화에 어떻게 나타나는지를 보여준다. 또한 Fig. 5로부터 30 bar의 압력에서 CO₂ 용해도를 구하여 그 결과를 Table 5에 수록하였다. Fig. 5의 데이터를 압력에 대한 다항식으로 맞춰 추세선 식을 구한 후, 압력을 30 bar로 설정하여 이 압력에서의 CO₂ 용해도를 구하였다. 이 압력은 서

론에서 언급된 연소 전 CO₂ 포집 공정의 압력 조건 (20~60 bar)의 범위 내에 있다는 것에 주목할 필요가 있다. Fig. 5와 Table 5를 보면 알 수 있듯이, 같은 온도와 압력 조건에서 PEGDME에 대한 CO₂ 용해도를 질량분율과 몰랄농도 기준으로 비교할 때 분자량이 더 작은 PEGDME250이 분자량이 더 큰 PEGDME500보다 더 높은 CO₂ 용해도를 주었다. 그러나 CO₂ 용해도를 몰분율 기준으로 나타내었을 때는 반대로 PEGDME500이 PEGDME250보다 더 높은 CO₂ 용해도를 보여주었다. 따라서 분자량의 크게 다른 PEGDME와 같은 용매에 대한 기체의 용해도를 비교할 때에는 기체의 용해도를 명확히 정의하여 비교하여야 한다.

Fig. 5와 Table 5에는 PEGDME에 대한 CO₂ 용해도를 이온성 액체의 한 종류인 1-hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([hmim][Tf₂N])의 CO₂ 용해도와 비교하였다. Fig. 5에 보인 [hmim][Tf₂N]에 대한 데이터는 본 연구실에서 이미 발표한 문헌[13]으로부터 가져온 것이다. [hmim][Tf₂N] 이온성 액체의 경우 본 연구실을 포함한 전 세계의 많은 연구실에서 다양한 실험 방법으로 넓은 온도와 압력 범위에 걸쳐 500 포인트 이상의 CO₂ 용해도 데이터를 발표한 바 있으며[18], CO₂ 용해도 연구 분야에서 지금까지 가장 많이 연구 대상이 된 이온성 액체 중의 하나이다. 또한 [hmim][Tf₂N]는 많은 종류의 물리흡수 이온성 액체 중에서도 CO₂에 대한 용해도가 매우 큰 이온성 액체이다. Fig. 5와 Table 5의 결과에서 볼 수 있듯이, CO₂ 조성의 표현방법과 상관없이 본 연구의 대상물질인 PEGDME는

Table 5. Comparison of CO₂ solubility in liquid solvents estimated at 323.2 K and 30 bar

| Liquid solvent | Molecular weight | Mass fraction of CO ₂ , w ₁ | Molality, m ₁ (mol of CO ₂ /kg of solvent) | Mole fraction of CO ₂ , x ₁ |
|---|------------------|---|--|---|
| PEGDME250 | 250 | 0.1460 | 3.8838 | 0.4926 |
| PEGDME500 | 500 | 0.1064 | 2.7044 | 0.5749 |
| Ionic liquid [hmim][Tf ₂ N]* | 447.42 | 0.0723 | 1.7721 | 0.4422 |

*1-hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonate)

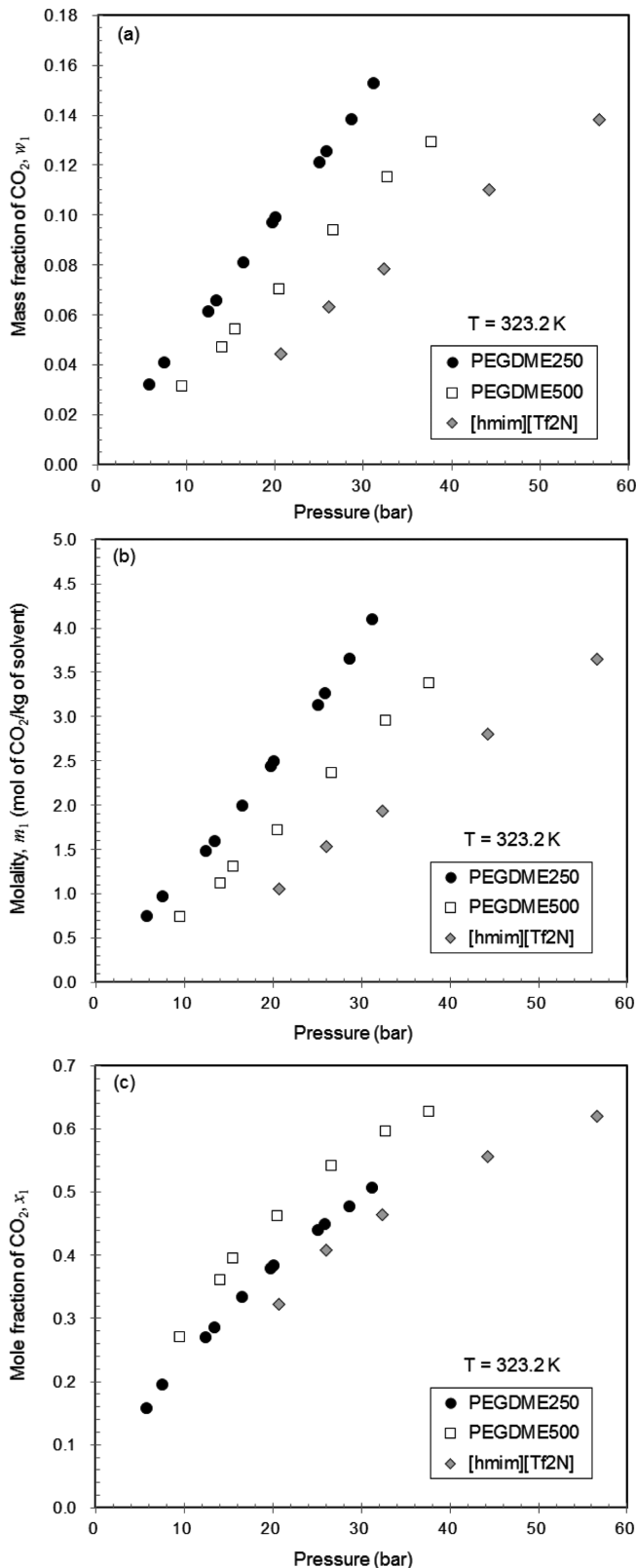


Fig. 5. Comparison of CO₂ solubility in PEGDME and ionic liquid [hmim][Tf₂N] at 323.2 K: (a) in mass fraction; (b) in molality; (c) in mole fraction. The data for [hmim][Tf₂N] are from reference 13.

[hmim][Tf₂N] 이온성 액체보다 더 높은 CO₂ 용해도를 보여주었다. 이러한 경향은 Fig. 5와 Table 5에 명시된 온도와 압력 외의 다른

조건에서도 똑같이 나타났다. 결론적으로 물리흡수 방법으로 연소 공정에서 CO₂를 포집하거나 천연가스에 포함되어 있는 CO₂를 제거할 때, PEGDME는 이온성 액체보다 더 우수한 용매라고 볼 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 가변부피 투시 셀이 장착된 고압 평형 장치를 사용하여 PEGDME에 대한 CO₂의 용해도 데이터를 측정하였다. 온도가 일정하게 유지될 때 PEGDME에 녹는 CO₂의 용해도 (질량분율)는 압력이 증가함에 따라 거의 선형적으로 증가하였으며, 같은 압력에서 비교할 때 온도가 증가함에 따라 감소하였다. PEGDME의 분자량은 CO₂ 용해도에 크게 영향을 미쳤으며, 그 경향은 CO₂ 용해도를 표현하는 방법(질량분율, 몰랄농도, 몰분율)에 따라 서로 다르게 나타났다. 질량분율과 몰랄농도 기준으로 CO₂ 용해도를 비교하였을 때는 분자량이 더 작은 PEGDME가 더 높은 용해도를 주었으며, 반면에 몰분율 기준으로 CO₂ 용해도를 비교하였을 때에는 반대의 경향을 보여주었다. 물리흡수 방법으로 연소공정에서 발생되는 CO₂를 포집하거나 천연가스 sweetening 공정으로 CO₂를 제거할 때, PEGDME는 [bmim][Tf₂N] 이온성 액체보다 더 우수한 물리흡수 용매이며, 본 연구를 통해 얻은 CO₂ 용해도 데이터는 CO₂ 포집 및 천연가스 정제를 위한 흡수 공정의 개발을 위한 기초 자료로 활용될 수 있다.

감 사

본 연구는 한남대학교 2016학년도 교비학술연구비의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

1. M. Ramdin, T. W. de Loos, and T. J. H. Vlugt, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51**, 8149-8177(2012).
2. Karadas, F., Atilhan, M. and Aparicio, S., "Review on the Use of Ionic Liquids (ILs) as Alternative Fluids for CO₂ Capture and Natural Gas Sweetening," *Energy Fuels*, **24**, 5817-5828(2010).
3. Lee, J. H. and Shim, S.-B., "Analysis of the Gas Feed Distribution at the Gas Sweetening Absorber Using CFD," *Korean Chem. Eng. Res.*, **52**(3), 314-320(2014).
4. D'Alessandro, D. M., Smit, B. and Long, J. R., "Carbon Dioxide Capture: Prospects for New Materials," *Angew. Chem., Int. Ed.*, **49**, 6058-6082(2010).
5. Khakharia, P., Huizinga, A., Jurado Lopez, C., Sanchez, C., de Miguel Mercader, F., Vlugt, T. J. H. and Goetheer, E., "Acid Wash Scrubbing as a Countermeasure for Ammonia Emissions from a Postcombustion CO₂ Capture Plant," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**, 13195-13204(2014).
6. MacDowell, N., Florin, N., Buchard, A., Hallett, J., Galindo, A., Jackson, G., Adjiman, C. S., Williams, C., Shah, N. and Fennell, P., "An Overview of CO₂ Capture Technologies," *Energy Environ. Sci.*, **3**, 1645-1669(2010).
7. "UOP Selexol™ Technology for Acid Gas Removal," UOP 5241F-01 (2009) (<https://www.uop.com>).
8. Rayer, A. V., Henni, A. and Tontiwachwuthikul, P., "High Pressure

- Physical Solubility of Carbon Dioxide (CO₂) in Mixed Polyethylene Glycol Dimethyl Ethers (Genosorb 1753);” *Can. J. Chem. Eng.*, **90**, 576-583(2012).
9. Schmidt, K. A. G and Mather, A. E., “Solubility of Sulphur Dioxide in Mixed Polyethylene Glycol Dimethyl Ethers;” *Can. J. Chem. Eng.*, **79**(6), 946-960(2001).
 10. Li, J., Mundhwa, M. and Henni, A., “Volumetric Properties, Viscosities, Refractive Indices and Surface Tensions for Aqueous Genosorb 1753 Solutions;” *J. Chem. Eng. Data*, **52**, 955-958(2007).
 11. Lee, B.-C. and Nam, S.-G., “High-Pressure Solubility of Carbon Dioxide in Pyrrolidinium-Based Ionic Liquids: [bmpyr][dca] and [bmpyr][Tf₂N];” *Korean J. Chem. Eng.*, **32**(3), 521-533(2015).
 12. Nam, S.-G. and Lee, B.-C., “Solubility of Carbon Dioxide in Ammonium-Based Ionic Liquids: Butyltrimethylammonium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide and Methyltrioctylammonium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide;” *Korean J. Chem. Eng.*, **30**(2), 474-481(2013).
 13. Shin, E. K., Lee, B.-C. and Lim, J. S., “High-Pressure Solubilities of Carbon Dioxide in Ionic Liquids: 1-Alkyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide;” *J. Supercrit. Fluids*, **45**, 282-292(2008).
 14. Jung, Y.-H., Jung, J.-Y., Jin, Y.-R., Lee, B.-C. and Baek, I.-H., “Solubility of Carbon Dioxide in Imidazolium-Based Ionic Liquids with a Methanesulfonate Anion;” *J. Chem. Eng. Data*, **57**, 3321-3329(2012).
 15. Shin, E.-K. and Lee, B.-C., “High-Pressure Phase Behavior of Carbon Dioxide with Ionic Liquids: 1-Alkyl-3-methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate;” *J. Chem. Eng. Data*, **53**(12), 2728-2734(2008).
 16. Lee, B.-C., “Solubility of Hydrogen Sulfide and Methane in Ionic Liquids: 1-Ethyl-3-methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate and 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium Trifluoromethanesulfonate;” *Korean Chem. Eng. Res.*, **54**(2), 213-222(2016).
 17. Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, International Organization of Standardization (ISO), Geneva, Switzerland (1995).
 18. Lei, Z., Dai, C. and Chen, B., “Gas Solubility in Ionic Liquids;” *Chem. Rev.*, **114**, 1289-1326(2014).