

Water+DIPA, DIPA+MDEA, Water+DIPA+MDEA 계의 밀도와 과잉부피 측정 및 상관

김진호 · 나재석 · 신현용[†]

서울과학기술대학교 화공생명공학과
01811 서울시 노원구 공릉로 232
(2018년 12월 31일 접수, 2019년 3월 3일 수정본 접수, 2019년 3월 5일 채택)

Measurement and Correlation of density and excess volume for Water+DIPA, DIPA+MDEA and Water+DIPA+MDEA systems

Jinho Kim, Jaeseok Na and Hun Yong Shin[†]

Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Seoul National University of Science & Technology,
232, Gongneung-ro, Nowon-gu, Seoul, 01811, Korea

(Received 31 December 2018; Received in revised form 3 March 2019; accepted 5 March 2019)

요 약

화학공정에서 발생하는 이산화탄소의 제거를 위하여 대표적으로 화학적흡수법이 산업적으로 사용된다. 화학적흡수법에 의한 이산화탄소의 제거를 위한 신공정의 개발을 위하여 다양한 흡수제를 복합적으로 사용하는 신흡수제가 개발되고 있다. 하이브리드 형태의 신흡수제를 이용한 신공정설계에 흡수제 혼합물의 열역학적 데이터는 공정의 설비비용과 운전비용 절감에 필수적이다. 본 연구에서는 Diisopropanolamine (DIPA)와 N-Methyldiethanolamine (MDEA)을 혼합한 Water+DIPA, DIPA+MDEA 이성분계와 Water+DIPA+MDEA 삼성분계 혼합물의 밀도를 측정하였다. Anton Paar DMA 4500 M를 이용하여 303.15 K~333.15 K의 온도에서 혼합물의 전체 조성범위에 대한 밀도를 측정하였다. 측정된 혼합물의 밀도를 이용하여 과잉부피를 계산하였다. 측정된 과잉부피는 Redlich-Kister-Muggianu식으로 상관하여 이성분계에 대한 Redlich-Kister-Muggianu 매개변수를 얻었으며, 삼성분계에서는 한 개의 추가적인 매개변수를 이용하여 삼성분계의 과잉부피를 상관하였다. 측정된 모든 계의 전체 조성에서 과잉부피는 음의 값을 가졌으며 이는 모든 계에서 잘 혼합됨을 의미한다.

Abstract – For the removal of carbon dioxide from the chemical process, a chemical absorption method is typically used industrially. Development of new processes for the removal of carbon dioxide by the chemical absorption method has been developing new absorbents by using various absorbents. Thermodynamic data of the sorbent mixture in the new process design using hybrid absorbent is essential to reduce the equipment cost and operating costs of the process. In this study, densities of water+diisopropanolamine (DIPA), DIPA+MDEA(Methyldiethanolamine) binary systems and Water+DIPA+MDEA ternary system were measured over the full range of composition at temperatures from 303.15 K to 333.15 K by using an Anton Paar digital vibrating tube densimeter (DMA4500). The experimental excess volumes have been obtained from the experimental density results and have been fitted using the Redlich-Kister-Muggianu expression. The parameters obtained from the binary excess volume data were used for the correlation of ternary system with one additional ternary parameter for each isotherm. All investigated binary and ternary systems are completely miscible, because the values of excess volume are negative under the examined conditions.

Key words: Density, Excess Volume, Diisopropanolamine, N-Methyldiethanolamine

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: hyshin@seoultech.ac.kr

*이 논문은 서울과학기술대학교 김래현 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.

1. 서 론

이산화탄소는 지구온난화의 주원인이며 석유산업과 화력발전으로부터 대기 중으로 대량의 이산화탄소가 배출되는 현 상황에서 의무적으로 감축해야 할 대상이 되었다. 기존 산업의 규모를 유지하면서 배출량을 최소화하기 위해서는 CO₂ 포집 공정의 개발이 필수적이다[1,2]. 포집 공정으로는 연소 후 회수법, 연소 전 회수법, 순산소 연소법이 제시되고 있고 연소 후 회수법은 세부적인 방법으로 물리적 흡수, 화학적 흡수, 분리막 공정으로 구분할 수 있다[3,4]. 화학적 흡수법은 흡수제를 사용하여 상온, 상압 환경에서 CO₂를 흡수하고 고온, 저압환경에서 용매를 재생한다. 이 방법은 화력발전소에 적용하기 가장 용이한 방법 중 하나이다. 화학적 흡수법에 사용될 수 있는 대표적인 용매 중 하나로 산성가스에 높은 친화성을 가지는 알칸올아민이 있다[2-5]. 알칸올아민에 해당하는 대표적인 흡수제에는 Monoethanolamine (MEA), Diisopropanolamine (DIPA), Methyldiethanolamine (MDEA), 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP) 등이 있다[5]. DIPA와 MDEA는 Shell사의 ADIP 공정, Sulfinol 공정 등에 사용되어 이산화탄소와 황화수소 등의 산성가스를 제거하는데 사용된다[6]. 2차 아민인 DIPA는 이산화탄소에 대한 높은 흡수율을 가지며 부식성이 적고 안정적이다[7]. 3차 아민인 MDEA는 낮은 반응열과 재생에너지를 갖고 부식성이 적은 흡수제로 사용되고 있다[8]. 기존에는 MEA 등의 단일 흡수제만을 사용한 공정에서 흡수제의 열화 반응 및 부반응, 반응열 및 증기압의 상승, 부식 문제, 높은 재생 에너지 요구량으로 알려진 단점이 보고되었고 이로 인하여 공정비용이 상승하였다. 이를 극복하기 위한 방법으로 혼합 흡수제의 적용이 대안으로 제시되고 있다[7-9]. 혼합 흡수제를 공정에 적용하기 위해선 정확한 열역학적 물성 데이터가 필요하며, 혼합물의 밀도데이터는 공정설계의 기초자료로 활용될 수 있다[10,11]. 흡수제 수용액 및 흡수제 혼합물의 밀도 데이터 중 DIPA, MDEA 수용액의 밀도 데이터의 일부는 문헌에 보고 되고 있다[7,8,12-17]. 본 연구에서는 DIPA와 MDEA를 혼합한 Water+DIPA, DIPA+MDEA 이성분계, Water+DIPA+MDEA 삼성분계의 밀도와 과잉부피를 측정하였고 측정된 과잉부피를 Redlich-Kister-Muggianu 식으로 상관하였다[18].

2. 실험

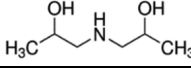
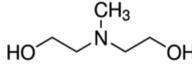
2-1. 시약

Diisopropanolamine (DIPA)은 Acros Organics사의 시약을 사용하였으며 순도는 99%이다. N-methyldiethanolamine (MDEA)는 Sigma Aldrich사의 시약을 사용하였으며 순도는 99%이며, 증류수는 Samchun chemical사의 시약을 사용하였으며 순도는 99.99%이다. 모든 시약은 추가적인 정제 없이 그대로 사용하였으며 실험 전 밀도측정을 하여 순도가 유지됨을 확인하였다. 사용한 시약의 분자구조와 물질량을 Table 1에 나타내었다.

2-2. 장치 및 실험과정

각 시료는 디지털 미량 저울(Ohaus PAG214)을 사용하여 목표하는 물분율에 해당하는 질량만큼의 순수 시료를 세척된 시약병에 직접 넣고 밀봉한 뒤 셰이커를 사용하여 200 RPM의 속도로 1시간동안 혼합하였고 육안으로 시료가 완전히 혼합되었음을 확인하였다.

Table 1. Summary of chemical

Abbreviation	Structure	Full name	Molar mass
Water	H ₂ O	Water	18.02
DIPA		Diisopropanolamine	133.19
MDEA		N-Methyldiethanolamine	119.16

실험에 사용한 디지털미량저울의 정확도는 $\pm 1.0 \times 10^{-4}$ g이며 이 실험에서 시료의 물분율의 측정 불확도는 0.0002 이하이다. 밀도는 1×10^{-5} g/cm³의 정확성을 가진 Anton Paar의 DMA 4500 밀도계를 사용하여 측정하였으며 실험의 정확도는 ± 0.056 kg·m⁻³ 이고 물과 공기로 밀도계를 보정하였다 혼합된 시약은 3 ml 실린지로 밀폐된 U자관에 주입하였고 303.15 K에서 333.15 K까지 10 K 간격으로 온도를 조절하여 시료가 평형상태에 도달하였을 때 밀도를 측정하였다. 측정 온도에 대한 정확도는 ± 0.01 K이다. 각 시료의 측정 후에는 물과 아세톤으로 U자관을 세척하였다.

3. 결과 및 고찰

Water(1)+DIPA(2)의 303.15 K에서 333.15 K까지의 밀도는 Fig. 1(a)와 Table 2에 나타내었으며 물의 조성 $x_1=0.83$ 까지 증가 후 감소하여 순수한 물의 밀도에 수렴하였다. 298.15 K, 313.15 K, 323.15 K, 333.15 K에서 Amr H. 등[7]의 밀도데이터와 비교하였을 때 잘 일치하였다. DIPA(1)+MDEA(2)의 303.15 K에서 333.15 K까지의 밀도는 Fig. 1(b)와 Table 3에 나타내었다. 밀도는 DIPA의 조성이 증가함에 따라 감소하였다. 실험된 모든 이성분계에서 온도가 증가할수록 밀도는 감소하였다.

Water(1)+(DIPA(2)+MDEA(3)=3:7)의 303.15 K에서 333.15 K까지의 밀도는 Fig. 1(c)와 Table 4에 나타내었다. 밀도는 물의 조성 $x_1=0.76$ 까지 증가 후 감소하여 순수한 물의 밀도에 수렴하였다. Water(1)+(DIPA(2)+MDEA(3)=5:5)의 303.15 K에서 333.15 K까지의 밀도는 Fig. 1(d)와 Table 5에 나타내었다. 밀도는 물의 조성 $x_1=0.76$ 까지 증가 후 감소하여 순수한 물의 밀도에 수렴하였다. Water(1)+(DIPA(2)+MDEA(3)=7:3)의 303.15 K에서 333.15 K까지의 밀도는 Fig. 1(e)와 Table 6에 나타내었다. 밀도는 물의 조성 $x_1=0.77$ 까지 증가 후 감소하여 순수한 물의 밀도에 수렴하였다. 실험된 모든 삼성분계에서 온도가 증가할수록 밀도는 감소하였다.

측정된 실험값으로 과잉부피 V^E 를 계산하였으며 이 때 V^E 는 식 (1)으로 계산하였다.

$$V^E = \sum_{i=1}^n \frac{x_i M_i}{\rho} - \sum_{i=1}^n \frac{x_i M_i}{\rho_i} \quad (1)$$

ρ 는 혼합물의 밀도, ρ_i 는 순수성분 i의 밀도, M_i 는 순수성분 i의 분자량이다.

Water(1)+DIPA(2) 이성분계의 303.15 K에서 333.15 K까지의 과잉부피는 Fig. 2(a)와 Table 2에 나타내었다. 과잉부피는 $x_1=0.6$ 근처에서 최저점을 가지며 온도가 증가할수록 과잉부피는 감소하였다. Water(1)+MDEA(2) 이성분계의 과잉부피는 Na J. S. 등[16]의 선행 연구의 밀도데이터를 이용하여 매개변수를 추산하였다.

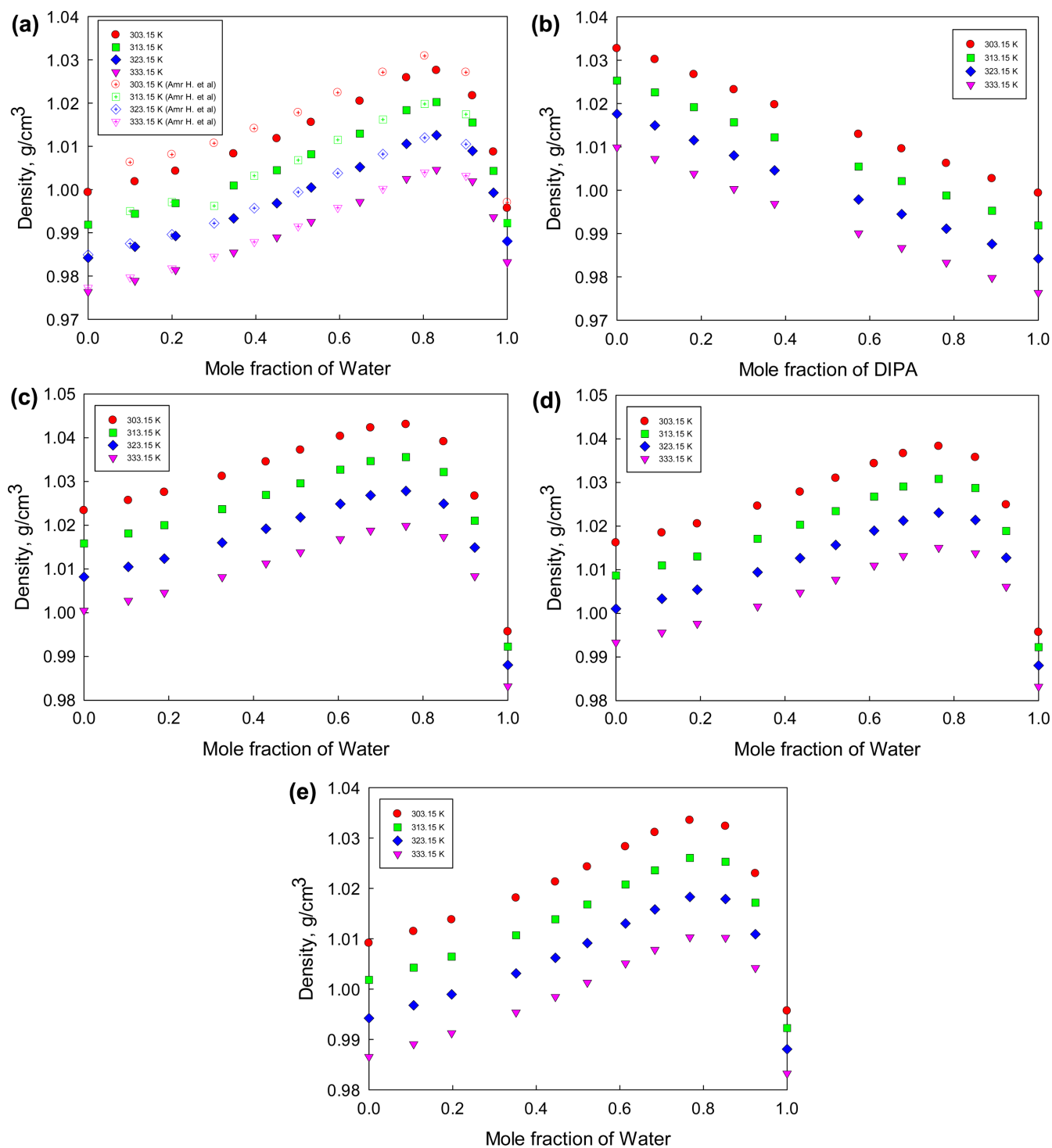


Fig. 1. (a) Densities of Water (1) + DIPA (2) system, (b) Densities of DIPA (1) + MDEA (2) system, (c) Densities of Water (1) + (DIPA (2) + MDEA (3) = 3:7 weight fraction) system, (d) Densities of Water (1) + (DIPA (2) + MDEA (3) = 5:5 weight fraction) system, (e) Densities of Water (1) + (DIPA (2) + MDEA (3) = 7:3 weight fraction) system.

DIPA(1)+MDEA(2) 이성분계의 303.15 K에서 333.15 K까지의 과잉부피는 Fig. 2(b)와 Table 3에 나타내었다. 과잉부피는 $x_1=0.1$ 근처에서 최저점을 가지며 온도가 증가할수록 과잉부피는 증가하였다. Water(1)+(DIPA(2)+MDEA(3)=3:7) 삼성분계의 303.15 K에서 333.15 K온도범위의 과잉부피는 Fig. 2(c)와 Table 4에 나타내었다. 과잉부피는 $x_1=0.68$ 에서 최저점을 가졌으며 온도가 증가할수록 과잉부피는 감소하였다. Water(1)+(DIPA(2)+MDEA(3)=5:5) 삼성분

계의 303.15 K에서 333.15 K온도범위의 과잉부피는 Fig. 2(d)와 Table 5에 나타내었다. 과잉부피는 $x_1=0.68$ 에서 최저점을 가지며 온도가 증가할수록 과잉부피는 감소하였다. Water(1)+(DIPA(2)+MDEA(3)=7:3) 삼성분계의 303.15 K에서 333.15 K의 온도범위에서의 과잉부피는 Fig. 2(e)와 Table 6에 나타내었다. 과잉부피는 $x_1=0.68$ 에서 최저점을 가지며 $x_1=0$ 부터 0.19까지는 온도가 증가할수록 증가하였고 $x_1=0.19$ 부터 1에서는 감소하였다. 모든 계에서 과

Table 2. Experimental Densities and Excess volumes of the Water (1) + DIPA (2) system

x_1	Density (g/cm ³)				Excess volume (cm ³ /mol)			
	303.15K,	313.15K,	323.15K,	333.15K,	303.15K,	313.15K,	323.15K,	333.15K,
0.0000	0.9994	0.9919	0.9842	0.9763	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.1117	1.0018	0.9944	0.9868	0.9789	-0.3032	-0.3043	-0.3093	-0.3108
0.2087	1.0043	0.9969	0.9893	0.9814	-0.5437	-0.5440	-0.5480	-0.5468
0.3473	1.0083	1.0009	0.9933	0.9890	-0.8420	-0.8417	-0.8382	-0.8331
0.4503	1.0118	1.0045	0.9969	0.9890	-1.0221	-1.0175	-1.0077	-0.9973
0.5323	1.0156	1.0082	1.0005	0.9926	-1.1728	-1.1576	-1.1407	-1.1255
0.6486	1.0205	1.0130	1.0052	0.9971	-1.2407	-1.2085	-1.1820	-1.1557
0.7592	1.0259	1.0184	1.0106	1.0025	-1.2179	-1.1771	-1.1415	-1.1101
0.8313	1.0276	1.0202	1.0126	1.0046	-1.0675	-1.0266	-0.9890	-0.9571
0.9172	1.0217	1.0155	1.0089	1.0019	-0.6457	-0.6212	-0.6017	-0.5859
0.9672	1.0087	1.0043	0.9993	0.9936	-0.2472	-0.2454	-0.2446	-0.2458
1.0000	0.9957	0.9923	0.9881	0.9832	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

Table 3. Experimental Densities and Excess volumes of the DIPA (1) + MDEA (2) system

x_1	Density (g/cm ³)				Excess volume (cm ³ /mol)			
	303.15K,	313.15K,	323.15K,	333.15K,	303.15K,	313.15K,	323.15K,	333.15K,
0.0000	1.0327	1.0253	1.0176	1.0099	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.0900	1.0302	1.0226	1.0150	1.0073	-0.1008	-0.0826	-0.0919	-0.0942
0.1823	1.0267	1.0192	1.0115	1.0038	-0.0971	-0.0831	-0.0924	-0.0956
0.2774	1.0232	1.0157	1.0080	1.0003	-0.0890	-0.0768	-0.0847	-0.0912
0.3740	1.0197	1.0122	1.0046	0.9969	-0.0786	-0.0683	-0.0772	-0.0857
0.5735	1.0129	1.0055	0.9978	0.9901	-0.0642	-0.0628	-0.0701	-0.0778
0.6758	1.0096	1.0021	0.9945	0.9867	-0.0533	-0.0552	-0.0609	-0.0667
0.7818	1.0062	0.9988	0.9911	0.9833	-0.0464	-0.0518	-0.0573	-0.0610
0.8902	1.0027	0.9953	0.9876	0.9798	-0.0162	-0.0222	-0.0229	-0.0309
1.0000	0.9994	0.9919	0.9842	0.9763	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

Table 4. Experimental Densities and Excess volumes of Water (1) + (DIPA (2) + MDEA (3) = 3:7 weight fraction) system

x_1	x_2	Density (g/cm ³)				Excess volume (cm ³ /mol)			
		303.15K,	313.15K,	323.15K,	333.15K,	303.15K,	313.15K,	323.15K,	333.15K,
0.0000	0.2772	1.0158	1.0082	1.0005	1.0234	-0.0985	-0.0844	-0.0897	-0.0975
0.1048	0.2481	1.0181	1.0105	1.0028	1.0257	-0.3849	-0.3689	-0.3714	-0.3750
0.1896	0.2246	1.0200	1.0124	1.0046	1.0276	-0.5825	-0.5644	-0.5631	-0.5607
0.3261	0.1868	1.0237	1.0160	1.0082	1.0312	-0.8839	-0.8637	-0.8553	-0.8448
0.4296	0.1581	1.0269	1.0192	1.0113	1.0345	-1.0864	-1.0583	-1.0417	-1.0239
0.5107	0.1356	1.0296	1.0218	1.0139	1.0372	-1.2018	-1.1696	-1.1467	-1.1238
0.6048	0.1095	1.0327	1.0249	1.0169	1.0403	-1.2825	-1.2454	-1.2164	-1.1873
0.6761	0.0898	1.0347	1.0268	1.0188	1.0423	-1.2847	-1.2439	-1.2114	-1.1793
0.7597	0.0666	1.0356	1.0278	1.0199	1.0431	-1.1929	-1.1520	-1.1170	-1.0853
0.8487	0.0419	1.0322	1.0249	1.0174	1.0391	-0.9318	-0.8984	-0.8711	-0.8454
0.9220	0.0216	1.0210	1.0149	1.0084	1.0267	-0.5415	-0.5267	-0.5146	-0.5035
1.0000	0.0000	0.9957	0.9923	0.9881	0.9832	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

Table 5. Experimental Densities and Excess volumes of Water (1) + (DIPA (2) + MDEA (3) = 5:5 weight fraction) system

x_1	x_2	Density (g/cm ³)				Excess volume (cm ³ /mol)			
		303.15K,	313.15K,	323.15K,	333.15K,	303.15K,	313.15K,	323.15K,	333.15K,
0.0000	0.4722	1.0162	1.0087	1.0011	0.9933	-0.0384	-0.0254	-0.0325	-0.0413
0.1089	0.4208	1.0185	1.0110	1.0034	0.9956	-0.3241	-0.3121	-0.3170	-0.3223
0.1925	0.3813	1.0205	1.0131	1.0054	0.9977	-0.5418	-0.5266	-0.5289	-0.5291
0.3353	0.3139	1.0246	1.0171	1.0094	1.0016	-0.8712	-0.8509	-0.8444	-0.8368
0.4357	0.2664	1.0278	1.0203	1.0126	1.0048	-1.0591	-1.0339	-1.0226	-1.0094
0.5202	0.2266	1.0310	1.0234	1.0157	1.0077	-1.1932	-1.1622	-1.1418	-1.1209
0.6110	0.1837	1.0343	1.0268	1.0190	1.0110	-1.2734	-1.2362	-1.2094	-1.1824
0.6801	0.1511	1.0367	1.0291	1.0212	1.0132	-1.2809	-1.2398	-1.2078	-1.1759
0.7638	0.1115	1.0383	1.0308	1.0231	1.0151	-1.1990	-1.1565	-1.1223	-1.0889
0.8505	0.0706	1.0357	1.0287	1.0214	1.0138	-0.9503	-0.9146	-0.8854	-0.8583
0.9235	0.0361	1.0249	1.0189	1.0127	1.0061	-0.5595	-0.5360	-0.5235	-0.5113
1.0000	0.0000	0.9957	0.9923	0.9881	0.9832	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

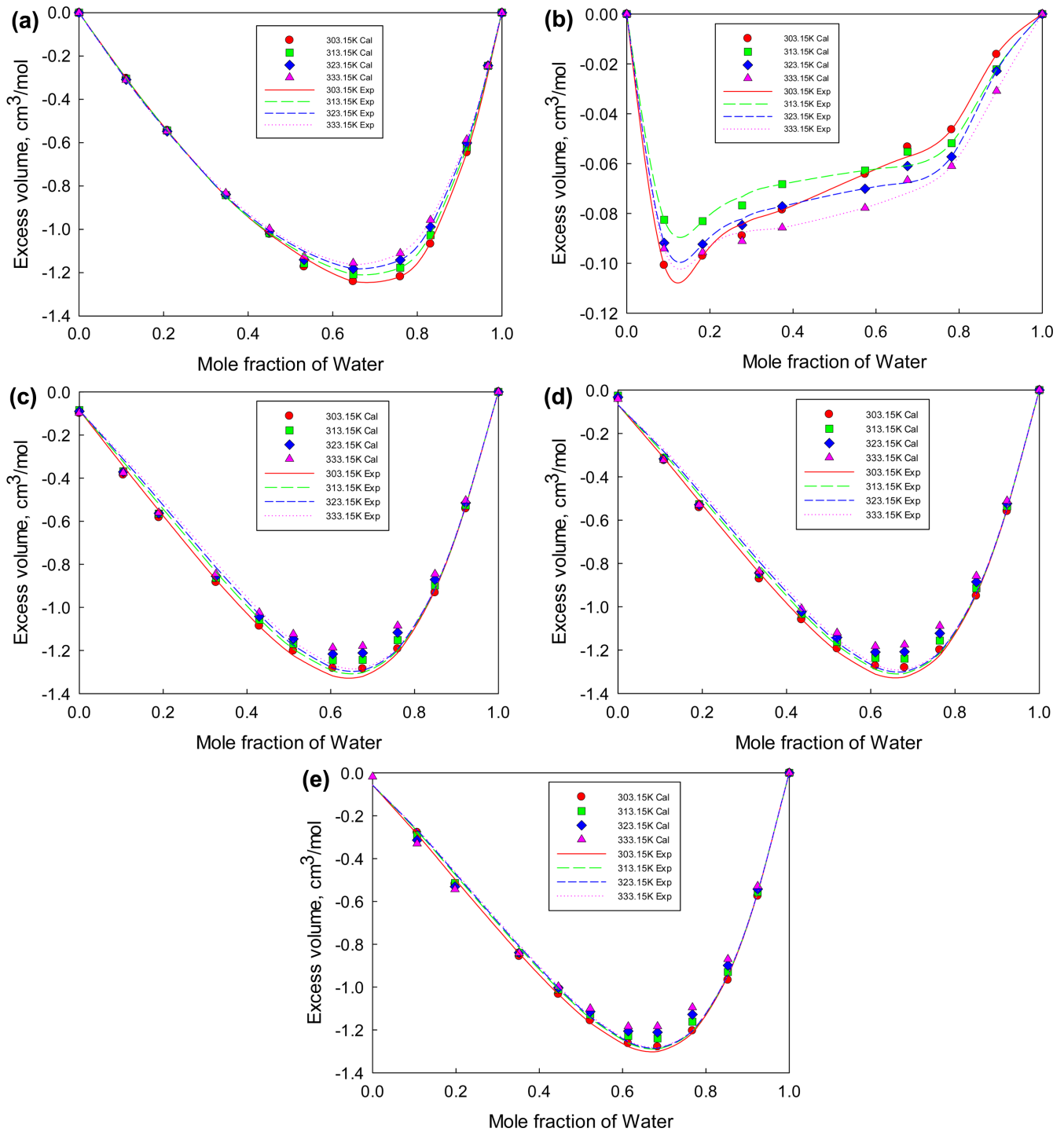


Fig. 2. (a) Excess volumes of Water (1) + DIPA (2) system, (b) Excess volumes of DIPA (1) + MDEA (2) system, (c) Excess volumes of Water (1) + (DIPA (2) + MDEA (3) = 3:7 weight fraction) system, (d) Excess volumes of Water (1) + (DIPA (2) + MDEA (3) = 5:5 weight fraction) system, (e) Excess volumes of Water (1) + (DIPA (2) + MDEA (3) = 7:3 weight fraction) system.

잉부피는 음의 값을 가지며 조성의 변화에 따른 포물선 형태로 나타났다. 이는 모든 계의 성분들끼리 잘 섞임을 보여준다. 모든 삼성분계에서 $x_1=0$ 일 때 과잉부피가 0이 아닌 것은 삼성분계 실험에서 $x_1=0$ 일 때의 실험 조건에서 측정된 시료는 순수 성분이 아닌 이성분 혼합물이므로 각 조성에 해당하는 이성분 혼합물의 과잉부피가 측정된 것이다. 혼합물의 이성분계와 삼성분계의 과잉부피는 Redlich-Kister-Muggianu[18] 식을 이용하여 상관하였다. 이성분계의 경우 식 (2)으로 상관하였다.

$$V^E = x_1x_2[A_0 + A_1(x_1 - x_2) + A_2(x_1 - x_2)^2 + A_3(x_1 - x_2)^3 + A_4(x_1 - x_2)^4 + A_5(x_1 - x_2)^5] \quad (2)$$

삼성분계의 경우 식 (3)으로 상관하였다

$$V^E = x_1x_2[A_0 + A_1(x_1 - x_2) + A_2(x_1 - x_2)^2 + A_3(x_1 - x_2)^3 + A_4(x_1 - x_2)^4 + A_5(x_1 - x_2)^5]$$

Table 6. Experimental Densities and Excess volumes of Water (1) + (DIPA (2) + MDEA (3) = 7:3 weight fraction) system

x ₁	x ₂	Density (g/cm ³)				Excess volume (cm ³ /mol)			
		303.15K,	313.15K,	323.15K,	333.15K,	303.15K,	313.15K,	323.15K,	333.15K,
0.0000	0.6761	1.0091	1.0018	0.9942	0.9865	0.0194	0.0120	0.0000	-0.0179
0.1068	0.6039	1.0115	1.0043	0.9968	0.9891	-0.2774	-0.2900	-0.3138	-0.3302
0.1977	0.5425	1.0138	1.0064	0.9989	0.9913	-0.5185	-0.5139	-0.5308	-0.5440
0.3516	0.4384	1.0181	1.0107	1.0031	0.9954	-0.8566	-0.8403	-0.8396	-0.8410
0.4460	0.3746	1.0213	1.0139	1.0062	0.9985	-1.0333	-1.0116	-1.0031	-0.9977
0.5224	0.3229	1.0243	1.0168	1.0092	1.0013	-1.1565	-1.1281	-1.1145	-1.0998
0.6136	0.2613	1.0283	1.0208	1.0131	1.0051	-1.2629	-1.2283	-1.2056	-1.1841
0.6840	0.2136	1.0311	1.0236	1.0158	1.0078	-1.2787	-1.2399	-1.2109	-1.1832
0.7676	0.1571	1.0335	1.0261	1.0183	1.0103	-1.2038	-1.1614	-1.1276	-1.0950
0.8529	0.0995	1.0324	1.0253	1.0179	1.0102	-0.9670	-0.9296	-0.8987	-0.8700
0.9244	0.0511	1.0230	1.0172	1.0109	1.0042	-0.5750	-0.5567	-0.5424	-0.5287
1.0000	0.0000	0.9957	0.9923	0.9881	0.9832	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

Table 7. Redlich-Kister-Muggianu Model Parameters for binary systems

	Temp. (K)	A ₀	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	*SD
Water(1) + DIPA(2)	303.15	-4.3653	-2.6222	-2.7592	-2.6384	1.0699	2.4317	0.0218
	313.15	-4.3236	-2.3558	-2.4450	-2.8693	0.8388	2.6423	0.0196
	323.15	-4.2716	-2.2185	-2.2571	-2.5289	0.6749	2.2523	0.0178
	333.15	-4.2314	-2.2135	-1.9774	-1.7775	0.3959	1.4282	0.0154
Water(1) + MDEA(3)*	303.15	-4.7102	-2.3386	-1.3408	-0.7148	0.1122	2.4157	0.0020
	313.15	-4.5657	-2.2441	-1.2351	-0.6989	0.0867	2.1903	0.0020
	323.15	-4.4607	-2.1189	-1.1473	-0.6935	-0.0408	2.1027	0.0034
	333.15	-4.3565	-2.0043	-1.1000	-0.6544	-0.1094	1.9783	0.0070
DIPA(2) + MDEA(3)	303.15	-0.2810	0.1660	-0.2159	-0.2785	-0.5415	1.5562	0.0030
	313.15	-0.2578	0.0547	-0.2995	-0.0774	-0.3035	1.1052	0.0033
	323.15	-0.2897	0.0746	-0.3328	-0.1536	-0.3043	1.3332	0.0036
	333.15	-0.3276	0.1017	-0.2035	-0.2114	-0.5591	1.2572	0.0031

*: ref[16] Na et al.

$$\begin{aligned}
& +x_2x_3[B_0+B_1(x_2-x_3)+B_2(x_2-x_3)^2+B_3(x_2-3)^3+B_4(x_2-x_3)^4 \\
& +B_5(x_2-x_3)^5 \\
& +x_1x_3[C_0+C_1(x_1-x_3)+C_2(x_1-x_3)^2+C_3(x_1-3)^3+C_4(x_1-x_3)^4 \\
& +C_5(x_1-x_3)^5]+x_1x_2f_{123}
\end{aligned} \quad (3)$$

변수 A, B, C는 이성분계의 과잉부피 데이터를 이용하여 최적화한 값을 삼성분에 그대로 사용하였으며 Table 7에 나타내었다. 변수 A는 성분 1과 성분 2의 혼합물 이성분계에서 얻어지는 변수이고, 변수 B는 성분 2와 성분 3 혼합물 이성분계에서 얻어지는 변수이며, 변수 C는 성분 1과 성분 3 혼합물의 이성분계에서 얻어진 변수이다. 삼성분계에서는 한 개의 추가적인 매개변수 f_{123} 을 추산하여 Table 8에 나타내었고 계산 결과를 Fig. 2(a-e)에 나타내었다.

과잉부피 계산의 표준편차 S_d 는 식 (4)로 구하였다.

$$S_d = \left[\frac{\sum_i (V_{calc}^E - V_{exp}^E)_i^2}{(N-n)} \right]^{1/2} \quad (4)$$

N은 같은 온도조건에서의 실험값의 수이며 n은 Redlich-Kister-Muggianu 식에서 사용한 변수의 수이다. 실험데이터의 최적화로부터 얻은 매개변수와 표준편차는 Table 7과 8에 나타내었다.

과잉부피의 변화는 쌍극자-쌍극자 힘, 분산력, 수소결합을 포함하는 분자간 상호작용과 분자의 크기, 구조, 입체장애 등 분자의 기

Table 8. Redlich-Kister-Muggianu Model Parameters for ternary system

	Temp (K)	f_{123}	*SD
Water + (DIPA + MDEA) =3:7 wt. fraction)	303.15	4.9054	0.0244
	313.15	6.1314	0.0356
	323.15	6.8382	0.0510
	333.15	7.5629	0.0661
Water + (DIPA + MDEA) =5:5 wt. fraction)	303.15	5.3216	0.0251
	313.15	6.2602	0.0403
	323.15	6.7308	0.0554
	333.15	7.2272	0.0708
Water + (DIPA + MDEA) =7:3 wt. fraction)	303.15	6.0741	0.0274
	313.15	6.8875	0.0350
	323.15	7.1234	0.0500
	333.15	7.3691	0.0660

*SD=Standard Deviation

하학적 특성이 작용한다. 모든 계에서 과잉부피가 음의 값을 나타내는데 같은 조건의 이상용액에 비해 부피가 작다는 것을 의미한다. 이는 다른 종류의 분자간 상호작용이 강하여 각 성분간 혼합이 이루어지면 부피가 감소하게 되는 것이다. 예상할 수 있는 요인으로 는 물, MDEA, AMP 모두 -OH기를 가지고 있어 -OH기와 -OH기 또는 -OH기와 -NH기 간에 수소결합을 형성할 수 있고 이는 강한 분자간 상호작용으로서 과잉부피가 음의 값을 갖는 주요 요인이 된다[19]. 기존 연구 Maham Y. 등[14]와 Muhammad A. 등[15]을 비

교하였을 때 본 연구의 아민들은 모두 한 개 혹은 그 이상의 -OH기를 가지고 있어 분자간의 강한 상호작용이 형성되고 이로 인해 큰 과잉부피 값을 나타낸다. 또한 흡수제 분자 물이 포함된 계에서 과잉부피의 최저점은 물의 조성이 높은 영역에서 형성되는데 이는 물분자의 3차원 격자구조에 용질 분자의 격자 간 조절과 크기 차이도 중요하게 수용되는 것에 기인한 것으로 판단된다[19]. 한편 흡수제-흡수제 계의 과잉부피는 물-흡수제 계 또는 물-흡수제-흡수제 계보다 낮는데 흡수제 분자는 물분자보다 크므로 격자를 형성하지 않고 분산력 등에 의한 척력이 작용하여 물이 존재하는 계보다 혼합이 상대적으로 약하게 혼합되고 과잉부피 또한 작은 값을 갖게 되는 것으로 보인다[19].

4. 결 론

Water+DIPA, DIPA+MDEA 이성분계에 대한 밀도와, 흡수제 혼합물 (DIPA+MDEA)의 질량비를 일정하게 둔 3가지 조건(3:7, 5:5, 7:3)에서 Water+DIPA+MDEA 삼성분계의 밀도를 전체 조성범위, 303.15 K에서 333.15 K까지의 온도범위에서 측정하였다. 모든 계에서 과잉부피가 음의 값을 가지며 이로부터 각 혼합물이 잘 혼합되는 것을 확인할 수 있다. Redlich-Kister-Muggianu 식을 이용하여 이성분계와 삼성분계의 과잉부피를 상관하였고 실험데이터와 상관결과가 잘 일치하는 것을 확인하였다. 삼성분계의 과잉부피는 이성분계로부터 얻은 상관관계 모델의 매개변수를 그대로 이용하였으며 각 등온조건에 삼성분계의 추가적인 매개변수로 사용하였다. 측정된 밀도는 연소 후 포집 공정의 모사에 필요한 활동도 계수 모델 계산에 사용될 수 있다.

감 사

이 논문은 한국에너지기술평가원과 산업통상자원부의 지원으로 수행된 과제(No. 20152020201130)의 연구결과입니다.

사용기호

A_p, B_p, C_i	: parameters of Redlich-Kister-Muggianu equation
f_{123}	: additional parameter of Redlich-Kister-Muggianu equation for ternary system
M_i	: molecular weight of components [i]
n	: numbers of parameters
N	: numbers of experimental data
V^E	: excess volume
S_d	: standard deviation
x_i	: mole fraction of components [i]
ρ	: density of mixture
ρ_i	: density of pure components [i]

References

1. UNFCCC, Paris decision, FCCC/CP/2015/L.9/Rev.1(2015).
2. Min, B. M., "Status of CO₂ Capturing Technologies in Post Combustion," *KIC News*, **12**(1), (2009).
3. Wall, T. F., "Combustion Processes for Carbon Capture," *Proc.*

- Combust. Inst.*, **31**, 31-47(2007).
4. Singh, B., Strømman, A. H. and Hertwich, E. G., "Comparative Life Cycle Environmental Assessment of CCS Technologies," *Int. J. Greenhouse Gas Control*, **5**(4), 911-921(2011).
5. Kohl, A. L. and Nielsen, R. B., *Gas Purification*, 5th ed, Gulf Publishing, Houston, TX(1997).
6. Isaacs, E. E., Otto, F. D. and Mather, A. E., "The Solubility of Mixtures of Carbon Dioxide and Hydrogen Sulphide in An Aqueous DIPA Solution," *Can. J. Chem. Eng.*, **55**, 210-212(1977).
7. Amr, H., Jonathan, J. H., Paitoon T. and Amit, C., "Volumetric Properties and Viscosities for Aqueous Diisopropanolamine Solutions from 25 °C to 70 °C," *J. Chem. Eng.*, **48**, 1062-1067(2003).
8. Pouryousefi, F. and Idem, R. O., "New Analytical Technique for Carbon Dioxide Absorption Solvents," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 1268-1276(2008).
9. Wang, X., Chem, J. and Wang, X., "Densities and Excess Molar Volumes of the Binary System N-methyldiethanolamine + (2-aminoethyl)ethanolamine and its Ternary Aqueous Mixtures from 283.15 to 363.15 K," *Phy. And Chem. Liq.*, **54**, 499-506(2016).
10. Austgen, D. M., Rochelle, G. T., Peng, X. and Chen, C.-C., "Model of Vapor-liquid Equilibria for Aqueous Acid Gas-alkanolamine Systems Using the Electrolyte-NRTL Equation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**(7), 1060-1073(1989).
11. Chen, C.-C. and Song, Y., "Generalized Electrolyte-NRTL Model for Mixed-solvent Electrolyte Systems," *AIChE J.*, **50**, 1928-1941(2004).
12. Chowdhury, F. I., Akhtar, S. and Saleh, M. A., "Densities and Excess Molar Volumes of Aqueous Solutions of Some Diethanolamines," *Phy. Chem. Liq.*, **47**, 638-652(2009).
13. Spasojevic, V. D., Serbanovic, S. P., Djordjevic, B. D. and Kijevcanin, M. L., "Densities, Viscosities, and Refractive Indices of Aqueous Alkanolamine Solutions as Potential Carbon Dioxide Removal Reagents," *J. Chem. Eng.*, **58**, 84-92(2013).
14. Maham, Y., Mather, A. E. and Hepler, L. G., "Excess Molar Enthalpies of (Water+Alkanolamine) Systems and Some Thermodynamic Calculations," *J. Chem. Eng.*, **42**, 988-992(1997).
15. Muhammad, A., Mutalib, M. I. A., Murugesan, T. and Shafeeq, A., "Density and Excess Properties of Aqueous N-Methyldiethanolamine Solutions from (298.15 to 338.15) K," *J. Chem. Eng.*, **53**, 2217-2221(2008).
16. Na, J. S., Min, B. M., Park, Y. C., Moon, J. H., Chun, D. H., Lee, J. S. and Shin, H. Y., "Measurement and Correlation of Densities and Excess Volumes for Water+N-Methyldiethanolamine (MDEA), Water+2-Amino-2-Methyl-1-Propanol (AMP), MDEA+AMP and Water+MDEA+AMP Systems," *Korean Chem. Eng. Res.*, **56**(2), 204-211(2018).
17. Na, J. S., Min, B. M., Park, Y. C., Lee, J. S. and Shin, H. Y., "Densities and Excess Volumes of Aqueous Monoethanolamine and Diisopropanolamine Systems at Atmospheric Pressure from 303.15 K to 333.15 K," *Korean J. Chem. Eng.*, **34**(10), 2725-2730(2017).
18. Redlich, O. and Kister, A. T., "Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and the Classification of Solutions," *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 345-348(1948).
19. Chowdhury, F. I., Khan, M. A. R., Saleh, M. A. and Akhtar, S., "Volumetric Properties of Some Water+monoalkanolamine Systems Between 303.15 and 323.15 K," *J. Mol. Liq.*, **182**, 7-13(2013).