

## 디메틸에테르, 프로판, *n*-부탄 혼합 액화가스에서 황화합물의 분배계수 특성

김영구\* · 김용두†

한국가스안전공사 가스안전연구개발원

†한국표준과학연구원

(2005. 3. 29 접수)

## The Partition Coefficient Properties of Sulfur Compounds in Liquefied Dimethyl Ether, Propane and *n*-butane Mixed Gas

Young-Gu Kim\* and Yong-Doo Kim†

*Institute of Gas Safety Technology, Korea Gas Safety Corporation, Gyonggi-Do 429-010, Korea*

*†Korea Research Institute of Standard and Science, Daejeon 305-600, Korea*

(Received March 29, 2005)

**요 약.** 프로판, 디메틸에테르, *n*-부탄 혼합 액화 가스에서 악취성 황화합물인 에탄티올, 황화이메틸, 2-메틸 프로판-2-티올 및 황화메틸에틸의 분배계수(PC)를 연구하였다. 황화합물의 분배계수는 다변량회귀분석으로 분석하였다. 분배계수에 영향을 주는 설명인자는 액화혼합가스 중의 디메틸에테르(DME) 조성(Mol%), 혼합가스의 증기압(Vap), 각 황화합물의 쌍극자모멘트(D) 및 황화합물의 끓는점(bp(K)) 등이었다. SPSS(Statistical Package for Social Science)를 사용하여 황화합물의 분배계수 예측식을 다음과 같이 얻을 수 있었다.  $PC = -6.66 \times 10^{-4} \text{ Mol\%} - 0.223 \text{ Vap} - 0.137 \text{ D} - 5.91 \times 10^{-3} \text{ bp (K)} + 2.491$  (N=28,  $R_{adj}^2 = 0.773$ , F=19.50). 설명인자 중에 황화합물의 끓는점, 혼합가스의 증기압이 분배계수에 주로 영향을 주었다. 각 설명인자가 증가함에 따라 분배계수는 감소하는 경향을 보여준다. 액화석유가스에서 황화합물의 분배계수는 액화석유가스의 증기압과 선형적 종속 관계를 가지나, 디메틸에테르가 함유된 액화가스에서 황화합물의 분배계수는 액화가스의 증기압 및 액화가스 중의 디메틸에테르 함량과 선형적 종속관계를 가진다.

**주제어:** 디메틸에테르, 액화석유가스, 분배계수, 황화합물

**ABSTRACT.** The partition coefficients of odorizing sulfur compounds such as ethanethiol, dimethyl sulfide, 2-methyl propane-2-thiol and methyl ethyl sulfide in liquid propane, dimethyl ether and *n*-butane mixture, were studied. The partition coefficients of the sulfur compounds are determined by the multiple linear regression by using SPSS(Statistical Package for Social Science). The descriptors effecting on the partition coefficients (PC) are the compositions (Mol%) of dimethyl ether in liquefied mixed gas, vapor pressure (Vap) of liquid mixed gas, dipole moment (D) of the sulfur compounds, and the boiling point (bp(K)) of the sulfur compounds. Predicted equation of partition coefficient for sulfur compounds using SPSS program is as follows:  $PC = -6.66 \times 10^{-4} \text{ Mol\%} - 0.223 \text{ Vap} - 0.137 \text{ D} - 5.91 \cdot 10^{-3} \text{ bp (K)} + 2.491$  (N=28,  $R_{adj}^2 = 0.773$ , F=19.50). The important descriptors are the boiling point of sulfur compounds, and the vapor pressure of the liquid mixed gas. The partition coefficients have decreasing propensity as the individual descriptors increase. The partition coefficients of sulfur compounds in liquefied petroleum gas are linearly dependent on the vapor pressures of liquid gas, while those in liquid gas containing dimethyl ether are linearly dependent on the vapor pressures and the contents of dimethyl ether in liquefied gas.

**Keywords:** Dimethyl Ether, Liquefied Petroleum Gas, Partition Coefficient, Sulfur Compound

## 서 론

20세기 후반에 개발도상국들의 급격한 산업화로 전 세계적 에너지소비는 급격히 증가하였고 그 중에 석유는 높은 열량, 운반 및 저장의 용이성에 의하여 21세기인 현재에도 대표적인 에너지로 사용되고 있다. 그러나 석유는 중등을 포함한 일부국가에 편재하여 매장되어 있어 자원이 부족한 우리나라의 경우, 석유 에너지 자원수급이 원활하지 못할 수 있으며 또한, 온실가스, SOx, NOx 등의 환경오염이 대두되어 이러한 복합적인 난제를 해결하기 위한 대체에너지원의 개발이 시급한 실정이다. 국내외적으로 연구 개발되고 있는 대체에너지 종류에 수소, 가스하이드라이드, 액화디메틸에테르 등이 있다.<sup>1</sup> 이러한 대체에너지 중에 디메틸에테르(dimethyl ether, DME)는 액화석유가스(liquefied petroleum gas, LPG)와 유사하게 낮은 압력에서 쉽게 액화되는 특성을 가지고 있으며 LPG와 혼화성이 높아 유망한 수송용 연료로 평가되고 있다. 액화천연가스(LNG)로 사용하기에 경제성이 낮아 개발이 안 되고 있는 중소규모 천연가스전에서 이산화탄소와 메탄가스를 원료로 개질 반응하여 높은 수율의 DME를 제조하여 낮은 압력으로 액화하여 저장 수송하면 DME가격을 LPG보다 낮출 수 있기 때문에 경제성도 높은 것으로 평가된다.<sup>2</sup> 또한 DME는 LPG에 비해 세탄가가 높아 경유를 대체할 수 있으며 DME를 트럭용 연료로 사용하면 환경오염이 심한 도심지역 대기 오염을 현격하게 감소시킬 수 있다.<sup>3</sup> DME는 누출되더라도 오존 등의 유해물질을 발생시키지 않고 잔류시간이 짧아 대기 오염에 영향을 거의 미치지 않는 것으로 보고되어 있다.<sup>4</sup> 그러나 가연성가스로서 누출시 폭발의 위험성이 높은 DME누출 시 가스 냄새를 쉽게 인지하게 하는 악취성 경고 물질을 첨가하는 것이 필요하다.

현재 국내에서 액화석유가스에 미량 첨가되고 있는 에탄티올, 2-메틸-2-프로판티올, 황화이메틸, 황화메틸 에틸은 낮은 끓는점, 화학적으로 높은 안정성, 무독성, 금속에 적은 흡착 특성을 지니며 액체상태의 프로판 n-부탄에서 화학적으로 안정하고 상온에서 증기압이 높아 좋은 경고성 물질로 사용되고 있다.<sup>5,6</sup>(Table 1)

액화석유가스에 미량 첨가하고 있는 물질이 좋은 경고성 물질인지를 판단하기 위하여 악취성 경고 농도를 측정하는 것은 중요하다. 악취성 경고 농도는 정

Table 1. Detection threshold and LEL of compounds

Compounds	Detection threshold	Lower explosion limit(LEL)
propane	0.270%	2.10%
n-butane	0.020%	1.86%
dimethyl ether	0.33 ppm	3.40%
ethanethiol	0.30 ppb	-
ethyl methyl sulfide	2.5 ppb	-
2-methyl propane-2-thiol	0.10 ppb	-

상적인 사람의 비강에서 냄새를 느낄 수 있는 물질의 최소농도로 정의되는 최소인지농도의 약 10배 값으로 알려져 있다.<sup>5</sup> 경고성 물질의 최소인지농도가 작더라도 상온에서 증기압이 작으면 액화가스에 첨가하여 사용할 수 없다. 액화가스에서 악취성 물질이 사용가능 여부를 판단하기 위하여 밀폐된 압력용기내의 액화가스 중의 악취성물질의 농도와 기체상태 중의 악취성 물질의 농도 비율을 구하여야 한다. 이러한 비율을 분배계수(partition coefficient, PC)라 한다.

$$\text{황화합물의 분배계수} = \frac{\text{기체상의 황화합물 농도}}{\text{액체상의 황화합물 농도}} \quad (1)$$

일반적으로 액화가스의 온도가 증가하거나 황화합물 증기압이 높아지면 황화합물 분배계수도 증가하는 특성을 지니고 있으며, 프로판 n-부탄으로 조성된 액화석유가스에서 황화합물 분배계수는 알려져 있다.<sup>5</sup> DME가 혼합된 LPG를 자동차용, 가정용으로 사용될 것을 대비하기 위해서는 DME가 혼합된 액화가스에서 황화합물 분배계수에 관한 세부적인 연구가 필요하다. 그리하여 본 실험을 통하여 가스의 취기에 영향을 미칠 수 있는 각 설명인자를 찾고 황화합물 분배계수와 각 설명인자 사이의 상호관계를 연구하였다.

### 설명인자의 결정

단백질 3차구조와 기질과의 상호작용을 연구하는 QSAR(quantitative structure activity relationship)<sup>8,12</sup>와 유사하게 황화합물의 분배계수에 영향을 미칠 수 있는 요소(설명인자)를 찾고 분배계수를 예측할 수 있는 이론식을 얻는 것은, 새로운 황화합물의 분배계수와 최소인지농도 예측에 매우 유용하다. 황화합물의 분배계수에 영향을 줄 수 있는 요소에 분자량과 분자 연결지수의 공간적인 설명인자 및 관성능률, 반델바알스(Van der Waals) 부피, 표면적, 표면계수, 탄소원

Table 2. Physical meaning for descriptors

Descriptors	Physical meaning
Mol%	mol % of dimethyl ether in liquid mixed gas
Vap	Vapor pressure of liquid mixed gas (unit : Mpa)
D	Molecular dipole moment of sulfur compounds
bp(K)	Boiling point of sulfur compound (unit : absolute temperature)

자수 등의 기하학적인 설명인자들과 전하량, 분자쌍극자모멘트 등으로 표현되는 전기적 설명인자, 그리고 기타 물리화학적 성질 등이 있다. 각 설명인자가 분배계수에 어떤 영향을 주는지를 알기 위하여 여러 혼합가스에서 다양한 황화합물의 분배계수가 실험적으로 측정되어야 한다. 황화합물의 분배계수에 영향을 미칠 수 있는 설명인자는 Table 2에 보여준 바와 같이 액체혼합가스중의 디메틸에테르의 몰 %(Mol%),

액체혼합가스의 증기압(Vap), 황화합물의 분자쌍극자모멘트(D) 및 황화합물의 끓는점(bp(K))이었다.

각각 설명인자 값은 본 연구에서 얻은 실험치 또는 CRC 핸드북 등에서 구하였고 각 설명인자를 다변량 선형회귀분석에 사용하기 위하여 각 설명인자 사이에 선형독립성을 측정하였다. 그리고 SPSS 통계프로그램을 사용하여 각 설명인자 사이의 상관분석을 수행하였다.

Table 3. Partition coefficient and descriptors

PC	Mol%	Vap	D	bp (K)	remark
0.194	0.00	0.97	1.60	308.15	
0.206	60.11	0.83	1.60	308.15	
0.232	98.84	0.60	1.60	308.15	
0.406	20.53	0.58	1.60	308.15	ethanethiol
0.264	0.00	0.55	1.60	308.15	
0.198	69.34	0.50	1.60	308.15	
0.499	0.00	0.25	1.60	308.15	
0.192	0.00	0.97	1.55	310.65	
0.208	60.11	0.83	1.55	310.65	
0.271	98.84	0.60	1.55	310.65	
0.415	20.53	0.58	1.55	310.65	di-methyl sulfide
0.258	0.00	0.55	1.55	310.65	
0.200	69.34	0.50	1.55	310.65	
0.457	0.00	0.25	1.55	310.65	
0.0725	0.00	0.97	1.66	336.15	
0.106	60.11	0.83	1.66	336.15	
0.119	98.84	0.60	1.66	336.15	
0.144	20.53	0.58	1.66	336.15	2-methyl propane-2-thiol
0.129	0.00	0.55	1.66	336.15	
0.0772	69.34	0.50	1.66	336.15	
0.177	0.00	0.25	1.66	336.15	
0.0715	0.00	0.97	1.56	339.15	
0.0891	60.11	0.83	1.56	339.15	
0.113	98.84	0.60	1.56	339.15	
0.128	20.53	0.58	1.56	339.15	ethyl methyl sulfide
0.122	0.00	0.55	1.56	339.15	
0.0727	69.34	0.50	1.56	339.15	
0.171	0.00	0.25	1.56	339.15	

본 연구에서 사용할 수 있는 설명인자 중, 상관계수가 0.871인 황화합물의 끓는점과 분자량은 선형 독립성이 낮아 황화합물의 끓는점을 설명인자로 선택하였고 이외의 설명인자는 혼합가스중의 DME 조성, 혼합가스의 증기압, 분자쌍극자모멘트 등이었으며 각각의 값을 Table 3에 나타내었다.

## 실 험

### 시험용 액화 가스의 제조

에탄티올(순도 99%), 황화이메틸(순도 99%), 2-메틸프로판-2-티올(순도 99%), 황화메틸에틸(순도 99%)은 Sigma-Aldrich로부터 구매하였다. 액화 프로판(순도 99.9%)과 액화 *n*-부탄(순도 99.9%)은 (주)MS 농민 특수가스로부터, 액화디메틸에테르(98.84% 순도, 기타 프로판 및 메탄올)는 (주)한일유업으로부터 구입하였다. 액화 *n*-부탄과 액화프로판 및 액화디메틸에테르가 함유된 혼합가스는 다음과 같이 제조하였다. 2.5리터 고압가스용 알루미늄 용기를 고진공펌프로  $10^{-5}$  torr까지 진공으로 처리한 후 빈 용기의 무게를 1g 단위까지 측정하였다. 진공으로 처리된 용기에 액화 *n*-부탄, 액화디메틸에테르, 액화프로판을 각각 일정량 충전한 후, 5-10 ppm 범위의 4가지 종류의 황화합물을 첨가하였다.

### 시험용 가스의 압력 측정

액화가스의 압력 측정은 다음과 같이 하였다. 액체 가스가 도입된 압력계(Kochler, Germany, 장비 측정 불확도는 3%)를 26°C의 수조에 10분간 침적한 후 혼합가스의 증기압을 측정하였다.

### 액화가스 중 가연성 가스 조성 분석

Table 4에서 valve 1, valve 4, valve 6과 valve 7을 잠그고 valve 2, valve 3, valve 5, valve 8을 연 상태에서 LPG 분석시스템을 고진공펌프로 완전 진공시킨 후, valve 1과 valve 2사이에 액화가스를 3분간 이송시킨다.

Valve 1과 valve 3사이를 잠그고 valve 2를 열어 이송된 액화가스를 완전 기화시키면 cylinder 2에 균질한 압축가스가 얻어진다. 기화시켜 제조된 압축가스는 가스크로마토그래피 HP 5890(Agilent 사)/불꽃이온화검출기(FID)에 분석하였으며 그 결과를 Table 5에 나타내었다.

Table 4. Scheme of analysing system of LPG.

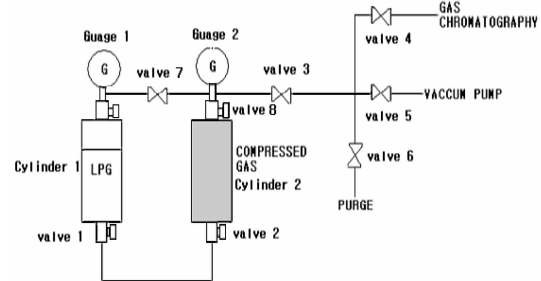


Table 5. The composition of Liquefied gas mixtures

No. of sample	Composition (mol %)		
	propane	DME	<i>n</i> -butane
1	99.90	-	0.10
2	39.19	60.11	0.10
3	0.99	98.84	0.17
4	41.97	20.53	37.51
5	61.36	-	38.64
6	0.56	69.34	30.09
7	0.05	-	99.95

분석 조건은 다음과 같았다. 오븐 온도는 40°C(10 min), 컬럼은 HP PLOT-Q(컬럼 길이=30 m, ID=0.53 mm, 필름 두께 4 μm). 이동상 기체는 질소, 연료가스는 공기와 수소, 시료주입은 기체용 루프(용적: 0.5 ml), 컬럼 유속은 1.2 mL/min, 시료주입구 온도, 100°C(분할 조건 50:1), 검출기의 온도는 250°C이었다. 검정선 설정을 위한 표준가스(프로판 20%바탕가스는 질소, *n*-부탄 10%바탕가스는 질소)는 한국표준과학연구원으로부터 구입하여 분석에 사용하였으며, 98.84% 액화 DME를 기화시켜 얻은 압축가스를 표준물질로서 분석에 사용하였다.

### 기체상 및 액체상 황화합물의 농도 분석 및 분배 계수 계산

프로판·*n*-부탄·DME 중의 황화합물의 기체상 농도 분석은 다음과 같이 하였다. Table 4에서 valve 1과 valve 8을 잠그고 valve 7을 열어 기화된 가스를 SCD가 장착된 가스크로마토그래피에 도입하여 황화합물의 농도를 분석하였다. 액체상태의 황화합물 농도는 다음의 방법에 따라 분석하였다. Table 4의 valve 1, valve 4, valve 6과 valve 7을 잠그고 valve 2, valve 3, valve 5, valve 8을 연 상태에서 LPG 분석시스템을

Table 6. Determination of the concentration of sulfur compounds in liquefied gas mixtures

No. of sample	Phase	Sulfur compounds (ppm mol/mol)			
		Ethanethiol	Dimethyl sulfide	2-methyl propane-2-thiol	Methyl ethyl sulfide
1	liquid	8.60	7.80	7.20	9.83
	gas	1.67	1.50	0.52	0.70
2	liquid	9.17	6.93	6.27	10.17
	gas	1.89	1.44	0.66	0.91
3	liquid	8.93	5.93	7.60	8.80
	gas	2.07	1.61	0.90	0.99
4	liquid	8.57	5.47	5.40	7.50
	gas	3.48	2.27	0.78	0.96
5	liquid	8.83	6.50	6.13	9.00
	gas	2.33	1.68	0.79	1.10
6	liquid	8.20	7.50	6.70	7.87
	gas	1.62	1.50	0.52	0.57
7	liquid	7.53	6.60	6.80	7.43
	gas	3.76	3.02	1.20	1.27

고진공펌프로 완전 진공시킨 후, valve 1과 valve 2 사이에 액화가스를 3분간 이송시킨다. Valve 1과 valve 3사이를 잠그고 valve 2를 열어 이송된 액화가스를 완전 기화시켜 얻어진 균질한 압축가스는 HP 6890/황화합물검출기(SCD: sulfur chemiluminescence detector)를 이용하여 분석하였으며 그 분석 결과를 Table 6에 나타내었다.

SCD 조건은 controller pressure(212 torr), burner temperature (800°C), 수소유속(10 mL/min) 및 공기유속(40 mL/min)이며 가스 크로마토그래피 분석 조건은 다음과 같다. 가스 크로마토그래피의 오븐 온도 40°C에서 6분간 유지하고 15°C/min로 150°C까지 승온하였으며, 컬럼은 Supleco사의 SPB-1 Sulfur TM(컬럼 길이=30 m, 컬럼 ID=0.32 mm, 필름 두께 4.0 µm), 컬럼 유속은 1.2 mL/min, 시료주입구 온도는 100°C(분할조건 50:1)이었다. 검정선 설정을 위한 표준가스(황화이메틸 8.40 ppm / 바탕가스는 질소)는 한국표준과학연구원에서 구매하였다.

## 결과 및 고찰

탄화수소계통과 DME가 혼합된 액화가스에서 황화합물의 분배계수에 영향을 미칠 수 있는 요소는 DME의 몰분율, 액체혼합가스의 증기압, 황화합물의 분자 쌍극자모멘트 및 끓는점이다. 이 값들을 SPSS 통계 프로그램에 적용하여 분배계수를 추정할 수 있었으

Table 7. Statistical parameters in multiple linear regression of partition coefficients for four sulfur compounds

Statistical parameters	Values of statistical parameters	Partial R <sup>2</sup>
Intercept	2.491	-
bp(K)	-5.91 × 10 <sup>-3</sup>	0.545
Vap	-0.223	0.179
Mol %	-6.66 × 10 <sup>-4</sup>	0.057
D	-0.137	0.078
F	19.50	-
R <sup>2</sup>	0.772	-
R <sub>adj</sub> <sup>2</sup>	0.733	-

며, 프로판·n-부탄·DME혼합 액화가스용기에 존재하는 황화합물의 분배계수에 관한 예측식 PC는 다음 식 (2)으로 표현된다(Table 7, Fig. 1).

$$PC = -6.66 \times 10^{-4} \text{ Mol\%} - 0.223 \text{ Vap} - 0.137 \text{ D} - 5.91 \times 10^{-3} \text{ bp(K)} - 2.491 \quad (N=28, R_{adj}^2 = 0.773, F=19.50) \quad (2)$$

## 액화가스 증기압 및 DME 조성이 황화합물들의 분배계수에 미치는 영향

탄화수소로 조성된 LPG의 경우, 일정온도에서 황화합물의 분배계수는 LPG의 증기압에 의하여 일반적으로 결정된다고 보고되었다.<sup>12</sup> DME가 함유된 액화혼합가스에서도 각 성분사이에 상호인력이 존재하지

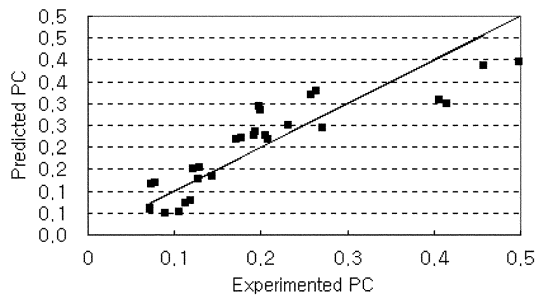


Fig. 1. Predicted partition coefficients for sulfur compounds.

않는 한 평균 증기압은 다음 식 (2)에 의하여 결정된다.

$$\checkmark (\text{혼합 가스 평균 증기압}) = av' + bv'' - cv''' \quad (3)$$

$a, b, c$ 는 각각 프로판, DME 및  $n$ -부탄의 몰분율이며  $v', v'', v'''$ 는 프로판, DME 및  $n$ -부탄의 증기압이다.

일정온도 및 액체상과 기체상의 평형상태에서 혼합 가스의 증기압이 증가하면 기체상 황화합물 농도가 감소하여 분배계수는 작아지게 된다. Table 7에 의하면  $n$ -부탄과 프로판의 혼합가스로 조성된 액화가스에서 분배계수는 증기압 증가에 따라 감소하는 경향을 보여준다.

Table 5, Table 8과 Fig. 2에 보여주는 바와 같이 DME가 없는 액화프로판- $n$ -부탄(1번, 5번, 7번 시료)에서 프로판의 조성이 작을수록 각 황화합물의 분배계수는 증가하여 에탄티올의 경우 0.194(26°C, 프로판 99.9 mol%,  $n$ -부탄 0.1 mol%)에서 0.499(26°C, 프로판 0.05 mol%,  $n$ -부탄 99.95 mol%), 황화이메틸의 경우, 0.192(26°C, 프로판 99.9 mol%,  $n$ -부탄 0.1 mol%)에서 0.457(26°C, 프로판 0.05 mol%,  $n$ -부탄 99.95 mol%), 2-메틸 프로판-2-티올의 경우, 0.0725(26°C, 프로판 99.9

mol%,  $n$ -부탄 0.1 mol%)에서 0.177(26°C, 프로판 0.05 mol%,  $n$ -부탄 99.95 mol%), 황화에틸메틸의 경우, 0.0751(26°C, 프로판 99.9 mol%,  $n$ -부탄 0.1 mol%)에서 0.171(26°C, 프로판 0.05 mol%,  $n$ -부탄 99.95 mol%)이었다.

그러나 DME가 LPG에 일정량 혼합된 액화가스의 증기압이 높다고 하여 분배계수가 작아지지는 않는다.

그 예로 프로판과  $n$ -부탄 성분의 LPG에서 증기압이 0.58 Mpa 일 때, 에탄티올의 분배계수는 0.25 정도로 측정되어야 하나, 20.53%의 DME 혼합액화가스(증기압이 0.58 Mpa)에서 에탄티올 분배계수 값은 0.406으로 크게 나타나고 있다.

반면에 프로판과  $n$ -부탄 성분이며 증기압이 0.50 Mpa일 때, 에탄티올의 분배계수는 0.27로 예상되나, 69.34% DME 혼합액화가스(증기압이 0.50 Mpa)에서 에탄티올 분배계수 값은 0.198로 작게 나타나고 있다 (Table 8, Fig. 2).

#### 황화합물의 끓는점이 분배계수에 미치는 영향

상압에서 황화합물의 끓는점은 에탄티올, 황화이메틸, 2-메틸 프로판-2-티올, 황화에틸메틸순으로 증가한다. 일반적으로 황화합물의 끓는점이 낮으면 액체상으로 존재하는 황화합물의 증기압은 큰 값을 가지므로 에탄티올의 분배계수가 가장 큰 값을 가지게 된다. Table 7에 따르면 증기압이나 액체가스의 조성보다도 황화합물의 종류에 의하여 분배계수에 기여하는 정도는 전체  $R^2$ 값이 0.773 중에 partial  $R^2$ 값이 0.545로서 가장 큰 값을 보여 주고 있다. 식 (2)에 의하면 끓는점에 해당하는 설명인자  $\ln bp(K)$ 의 계수가  $-5.91 \times 10^{-3}$ 으로서 끓는점이 높아지면 분배계수는 작아지게 된다.

Table 8. Partition coefficients for Liquefied gas mixtures

No. of samples	Vapor pressure of Liquid gas mixture	Partition coefficient at 26°C			
		Ethanthiol	Dimethyl sulfide	2-methyl propane 2-thiol	Methyl ethyl sulfide
1	0.97	0.194	0.192	0.0725	0.0715
2	0.83	0.206	0.208	0.106	0.0891
3	0.60	0.232	0.271	0.119	0.113
4	0.58	0.406	0.415	0.144	0.128
5	0.55	0.264	0.258	0.129	0.122
6	0.50	0.198	0.200	0.0772	0.0727
7	0.25	0.499	0.457	0.177	0.171

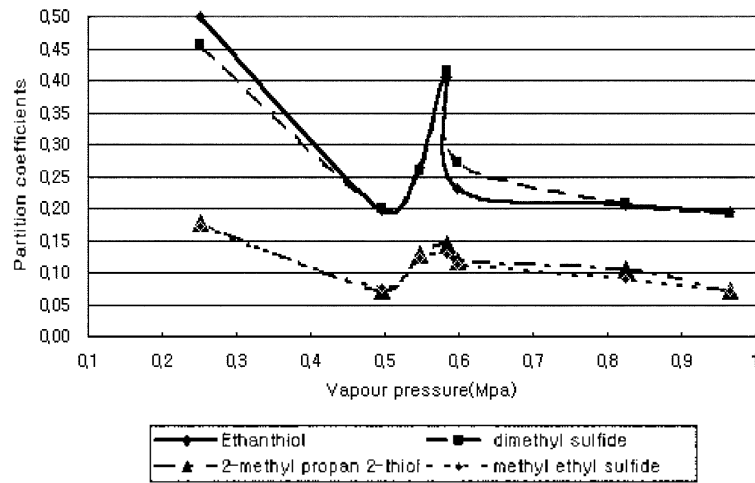


Fig. 2. Partition coefficients for sulfur compounds.

#### 황화합물의 분자쌍극자모멘트가 분배계수에 미치는 영향

분자쌍극자모멘트의 값이 커지면 분자의 극성은 높을 것으로 추정된다. -SH 작용기를 갖고 있는 황화합물은 황 원자의 전기음성도가 큼으로 말미암아 분자쌍극자모멘트도 높아진다. 액화프로판·n-부탄·DME 계에서 극성을 띠고 있는 DMF의 물분율이 증가하면 DMF와 극성 황화합물과의 상호인력 증가하고 액체 가스중의 황화합물 증기압이 낮아져 기체상에 존재하는 황화합물의 농도가 예상했던 값보다 작아질 수 있다. 상온에서 순수 에탄티올 증기압은 순수 황화이메틸보다 높은 것으로 알려져 있으나 혼합가스 중 에테르 작용기가 존재하는 DME 혼합가스에서 -S- 작용기를 가지는 황화이메틸의 분배계수가 -SH 작용기를 가지는 에탄티올의 분배계수보다 약간 높은 것으로 나타났다. 그러나 3차 티올 작용기를 가지는 2-메틸 프로판 2-티올은 황화메틸에틸보다 큰 값으로 나타났다. 이러한 결과는 2-메틸 프로판 2-티올의 메틸기에 의한 3차원적 구조적 방해(steric hinderance)로 -SH 작용기와 디메틸에테르의 산소 원자와 상호작용이 감소하여 나타난 것으로 추정된다(Fig. 2).

본 연구의 결과를 요약하면 다음과 같다. 분배계수는 DME의 불분율 증가, 액화가스의 증기압 증가, 황화합물의 분자쌍극자모멘트와 끓는점 증가에 따라 점점 감소하는 경향을 보여준다. 디메틸에테르가 혼합

된 액화석유가스에서 황화합물의 분배계수는 에탄티올과 같이 에테르의 산소와 쉽게 수소 결합을 할 수 있는 경우에 황화이메틸보다 작은 분배계수들 보여준다. 액화가스의 증기압이 증가하면 황화합물의 분배계수는 감소하는 것이 일반적인 성향이나<sup>13,14</sup> 디메틸에테르가 함유된 액화가스에서 황화합물의 분배계수는 액화가스의 증기압과 관계가 작아지는 특성을 보여주었다.

#### 인용문헌

1. News & information chemical engineers, **2002**, 20(5).
2. 김종원, 심규성, 한상도 *한국자동차공학회지*, **1998**, 7(2).
3. 이영재, *한국자동차공학회지*, **2002**, 23(2).
4. Micromedex Tomes CPS system Vol 43, 2000.
5. Robertson, Seth T., "History and purpose of gas odorization", *IGI Symposium* July 12-15, 1976.
6. Kim, Y. G.; Kim, W. H.; Pak, H. S., *J. Kor. Chem. Soci.*, **1998**, 42(6), 646.
7. Williams, A. F.; Lom, W. I., *Liquefied petroleum gases guide to properties, applications and uses* 2nd edition; John Wiley & Sons New York U.S.A, 1982; p 142.
8. Andrea, T. A.; Kalaych, H., *J. Med. Chem.* **1991**, 34, 2824.
9. Cronin, M. T. D.; Deardar, J. C., *Quant. Struct-Act. Related.* **1995**, 14, 1.
10. Cronin, M. T. D.; Deardar, J. C., *Quant. Struct-Act. Related.* **1995**, 14, 117.

11. Batlett, A.; Deardan, J. C., *Quant. Struct.-Act. Related.* **1995**, *14*, 258.
  12. Aoyama, T.; Suzuki, Y.; Ichikawa, H., *J. Med. Chem.* **1990**, *33*, 2583.
  13. Williams, A. F.; Lom, W. L., *Liquefied petroleum gases guide to properties, applications and uses* 2nd edition; John Wiley & Sons New York U.S.A. 1982; p 111.
  14. Kim, Y. G., *J. Kor. Chem. Soc.* **2002**, *46*(6), 523.
-