

이온성액체/유기화합물/초임계이산화탄소계의 상평형

임방현, 김종원, 백상민, 손보국, 이용록, 이철수[†], 이흔[‡], 나춘섭[§], 심재진*

영남대학교 공과대학 디스플레이화학공학부
712-749 경북 경산시 대동 214-1

[†]고려대학교 화공생명공학과
136-701 서울시 성북구 안암동 5가 1번지

[‡]한국과학기술원 생명화학공학과
305-701 대전시 유성구 구성동 373-1

[§]영남대학교 이과대학 화학과
712-749 경북 경산시 대동 214-1

(2006년 8월 22일 접수; 2006년 9월 11일 채택)

Phase Equilibria of Ionic Liquid/ Organic Compound/ Supercritical CO₂ Systems

Bang-Hyun Lim, Jong-Won Kim, Sang-Min Paek, Bo-Kook Son, Chul Soo Lee[†],
Huen Lee[‡], Chun-Sup Ra, and Jae-Jin Shim*

School of Display and Chemical Engineering, Yeungnam University
214-1 Dae-dong, Gyeongsan, Gyeongbuk 712-749, Korea

[†]Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University
1 Anam-5-dong, Seongbuk-gu, Seoul 136-701, Korea

[‡]Department of Chemical and Biomolecular Engineering, KAIST
373-1 Guseong-dong, Yusong-gu, Daejeon 305-701, Korea

[§]Department of Chemistry, Yeungnam University
214-1 Dae-dong, Gyeongsan, Gyeongbuk 712-749, Korea

(Received for review August 22, 2006; Revision accepted September 11, 2006)

요 약

초임계이산화탄소 내에서 이온성액체의 부피 변화와 상온 이온성액체와 유기화합물의 혼합물이 두 상으로 분리되는 현상을 고압 view cell을 이용하여 측정하였다. 이온성액체(ionic liquid, IL)로는 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ([bmim][PF₆])와 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([bmim][BF₄])를 사용하였으며, 유기화합물로는 methanol과 dimethyl carbonate를 사용하였다. 일정한 양의 [bmim][PF₆]에 대하여 유기화합물의 양을 증가시키기에 따라 상이 나누어지는 지점인 lower critical end point (LCEP) 압력이 감소하였다. 이온성액체의 수분함량이 증가함에 따라 LCEP가 높게 나타났으며, 일정량 이상의 수분이 함유되어 있으면 LCEP가 나타나지 않았다. LCEP는 같은 부피의 [bmim][PF₆]에서보다 [bmim][BF₄]에서 약 1.0 MPa 정도 높게 나타났으며, K-point는 이온성액체의 종류와 유기화합물의 양에 따라 거의 변화하지 않았다. 초기시료 중 이온성액체([bmim][PF₆])의 농도(IL/(IL+MeOH))가 7.23 mol% 보다 크면 혼합물의 LCEP에서 L₁의 부피가 L₂의 부피보다 크게 나타났으며, 반대로 작으면 작게 나타났다. 이산화탄소의 존재 하에서 이온성액체의 부피변화는 온도가 증가함에 따라 감소하였으며, 313.15 와 343.15 K 사이에서는 압력이 증가함에 따라 증가하여 300 bar에서는 원래 부피의 123~126 %가 되었다.

주제어 : 이온성액체, 유기화합물, 초임계이산화탄소, 상평형, 아래 임계 끝점(LCEP)

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jjshim@yu.ac.kr

Abstract—The volume change of an ionic liquid and the phase separation behavior of room temperature ionic liquid(RTIL)/organic compound mixture in supercritical carbon dioxide were measured in a high pressure view cell. 1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ([bmim][PF₆]) and 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([bmim][BF₄]) was used as ionic liquid(IL). and methanol and dimethyl carbonate were used as organic compound. For a fixed amount of [bmim][PF₆] the lower critical endpoint (LCEP) pressure, where the liquid phase is split, decreased as increasing the amount of organic compound. The LCEP pressure became higher as the water content of ionic liquid was higher. However, for water contents above a certain value, no LCEP was formed. LCEP appeared 1.0 MPa higher for a mixture with [bmim][BF₄] than with [bmim][PF₆]. There was almost no difference in the K-point pressures for different types of ionic liquid and for different amounts of organic liquid. When the concentration of ionic liquid([bmim][PF₆]) (IL/(IL+MeOH)) in the initial liquid mixture was larger than 5.9 mol% at the LCEP of the mixture, the volume of L₁ became larger than the volume of L₂. When it was smaller, however, the volume became smaller, too. The volume change of ionic liquid in the presence of carbon dioxide decreased as increasing the temperature, while it increased as increasing the pressure. For temperatures between 313.15 to 343.15K at 300 bar, it was about 123~125 % of the original volume.

Key words : ionic liquid, organic compound, supercritical carbon dioxide, phase equilibria, lower critical endpoint (LCEP)

1. 서 론

상온 이온성액체와 초임계이산화탄소는 친환경적인 청정용매 들로서 장래가 매우 유망한 물질이다. 상온 이온성액체는 녹는 점이 상온 이하인 유기화합물 염으로서 실온 미반에서 녹아 상온에서 액상으로 존재하기 때문에 반응과 분리에 대한 대체 용매로서 큰 관심을 받고 있다. 상온 이온성액체는 비휘발성, 무독성, 비가연성이며, 우수한 열적 안정성과 이온전도도를 지니고 있다. 또한 극성이 커서 무기 및 유기금속 화합물을 잘 용해시키며, 넓은 온도 범위에서 액체로 존재하는 독특한 특성을 가지고 있으므로 촉매, 분리, 전기화학 등 광범위한 화학분야에 응용될 수 있다[1-6]. 한편 초임계유체는 추출과 분획(fractionation), 화학반응, 그리고 원료처리와 같은 많은 공정에 응용할 수 있다. 그 중 초임계이산화탄소는 무독성, 불연성, 저렴한 가격, 그리고 저온(31.1℃), 저압(7.38 MPa)의 임계점을 가지기 때문에 공업적으로 큰 매력에 있다[7-10].

초임계이산화탄소는 이온성액체에 잘 용해되는 반면에 초임계이산화탄소에는 이온성액체가 거의 용해되지 않는다[11]. 이온성액체 내에서의 초임계이산화탄소의 용해도는 저압에서는 Henry의 법칙을 따르며, 약 10 MPa이상에서는 용해도의 증가율이 점차적으로 떨어진다[12, 13, 14]. 또한 온도와 이온성액체 내에서의 수분함량이 증가할수록 이온성액체내에서의 CO₂의 용해도는 낮아진다[12].

초임계이산화탄소는 이온성액체에 녹는 반면, 이온성액체는 초임계이산화탄소에 거의 녹지 않기 때문에 초임계이산화탄소에 잘 녹는 유기화합물들을 용매(이온성액체)에 의한 오염이 없이 이온성액체로부터 추출해 낼 수 있다. 이러한 속성으로 인하여 초임계이산화탄소를 이용하여 유기화합물과 이온성액체의 2 성분계를 분리할 수 있으며, 화학반응에도 활용할 수 있다. 이러한 기술은 유기화합물 용액으로부터 이온성액체를 회수하는데에 사용될 수 있다[15]. Brennecke et al.[16-17]은 25℃와 40℃에서 [bmim][PF₆]/Methanol 혼합물을 초임계이산화탄소

를 사용하여 분리해낼 수 있음을 보였다. 이러한 분리는 하나의 액상이 두 개의 액상으로 나누어지는 지점인 LCEP 압력 이상에서 이루어지며(Figure 1), LCEP는 유기화합물의 종류와 이온성액체의 형태, 온도, 그리고 유기화합물에 함유되어 있는 초기 이온성액체의 조성에 따라서 큰 영향을 받는다. 그들은 압력을 더 증가시키면 LCEP에서 나뉜 액상 중 가벼운 액상인 methanol-rich상(L₂)이 CO₂-rich상(V)과 통합되는 K-point가 나타나는데, 동일한 이온성액체 내에서 유기화합물의 종류와, 유기화합물에 함유되어 있는 초기 이온성액체의 조성이 다를지라도 K-point의 압력은 같다고 보고하였다. 또한 유기화합물에 함유되어 있는 초기 이온성액체의 mol%가 증가할수록 LCEP 이전의 액상에서 이온성액체와 유기화합물의 농도는 증가하지만 이산화탄소의 농도는 감소하는 거동을 보여주었다. 한편, 유기화합물과 이온성액체의 혼합물을 압축 CO₂에 의해 분리하는 능력은 분배계수와 관계가 깊어서 압력이 증가할수록 이

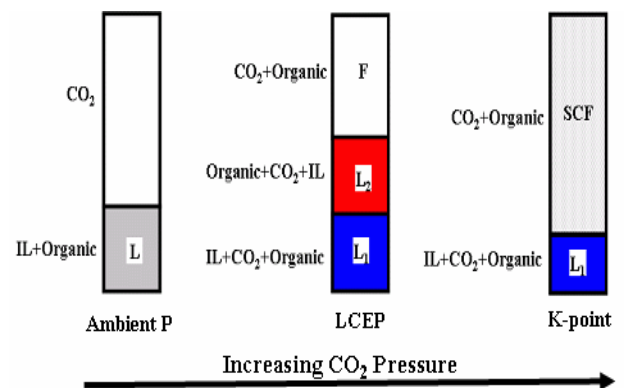


Figure 1. Effect of pressure on the phase behavior of a ternary system consisted of an ionic liquid, an organic compound and carbon dioxide.

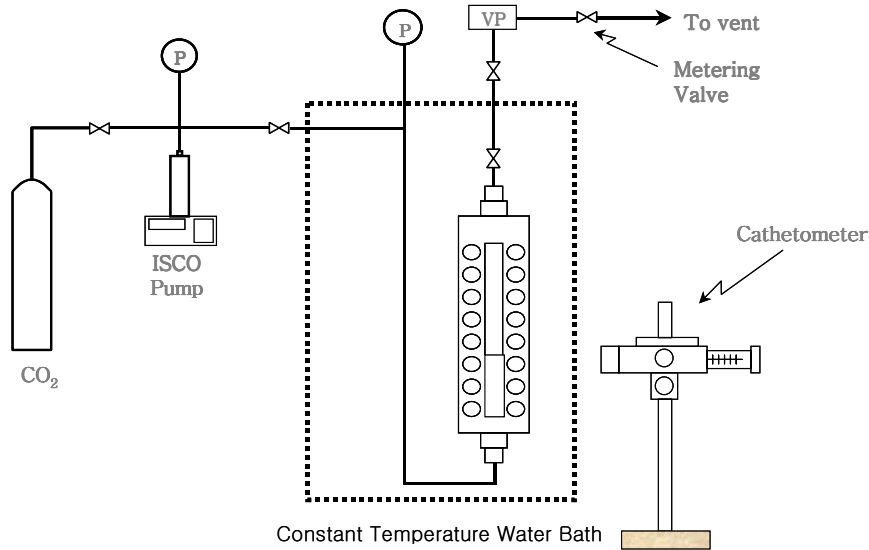


Figure 2. Schematic diagram of the experimental equipment to measure the swelling of ionic liquid in the presence of supercritical carbon dioxide.

온성액체의 분배계수는 증가함이 관찰되었다[17].

Wu et al.[18-21]은 40℃의 LCEP에서 분리된 액상 중 무거운 상인 L₁상에서는 압력이 증가할수록 이온성액체와 이산화탄소의 농도가 증가하는 반면, 유기화합물의 농도는 감소하는 거동을 보여주었다. 반면에 L₂상에서는 이온성액체와 유기화합물의 농도가 감소하나 이산화탄소의 농도는 증가하는 거동을 보였다. 이들은 또 유체상인 V상에서는 LCEP 이상으로 압력을 증가시킬 때 유기화합물의 농도가 증가하지만 이산화탄소의 농도는 감소하는 거동을 보여주었다. 이러한 분리현상은 이온성액체의 분배계수와 관계가 있는 것으로 보고되었다[18].

본 연구에서는 이온성액체 분야의 연구에서 가장 보편적으로 사용되고 있고 쉽게 구입할 수 있는 두 가지 상온 이온성액체 ([bmim][PF₆]와 [bmim][BF₄])를 선정하여 초임계이산화탄소와 이온성액체 2성분계의 상평형 측정과 초임계이산화탄소/유기화합물(methanol 또는 dimethylcarbonate (DMC))/이온성액체계에서 이온성액체의 초기 함량에 의한 따른 상평형과 부피변화를 측정하였다. 아울러 이온성액체의 양 및 cell 내에서의 조성 에 따른 상평형 변화와 수분함량의 영향도 함께 살펴보았다.

2. 실험

2.1 시약 및 재료

이온성액체로서 (주)C-Tri에서 구입한 [bmim][PF₆] (순도> 99 %, 수분함량=1,200 ppm, Cl 함량 = 79 ppm) 및 [bmim][BF₄] (순도> 99 %, 수분함량 = 5,900 ppm, Cl 함량 = 520 ppm)를 사용하였고, 초임계유체로는 99 %의 순도를 갖는 이산화탄소를 대동가스로부터 구입하여 사용하였다. 유기화합물로는 methanol(>99.8%)과 dimethylcarbonate (>99%)를 Aldrich에서 구입하여 사용하였다.

2.2. 이온성액체와 이산화탄소계의 상평형

이온성액체와 이산화탄소의 이성분계 거동을 확인하기 위하여 이산화탄소의 용해에 의한 부피변화 측정장치를 Figure 2와 같이 구성하였다. 장치 내의 모든 불순물을 제거하기 위하여 acetone으로 세척하고 이산화탄소를 흘려보내 건조시켰다. 이온성액체([bmim][PF₆]) 25 cc를 주사기를 이용하여 Jerguson Gauge에 넣은 다음, 진공펌프(Ulvac GVD-050A)를 이용하여 4 시간 동안 5×10^{-4} torr의 진공을 만들어 이온성액체에 녹아 있는 수분을 제거하였다. Jerguson Gauge를 항온수조에 넣은 다음, 설정된 값에서 ± 0.1 K 내로 조절할 수 있는 Lauda Immersion Thermostat B를 이용하여 2시간 동안 가열하여 수조의 온도를 일정하게 유지시킨 다음(온도범위 313.15 ~ 343.15 K), computer에 의해 일정한 압력으로 조절되는 고압 자동 syringe pump (ISCO Model 260 D)를 이용하여 cell 안으로 이산화탄소를 공급하였다.

상평형에 도달하는 시간을 줄이기 위해 이산화탄소를 Jerguson Gauge의 아래쪽 구멍으로 공급하여 이온성액체를 통하여 bubbling시킴으로써 이온성액체와 이산화탄소의 접촉을 활발하게 만들었다. 또한, 장치의 출구 쪽에 metering valve (Hoke Milli-Mite)를 설치한 후, 두 상 사이에 평형이 이루어질 때까지 즉, 이온성액체상의 부피가 더 이상 증가하지 않을 때까지, 이산화탄소의 압력과 유량을 일정하게 유지하였다. 두 상의 평형에 도달하는 데에는 보통 30분 이하의 시간이 소요되었다. 평형에서 이온성액체의 액위를 cathetometer (Gaertner Scientific M911)를 이용하여 ± 0.05 mm의 정확도로 측정하고 난 후, 같은 온도에서 압력을 400 psi (2.7 MPa)씩 증가시키면서 같은 방법으로 이온성액체의 액위변화를 측정하여 압력에 따른 이온성액체의 부피변화를 계산하였다. ISCO pump의 outlet valve에서부터 Jerguson Gauge까지의 연결된 관의 내경이 0.77 mm로 매우 작고 이온성액체의 점도가 크며, 이산화탄소를 지

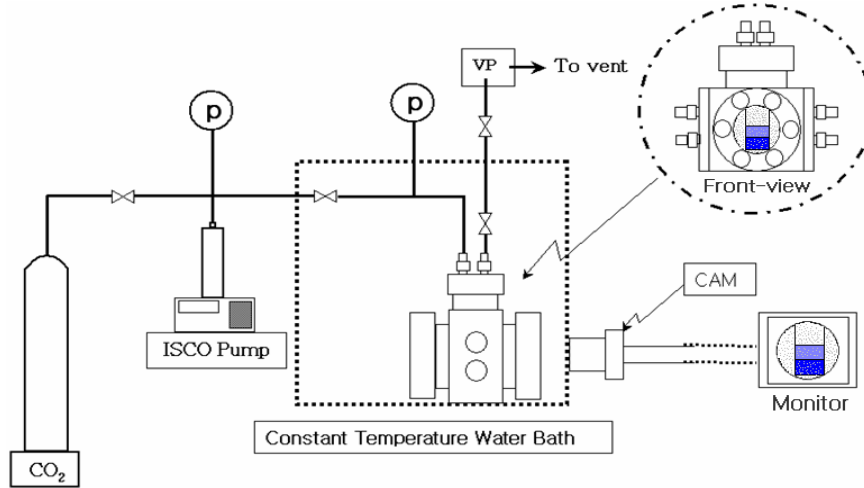


Figure 3. Schematic diagram of the apparatus to measure the phase equilibrium of an ionic liquid/organic compound/CO₂ ternary system.(VP : vacuum pump)

속적으로 불어넣어주기 때문에 이온성액체는 관내로 들어가지 않는다고 가정하였다. 설령 이온성액체가 관 안으로 들어간다고 할지라도 cell 내의 이온성액체 부피변화 측정오차는 1%에 불과하다. 같은 온도에서의 일련의 실험이 끝나면 온도를 10 K 증가시킨 후 동일한 과정을 거쳐서 부피변화 등온선을 구하였다.

2.3. 초임계이산화탄소/이온성액체/유기화합물계의 상평형

이온성액체, 유기화합물 및 이산화탄소를 view cell (Hanwool Model SC-6100)에 넣고, 여러 가지 온도와 압력에서 이들 세 성분이 이루는 상평형을 측정할 수 있는 Figure 3과 같은 실험 장치를 제작하였다. 먼저 이온성액체를 flask에 넣고 6 시간 정도 진공을 걸어서 이온성액체에 녹아있는 수분을 제거하였다. 수분이 제거된 일정량의 이온성액체와 유기화합물(H₂O ≃ 700 ppm)을 vial에 넣은 후, 이 vial을 view cell의 중앙에 넣었다. View cell에 cap을 씌우고 수조에 넣은 후, 수조의 온도를 Lauda Immersion Thermostat B를 이용하여 3 시간 동안 가열/교반시킴으로써 cell 내부의 온도를 313.15 K (± 0.1 K)로 일정하게 유지시켰다. 그런 다음 computer에 의해 일정한 압력으로 조절되는 고압자동 syringe pump (ISCO Model 260D)를 이용하여 view cell 안에 이산화탄소를 공급하였다. View cell 내의 압력은 압력계(Sensotec TJE/GM)로 ± 5 psi (34 kPa)의 정확도로 측정하였다.

온도를 313.15 K로 고정하고 압력을 LCEP(약 7 MPa) 이전까지는 약 2 MPa씩 증가시켰으며, LCEP에 근접하여서는 상변화가 일어나는 점을 지나치지 않게 하기위해 다음 측정점의 압력을 단 14 kPa만큼씩 증가시키면서 상변화와 부피변화를 살펴 보았다. LCEP 이후에는 처음에는 340 kPa씩 증가시키다가, L₂상의 부피변화율이 커질 때에는 압력증가폭을 68 kPa로 줄였으며, K-point(약 8.2 MPa)에 근접함에 따라 상변화가 일어나는 점을 지나치지 않게 하기위해 압력을 14 kPa씩만 증가시

키면서 상변화와 부피변화를 살펴보았다. K-point 이상의 압력에서는 상변화가 작기 때문에 68 kPa씩만 증가시키면서 8.5 MPa까지 view cell 내에 있는 삼성분의 상거동을 살펴보았다. 압력을 올릴 때마다 상평형에 도달하는 데는 통상적으로 30 분 이하가 소요되었다.

Vial 내에서의 상거동은 camera로 실시간으로 촬영하여 17 inch 크기의 monitor에 비추어진 약 10배로 확대된(길이 기준) vial의 표면에 새긴 눈금들을 기준으로 측정된 상 경계면의 높이를 기준으로 하여 각 상의 부피를 환산하였다. 이 vial 표면의 눈

Table 1. Volume change of [bmim][PF₆] in supercritical carbon dioxide

Pressure [MPa]	Volume Change [%]			
	40°C	50°C	60°C	70°C
2.76	6.7	6.3	5.3	4.5
5.58	13.8	12.5	10.4	9.0
8.27	19.6	17.7	15.0	13.2
11.03	21.7	20.0	18.0	16.1
13.79	22.3	21.5	19.5	18.1
16.55	23.1	22.7	20.3	19.3
19.31	23.6	23.2	21.3	20.1
22.06	24.2	23.6	22.0	21.0
24.82				21.4
25.51	24.9	24.6	22.6	
28.27				22.3
28.96	25.2		23.3	
30.34		25.1		
31.72				22.8
33.09	25.8	25.3		

금과 부피와의 관계는 실험 전에 GC용 정밀주사기로 methanol을 0.02 ml씩 vial에 넣은 후 매 번 monitor에 나타난 액위를 자로 측정하여 calibration curve로 만들어 두었다. 증류수 대신 methanol을 사용한 이유는 물과 공기의 상 경계면은 초승달형(meniscus)를 형성하지만 methanol과 공기의 경계면은 수평에 가깝기 때문이다. 이러한 방법에 의한 상 부피 측정의 오차는 ± 2 % 이하이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 이온성액체와 초임계이산화탄소와의 상평형

이온성액체와 초임계이산화탄소와의 상평형을 묘사하기 위해서는 액상과 유체상에서의 농도를 측정해야 한다. 그러나 본 연구에서는 측정시간을 단축시키기 위하여 초임계이산화탄소에 의한 이온성액체의 팽윤(swelling)값으로부터 상평형을 계산하고자 하였다. 각각의 압력에 대한 이온성액체의 부피증가 정도를 그려보니 실험에서 사용한 모든 온도에 대하여 9 ~ 11 MPa까지는 압력이 증가함에 따른 증가율이 일정하였으나, 그 이상의 압력에서는 증가율이 작았으며 압력이 커짐에 따라 점점 둔화되었다(Table 1과 Figure 4). 예를 들면, 40℃의 경우 이온성액체의 부피변화가 20 %가 될 때까지는 팽윤정도가 직선적으로 증가하였지만, 그 후 증가속도가 크게 변화하여 22 %이상에서는 작은 증가속도를 유지하였다. 초기에 나타나는 직선적인 Henry의 Sorption현상은 덩어리가 큰 극성 이온성액체 [bmim][PF₆] 이온들 사이의 공간에 작은 크기의 이산화탄소가 쉽게 들어가기 때문으로 생각된다.

팽윤값이 20 %를 넘을 때 유체의 압력이 증가하여도 이온성액체의 부피증가속도가 작은 것은 이온성액체 이온들 사이의 공간이 이산화탄소의 분자들로 거의 다 채워진 후 계속하여 응축하여 들어오는 이산화탄소 분자들이 이온성액체 이온들 사이의 공간을 넓히는데 에너지가 소모되기 때문으로 생각된다. 이때에는 이산화탄소가 비극성이어서 극성의 이온성액체로부터 받는

인력 및 화학적 친화력이 비교적 작으며, 이온성액체가 팽창하여도 팽윤에 소요되는 에너지의 변화가 작기 때문에 팽윤속도의 변화가 작은 것으로 판단된다. 한편, 온도가 높을수록 부피변화 값이 작아지는 것은 이온성액체의 활동도가 커져서 저온에서 규칙적으로 배열된 이온들 사이의 공간이 점점 불규칙적으로 변함에 따라 이온들 사이의 공간이 감소하기 때문으로 보인다.

이온성액체는 점도가 매우 크므로 (20℃에서 330 cP) 이산화탄소가 침투하여 들어가는 데 시간이 많이 걸릴 뿐만 아니라, 액체 내에 녹아있던 CO₂가 감압시에 빠져나오는데 많은 시간이 걸리고 작은 기포가 형성되면서 이온성액체가 뿌옇게 나타났다. 이것은 이산화탄소가 사극자모멘트(quadrupole moment)를 가지고 있으므로 완전한 비극성 분자가 아니라 약한 극성을 가지고 있어 이온성액체와 미약하지만 어느 정도의 인력이 작용하기 때문으로 보인다.

이온성액체에 녹아 있는 이산화탄소는 액체로부터 큰 영향을 받지 않고 액체 자체도 이온 상호간에 큰 인력을 미치지 않는다고 가정하고 팽윤된 이온성액체의 양으로부터 침투한 이산화탄소의 양을 계산하여 보았다. Fleming and Koros(1986)가 사용한 액체 내에서의 이산화탄소의 mole부피 46.2 cm³/mol를 사용하여 계산하여 본 결과 이온성액체에 녹아있는 이산화탄소의 양은 313.15 K, 9.5 MPa에서 49 mol%로 나타났다. 이것은 Kamps et al.[13]의 결과인 53 mol%와 유사하지만, Blanchard et al.[14]의 73 mol%와는 큰 차이를 보이고 있다. 따라서 이와 같은 방법으로 구한 상평형 관계가 맞는지 확인할 필요가 생겼으며, 그 결과는 현재 준비중인 논문[22]에서 밝힐 예정이다.

3.2. 초임계이산화탄소/이온성액체/유기화합물계의 상평형

LCEP와 K-point의 조건을 알아보기 위한 몇 가지 실험을 행하였다. 처음에는 이온성액체와 유기화합물을 넣은 vial에 뚜껑을 씌우지 않고 상거동 실험을 하였다. 그러나 이 실험에서 구한 LCEP와 K-point의 압력은 일정하지 못하고 들쭉날쭉하였다. 이것은 유기화합물이 vial 내부의 상층에 존재하는 초임계유체층을 통하여 확산되어 나간 후 view cell 내부에서 이산화탄소와 섞이므로 vial 내부의 유기화합물의 양은 점차 줄어들기 때문으로 생각된다. Vial의 부피는 약 2 cc인데 비하여 vial 밖의 cell 부피는 14 cc 이므로 평형에 도달하는 데에도 많은 시간이 걸렸으며, 평형에 도달할 때까지 확산되어 나오는 양도 많았을 것으로 예상된다.

이를 방지하기 위하여 vial에 뚜껑을 씌운 후 길이가 약 3 cm 이고 내경이 약 0.5 mm인 capillary를 꽂아서 똑 같은 실험을 반복해 본 결과 LCEP와 K-point의 압력이 거의 일정하게 나타났다. 그러므로 실험의 재현성을 확인할 수 있었다. 이렇게 작은 관을 쓴 이유는 압력을 높일 때마다 vial 내부에 CO₂를 공급할 수 있으면서도 유기화합물의 확산에 의한 손실을 최대한 억제하기 위한 것이었다. 이 논문에서 보고된 모든 3성분 자료는 cap을 씌운 장치에서의 실험결과이다. 그런데 불행하게도 view cell의 창 크기가 1.8 cm로서 vial 높이(3.3 cm)보다 작았기 때문에 창 밖에서 내부에 있는 vial의 아랫부분은 잘 볼 수 있었지만 상부 1.5

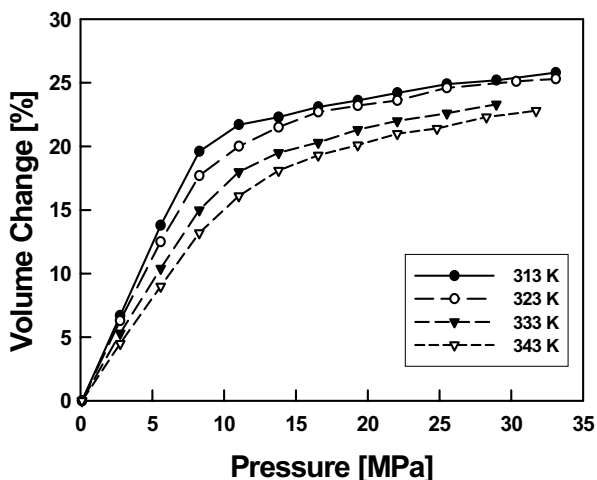


Figure 4. Swelling of ionic liquid in supercritical carbon dioxide.

cm는 볼 수 없었다. 따라서 유기화합물이 주된 성분인 L₂상의 부피가 증가하여 초임계유체상과의 계면이 측정시야 밖으로 벗어났을 때에는 그 상의 부피를 측정할 수 없었다.

3.2.1. 고정된 양의 이온성액체에서 methanol 양의 변화에 따른 상평형 변화

(1) 이온성액체가 [bmim][PF₆]인 경우

이온성액체의 양을 고정시킨 상태(IL = 0.025 ml)에서 methanol 양을 변화시키면서 상거동을 살펴보았다(Figures 5 ~ 7). 액체(L층)는 CO₂가 이온성액체에 용해됨에 따라 그 부피가 증가하다가 LCEP를 지나면서 갑자기 L₁(무거운 액상)과 L₂(가벼운 액상)로 상이 나뉘었다. 특히하게도 Figure 6에서와 같이 초기 시료 중 이온성액체 농도가 약 6.36 mol% [IL/(IL+MeOH)]

이하일 경우에는 LCEP에서 상이 나뉠 때 L₁의 부피가 L₂의 부피보다 작았으며, 압력을 증가시키에 따라 L₁과 L₂ 부피가 증가하면서 K-point에 도달하였다. 그러나 초기시료 중 이온성액체 농도가 약 7.23 mol% 이상일 경우에는, LCEP에서 액상이 나뉠 때 L₁의 부피가 L₂의 부피보다 크게 되었으며, 압력을 증가시키에 따라 L₁은 감소하고 L₂가 증가하면서 K-point에 도달하였다. 또 다른 L₂ 거동의 특이점은 초기시료 중 이온성액체 농도가 약 7.5 mol% 이하에서는 K-point에서 L₂층의 부피가 감소하면서 L₂층이 V층에 흡수되며, 그 이상에서는 V층이 L₂층에 흡수되어 L₂층이 급격히 증대된다는 것이다. Figure 7에서 보면 7.5 mol% 이상의 세 곡선 모두에서 K-point에 도달할 때 L₂층의 부피가 급격히 감소하는 것을 알 수 있다(수직선으로 보이는 부분은 한 선으로 보이나 실제로는 서로 겹쳐 있음).

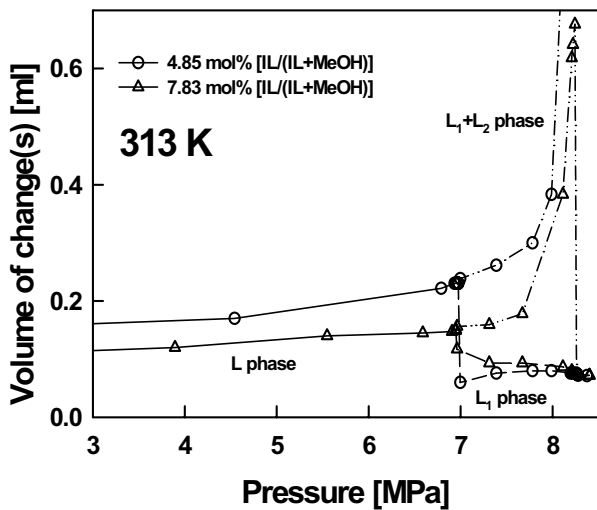


Figure 5. Volume of L, L₁, and L₁ + L₂ phase vs. pressure for [bmim][PF₆]/methanol / CO₂ system.

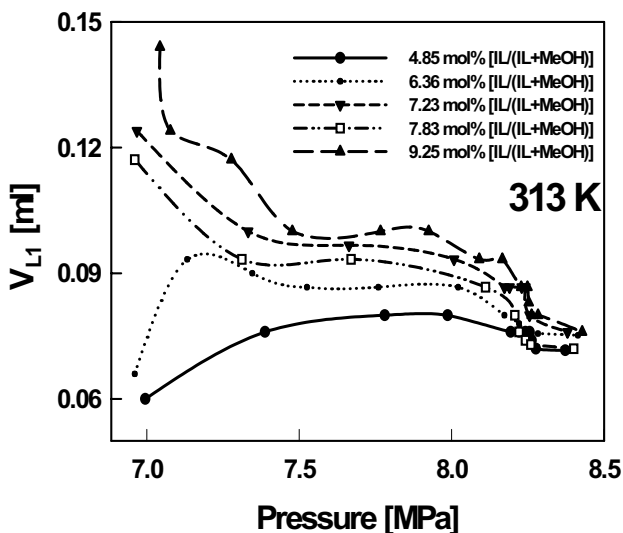


Figure 6. Volume of L₁ phase for [bmim][PF₆]/methanol / CO₂ system above LCEP.

Table 2. LCEPs and K-points for ionic liquid/ methanol/ CO₂ systems

Initial IL concentration [(IL/IL+MeOH) mol%]	LCEP Pressure [MPa]	K-point Pressure [MPa]
<i>Moisture content in [bmim][PF₆] ≈ 700 ppm</i>		
4.85	6.99	8.26
6.36	6.96	8.26
6.79	6.98	8.28
7.23	6.97	8.26
7.54	6.99	8.26
7.83	6.97	8.26
9.25	7.04	8.26
11.96	7.16	8.29
14.02	7.20	8.30
15.63	7.35	8.25
16.26	7.38	8.25
17.67	7.77	8.24
18.47	N/A	N/A
<i>Moisture content in [bmim][PF₆] ≈ 170 ppm</i>		
9.25	6.94	8.24
<i>Moisture content in [bmim][PF₆] ≈ 10,000 ppm</i>		
9.25	N/A	N/A
<i>Moisture content in [bmim][BF₄] ≈ 1200 ppm</i>		
5.18	8.03	8.27
<i>Moisture content in [bmim][BF₄] ≈ 170 ppm</i>		
5.18	7.97	8.24
6.79	8.04	8.27
9.85	N/A	N/A

Table 3. Lower critical endpoints and K-points for [bmim] PF₆] / DMC / CO₂

Initial IL concentration [mol%]	LCEPs Pressure [MPa]	K-point Pressure [MPa]
17.53	3.09	8.31
21.83	3.70	8.15
24.83	4.31	7.97
29.64	5.22	7.76

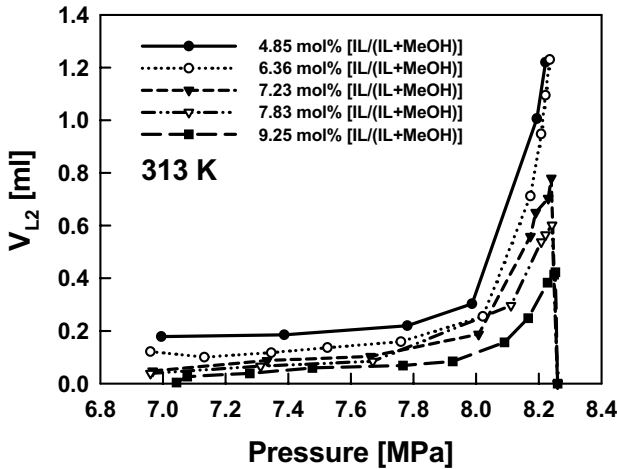


Figure 7. Volume of L₂ phase vs. pressure for [bmim][PF₆] / methanol / CO₂ system.

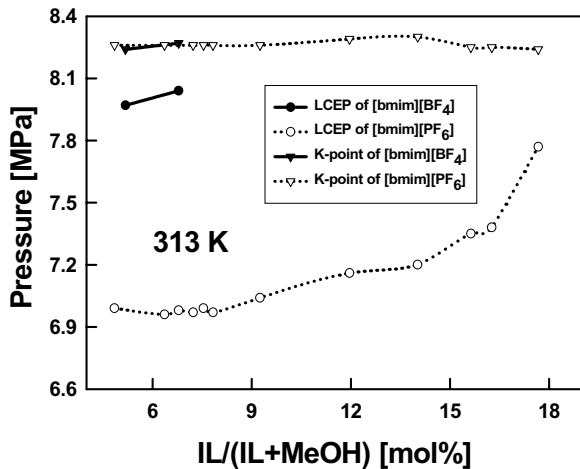


Figure 8. LCEP and K-point pressure of the IL / methanol / CO₂ system.

Figure 8과 Tables 2-3에서 보면 초기시료 중 이온성액체의 농도가 증가할수록 더 높은 압력에서 LCEP가 나타나는 반면에 K-point는 거의 일정한 압력에서 나타났다. 본 연구에서 구한 LCEP와 K-point 압력은 Aki et al.[17]이 구한 값보다 약 90 kPa 높게 나타났는데, 이는 본 연구에서 사용한 이온성액체의 수분함량이 약 700 ppm인데 비해 Aki et al.이 사용한 이온성액체의 수분함량은 100 ppm으로서 우리가 사용한 이온성액체에 6배 더 많은 수분이 포함되어 있기 때문으로 생각된다. 극성인 이온성액체상이 두 상으로 분리되려면 비극성인 이산화탄소가 침투하여 극성을 낮춰주어야 한다[17]. 그런데 Fu et al.[12]에 따르면 이온성액체의 수분함량이 크면 클수록 이산화탄소의 용해도가 떨어지게 되므로, 본 연구의 경우에는 더 적은 양의 이산화탄소가 이온성액체로 침투하게 되어 상분리가 일어나지 않게 된다. 따라서 압력을 더 올려주어야 이산화탄소가 충분히 침투하여 상분리가 일어나게 된다.

Aki et al.[17]은 시료(이산화탄소 제외) 중의 이온성액체의 농도 4.9 ~ 34.4 mol%에서는 LCEP 압력의 변화가 미미하다고 보고하였으나, 본 연구에서는 4.8~17.7 mol%에서 LCEP의 압력이 7.0 MPa에서부터 7.8 MPa까지 약 0.8 MPa 정도 단조 증가하였다. 본 연구에서는 view cell의 가시 영역이 한정되어 있으므로 이온성액체의 농도를 증가시키기 위해 초기 시료 중의 유기화합물(methanol)의 양을 줄일 수밖에 없었다. 따라서 같은 양의 이온성액체에 대하여 이산화탄소에 친화적인 methanol이 더 적은 양이 존재하게 되므로 더 적은 양의 이산화탄소가 이온성액체로 침투하게 된다. 따라서 이산화탄소가 더 많이 침투할 수 있는 더 높은 압력에서 상분리가 일어나게 된 것이다.

(2) 이온성액체가 [bmim][BF₄]인 경우

이온성액체 [bmim][BF₄]의 LCEP는 [bmim][PF₆] 보다 약 0.9 ~ 1.0 MPa 정도 더 높은 압력에서 나타났다(Table 2). Aki et al.[17]에 따르면 상분리를 일으키려면 두 액체(이온성액체와 methanol)의 상호작용력이 떨어져야 한다. 극성이 매우 큰 이온성액체는 극성이 큰 methanol에 잘 녹지만, methanol과 좀 더 화학적 친화력이 큰 CO₂가 녹아들때 따라 이온성액체 주변에 있던 methanol이 methanol/CO₂ 혼합액을 형성하면서 이온성액체로부터 멀어지게 된다. 이렇게 이온성액체와 methanol 간의 상호작용력이 대폭 줄어들게 되어 상분리가 일어나는 것이다. Aki et al.[17]은 이온성액체/acetonitrile/CO₂계에서 이온성액체 [bmim][PF₆]에서 음이온을 [TfN]로 바꿨을 때 LCEP의 압력이 7.19 MPa에서 7.47 MPa로 증가함을 보였다. 이 경우에는 유기화합물 음이온이 무기화합물 음이온 보다 유기화합물과 상호작용을 잘 하기 때문에 더 높은 압력에서 LCEP가 나타난 것이다. 그러나 본 연구의 경우에는 [BF₄]와 [PF₆] 둘 다 무기화합물 음이온이지만 더 극성이 큰 [BF₄]가 극성이 큰 유기화합물인 methanol과의 상호작용력이 더 크기 때문에 더 높은 압력에서 LCEP가 나타난 것으로 해석할 수 있다.

액상을 둘로 나누기 위해서는 이온성액체와 유기화합물의 친화성을 떨어뜨려야 하며 이를 위하여 많은 양의 이산화탄소가 필요하게 된다. 더 극성이 강한 이온성액체의 경우 methanol과의 친화력이 더 크기 때문에 극성이 강한 음이온인 [BF₄]를 상분리되기 위해서는 [PF₆]의 경우보다 더 많은 양의 CO₂가 필요하므로 더 높은 압력을 가해야 한다. 실제로 Figures 9~10에서 보면 L₂상의 부피가 LCEP 이후에 급격히 증가하는 것을 알 수 있다. L₂상의 부피증가율(기울기)가 [bmim][PF₆] 보다 훨씬 큰 것으로 보아 이온성액체가 methanol과의 친화성이 커서 CO₂의 접근이 어려웠으나 막상 methanol 층으로 분리된 다음부터는 CO₂가 매우 활발하게 섞여 들어가기 때문이라고 생각된다. 이온성액체 [bmim][PF₆]의 경우에는 초기시료 중 이온성액체 농도가 17.7 mol% 까지 LCEP가 나타났으나, [bmim][BF₄]의 경우에는 훨씬 더 낮은 농도인 6.8 mol% 까지만 LCEP가 나타났다(Table 2, Figures 5 & 9). 이것은 더 극성이 강한 이온성액체의 경우 액상을 나누기 위해서는 더 많은 양의 이산화탄소가 소요되므로 더 많은 양의 유기화합물이 필요하게 되어 더 낮은 농도의 이온성액체가 요구되기 때문으로 보인다. 한편, 이온

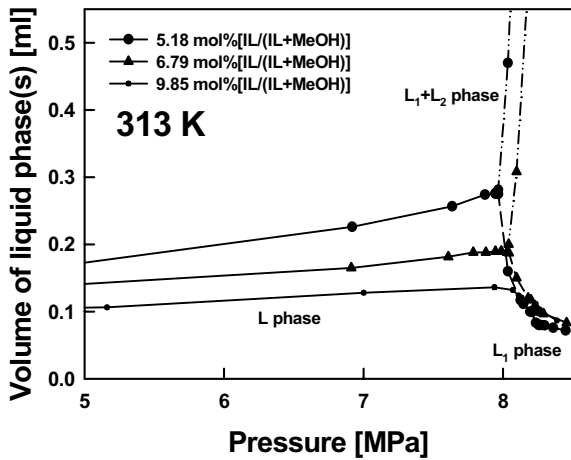


Figure 9. Volume of L, L₁, and L₁+L₂ phase vs. pressure for [bmim][BF₄] / methanol/CO₂ system.

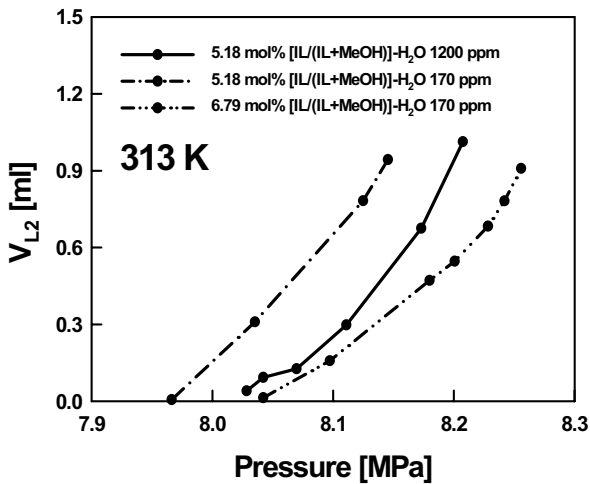


Figure 10. Volume of L₂ phase vs. pressure for [bmim][BF₄] / methanol / CO₂ system.

성액체에 함유된 수분의 양이 많아질 때 더 높은 압력에서 LCEP가 나타났다. 이에 관한 것은 다음 section에서 다룰 예정이다.

두 가지 이온성액체의 K-point는 초기 이온성액체 농도가 다를지라도 유사한 압력에서 나타났다(Table 2). 이것은 Aki et al.[17]의 결과와 유사하다. 그들은 K-point는 이온성액체의 종류와는 무관한 반면, 그 자체가 유기화합물/이산화탄소 혼합물의 임계점이므로 유기화합물의 종류에만 관계가 된다고 밝힌 바 있다.

3.2.2. 고정된 양의 이온성액체에서 DMC양에 따른 상평형 변화

이온성액체 [bmim][PF₆]의 양을 고정시킨 상태에서 DMC양을 변화시키면서 상거동을 살펴본 결과 Figure 11과 같이

LCEP 이전에서는 L상에 CO₂가 용해되면서 부피가 증가하다가 LCEP 이후에서는 L상이 L₁과 L₂로 나뉜 후, L₁상의 부피는 압력에 따라 선형적으로 감소하며 L₂상의 부피는 단조 증가하는 것을 알 수 있었다. 초기시료 중 이온성액체 농도가 17.5 mol% [IL/(IL+DMC)] 이하에서는 L₂가 증가하다가 K-point 부근에서 사라졌으나, 21.8 mol% 이상에서는 L₂가 감소하다가 K-point 부근에서 사라지는 이상한 현상이 일어났다(Figure 12). 그리고 초기시료 중 이온성액체의 농도가 증가할수록 methanol의 경우와 마찬가지로 LCEP 압력이 증가하였으나 K-point의 압력은 감소하였다.

유기화합물로서 methanol을 사용한 경우에는 초기시료 중 이온성액체 농도가 17.67 mol%일 때 LCEP 압력과 K-point 압력이 각각 7.77 MPa과 8.24 MPa이었다. 그러나 DMC를 사용한 경우에는 유사한 이온성액체 농도 17.53 mol%일 때 LCEP 압력은 3.09 MPa로 큰 차이를 보이고 있으며, K-point는 8.31 MPa로 유사하게 나타났다(Tables 2~3). 이것은 methanol은 극성이 큰데 비해 DMC는 거의 극성이 없기 때문이다. 앞에서

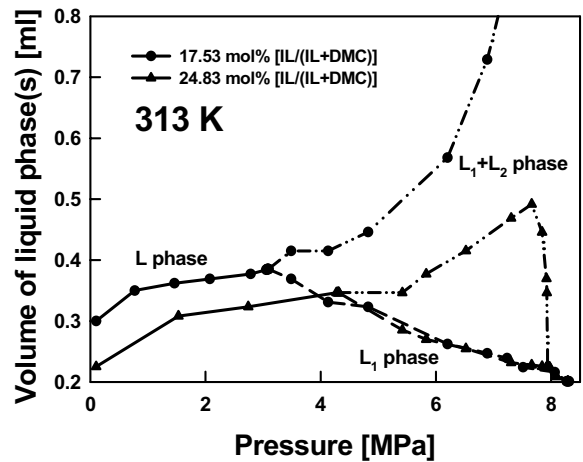


Figure 11. Volume of L, L₁, and L₁+L₂ phase vs. pressure for [bmim][PF₆] / DMC/CO₂ system.

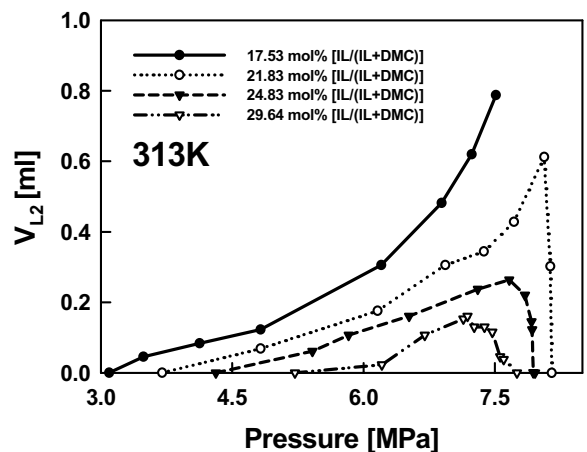


Figure 12. Volume of L₂ phase VS. pressure for [bmim][PF₆] / DMC/CO₂ system.

논한 바와 같이 액상이 두 상으로 분리되려면 두 상의 화학적 친화력 차이가 커야 한다. 이산화탄소가 DMC/IL상과 접촉하면 이산화탄소가 비극성인 DMC와 잘 섞이게 되어 극성이 강한 이온성액체는 극성인 methanol을 사용한 경우보다 쉽게 분리되게 된다. 비극성인 DMC는 극성인 이온성액체에는 잘 섞이지 않는 대신 비극성인 이산화탄소와는 더 잘 섞이므로 훨씬 더 낮은 압력에서 유입된 이산화탄소만으로도 충분히 상분리가 일어날 수 있게 된다. 이러한 연유로 DMC는 methanol보다 훨씬 더 낮은 압력에서 LCEP가 나타나는 것으로 해석할 수 있다.

3.2.3. 이온성액체 내에 함유된 수분의 영향

이온성액체의 수분함량을 증가시키면서 실험한 결과 이온성액체에 함유되어 있는 수분이 1.0 % 이상인 경우에는 상이 전혀 나뉘지 않았다(Table 2). 그 이하의 수분을 가진 경우에는 LCEP가 나타났으나 초기시료 중 이온성액체의 농도 9.25 mol%의 경우를 살펴보니 수분함량이 많을수록 더 높은 압력에서 LCEP가 나타났다. K-point는 0.2 bar 정도 감소한 것으로 나타났다. 측정오차 내에 들어갔다고 볼 수 있다. 이러한 현상은 극성인 이온성액체 내에 극성인 수분의 함량이 증가할수록 비극성인 이산화탄소의 용해도가 떨어지기 때문이다[12]. 이러한 성질을 이온성액체/유기화합물/이산화탄소 혼합물에 적용하여 액상을 분리시키려면 이온성액체와 유기화합물간의 상호작용력을 떨어뜨려야 하는데, 이 혼합물에 CO₂가 용해되면 그 상호작용력이 떨어져서 액상이 분리되게 된다. 그러나 수분함량이 많을수록 CO₂의 용해도가 떨어지기 때문에 상을 분리시키기 위해서는 상분리에 충분한 양의 이산화탄소를 용해시키기 위해 더 높은 압력이 필요하다. 그러나 이온성액체에 함유된 수분이 1.0 %로 매우 많을 때에는 압력을 올림에 따라 액상의 부피가 증가하다가 낮은 수분함량의 혼합물에서 나타나는 LCEP점 보다 높은 압력에 도달한 후 감소하는 현상을 볼 수 있었다. 그러나 그 이유는 더 많은 실험을 한 후에야 밝힐 수 있을 것으로 생각된다.

3.2.4. [bmim][PF₆]/methanol 상이 분리되지 않는 조건

초기시료 중 [bmim][PF₆] 농도가 17.7 mol%일 경우에는 액상이 둘로 나뉘었으나 18.5 mol% [IL/(IL+MeOH)] 이상에서는 나뉘지 않았다(Table 2). Aki et al.[17]은 초기시료 중 이온성액체 농도가 34.4 mol%에서는 상이 나뉘었으나 49 mol% 이상에서는 상이 나누어지지 않았다고 밝혔다. 반면에 Zhang et al.[18]은 22 mol% 이상에서 상이 나누어지지 않는다고 밝혔다. 본 연구의 결과는 Zhang et al.의 결과와 유사하나 약 3.5 mol% 차이를 보이고 있다. L₂상의 부피는 초기시료 중 이온성액체의 농도가 커질수록 작아져서 18.5 %와 같은 높은 농도에서는 육안으로 상의 존재여부를 확인하기가 어려울 정도로 액상의 두께가 얇아져서 측정오차를 가질 수 있으므로 정확한 실험 결과를 얻기가 어렵다.

3.2.5. K-point가 나타나기 위한 조건

이온성액체와 MeOH의 비를 고정시킨 상태에서 그 혼합 양

을 변화시키면서 상평형 거동을 살펴 본 결과 LCEP는 나타나나 K-point는 나타나지 않는 경우가 있었다. 따라서 K-point가 어떤 경우에 나타나는지를 살펴본 결과 vial 전체 부피 중 이온성액체가 차지하는 부피가 1.22 vol% (0.025 ml) 이하에서만 K-point가 나타나는 것을 알게 되었다. 1.22 vol% 이상에서는 L₁상과 L₂상이 차지하는 부피가 크므로, 압력을 증가시킬수록 vial 내에서 V상이 가지는 공간을 L₁상과 L₂상이 모두 차지해 버리기 때문에 K-point가 나타나지 않게 되는 것으로 생각된다. 즉, 압력을 증가시키면 이산화탄소가 L₁상과 L₂상에 스며들어 그 두 액상의 부피가 모두 증가하므로 L₂상과 V상이 혼합되는 K-point에 도달하기 전에 이미 V상이 사라져 버리는 것이다.

4. 결 론

초기시료 중 이온성액체([bmim][PF₆])의 농도가 7.23 mol% (CO₂-free basis) 이상일 때 LCEP를 지날 때 L₁ 부피가 L₂ 부피보다 크게 나타났다. LCEP 이후에는 압력이 증가할수록 L₁의 부피는 감소하는 반면에 L₂의 부피는 증가하면서 L₂와 유체상이 합쳐지는 K-point에 도달하였다. 그러나 6.36 mol% 이하일 때에는 LCEP에서 L₂ 부피가 L₁ 부피 보다 크게 나타났으며, LCEP 이후에는 압력이 증가할수록 L₁과 L₂의 부피가 모두 증가하였다. 7.23 mol% 이상일 때에는 K-point 부근에서 L₂상이 급격히 작아지면서 V상에 흡수되었으나, 6.36 mol% 이하에서는 그 반대로 L₂상이 급격히 커지면서 V상을 흡수하였다. 한편, 이온성액체([bmim][PF₆])의 부피가 vial 전체의 1.22 vol% 이상을 차지할 때에는 L₂상이 V상을 흡수하게 되기 때문에 그 이하에서만 K-point가 나타났다.

초기시료 중 이온성액체 농도가 증가할수록 LCEP 압력은 증가하는 반면에 K-point 에는 거의 변화가 없었다. 또한 초기시료 중 이온성액체 농도가 18.5 mol% 이상일 때에는 상이 나누어지지 않았다. 이온성액체의 수분함량이 많을수록 LCEP 압력은 증가하였으나 K-point 압력은 거의 변하지 않았다. 매우 높은 수분함량(1.0 %)을 가진 경우에는 LCEP가 나타나지 않았다. [bmim][PF₆]의 경우에는 LCEP와 K-point 사이가 1.2 MPa인데 반해, [bmim][BF₄]의 경우에는 0.2 MPa로 훨씬 좁게 나타났다. 이러한 결과는 이온성액체와 유기화합물의 극성 차이 및 이산화탄소가 침투함에 따라 액상의 극성이 변하여 액상의 분리와 기-액상의 합체가 일어나는 점이 달라지기 때문이다.

이온성액체는 순수한 이산화탄소와 접촉시 약 9 MPa 까지는 이산화탄소의 압력이 증가함에 따라 부피가 선형적으로 증가하였으나, 15 MPa 이상에서는 그 변화율이 많이 감소하였다. 또한 온도가 증가함에 따라 변화율은 감소하였으며, 300 bar에서 이온성액체의 부피변화는 313.15 - 343.13 K 사이의 온도에서 23 - 26 %로 나타났다.

감 사

본 연구는 한국과학재단 특정기초연구사업(R01-2003-000-10300-0)의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- Kim, H.-S., and Kim, Y.-J., "The Ionic Liquid as Next Generation Purity Solvent," *NICE*, **21**, 200-205 (2003).
- Welton, T., "Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis," *Chem. Rev.*, **99**, 2071-2083 (1999).
- Wasserscheid, P., and Keim, W., "Ionic Liquids-New "Solutions" for Transition Metal Catalysis," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 3722-3789 (2000).
- Dupont, J., De Souza, R. F., and Suarez, P. A. Z., "Ionic Liquid (Molten Salt) Phase Organometallic Catalysis," *Chem. Rev.*, **102**, 3667-3692 (2002).
- Olivier-Bourbigou, H., and Magna, L., "Ionic Liquids: Perspectives for Organic and Catalytic Reactions," *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **182-183**, 419-437 (2002).
- Sheldon, R., "Catalytic Reactions in Ionic Liquids," *Chem. Commun.*, 2399-2407 (2001).
- Carter, C. A. G., T. Barker, R., P. Nolan, S., and Tumas, W., "Enhanced Regioselectivity of Rhodium-Catalysed Alkene Hydroboration in Supercritical Carbon Dioxide," *Chem. Commun.*, 347-348 (2000).
- Field, C. N., Hamley, P. A., Webster, J. M., Gregory, D. H., Titman, J. J., and Poliakoff, M., "Precipitation of Solvent-Free $C_{60}(CO_2)_{0.95}$ from Conventional Solvents: a New Antisolvent Approach to Controlled Crystal Growth Using Supercritical Carbon Dioxide," *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 2480-2488 (2000).
- Zhang, J.-L., Han, B.-X., Liu, J.-C., Zhang, X.-G., Liu, Z.-M., and He, J., "A New Method to Recover the Nanoparticles from Revers Micelles: Recovery of ZnS Nanoparticles Synthesized in Reverse Micelles by Compressed CO_2 ," *Chem Commun.*, **24**, 2724-2725 (2001).
- Oka, H., Yamago, S., Yoshida, J., and Kajimoto, O., "Evidence for a Hydroxide Ion Catalyzed Pathway in Ester Hydrolysis in Supercritical Water," *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 623-625 (2002).
- Wu, W.-Z., Zhang, J.-M., Han, B.-X., Chen, J.-W., Liu, Z.-M., Jiang, T., He, J., and Li, W.-J., "Solubility of Room-Temperature Ionic Liquid in Supercritical CO_2 With and Without Organic Compound," *Chem. Commun.*, 1412-1413 (2003).
- Fu, D.-B., Sun, X.-W., Pu, J.-J., and Zhao, S.-Q., "Effect of Water Content on the Solubility of CO_2 in the Ionic Liquid [bmim][PF₆]," *J. Chem. Eng. Data.*, **51**, 371-375 (2006).
- Kamps, A. P.-S., Tuma, D., Xia, J., and Maurer, G., "Solubility of CO_2 in the Ionic Liquid [bmim][PF₆]," *J. Chem. Eng. Data.*, **48**, 746-749 (2003).
- Blanchard, L. A., Gu, Z.-Y., and Brennecke, J. F., "High-Pressure Phase Behavior of Ionic Liquid/ CO_2 Systems," *J. Phys. Chem. B.*, **105**, 2437 (2001).
- Blanchard, L. A., and Brennecke, J. F., "Recovery of Organic Products from Ionic Liquids Using Supercritical Carbon Dioxide," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 287-292 (2001).
- Scurto, A. M., Aki, S. N. V. K., and Brennecke, J. F., " CO_2 as Separation Switch for Ionic Liquid/Organic Mixtures," *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 10276-10277 (2002).
- Aki, S. N. V., Scurto, A. M., and Brennecke, J. F., "Ternary Phase Behavior of Ionic Liquid (IL)-Organic- CO_2 Systems," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 5574-5585 (2006).
- Zhang, Z.-M., Wu, W.-Z., Liu, Z.-M., Han, B.-X., Gao, H.-X., and Jiang, T., "A Study of Tri-phasic Behavior of Ionic Liquid-Methanol- CO_2 Systems at Elevated Pressures," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**, 2352-2357 (2004).
- Liu, Z.-M., Wu, W.-Z., Han, B.-X., Dong, Z.-X., Zhao, G.-Y., Wang, J.-Q., "Study on the Phase Behaviors, Viscosities, and Thermodynamic Properties of CO_2 /[C₄mim][PF₆]/Methanol System at Elevated Pressure," *Chem. Eur. J.*, **9**, 3897-3903 (2003).
- Riisager, A., Fehrmann, R., Berg, R. W., Hal, R. V., and Wasserscheid, P., "Thermomorphic Phase Separation in Ionic Liquid-Organic Liquid Systems-Conductivity and Spectroscopic Characterization," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **7**, 3052-3058 (2005).
- Zhang, Z.-F., Wu, W.-Z., Gao, H.-X., Han, B.-X., Wang, B., and Huang, Y., "Tri-phase Behavior of Ionic Liquid-Water- CO_2 System at Elevated Pressure," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**, 5051-5055 (2004).
- Ihm, B.-H., and Shim, J.-J., "Binary Phase Equilibria of Supercritical Carbon Dioxide and Ionic Liquid," *J. Chem. Eng. Chem.*, in preparation.