

초임계이산화탄소/유기화합물/이온성액체계의 삼상거동

임방현, 김종원, 백상민, 손보국, 나춘섭¹, 심재진*
 영남대학교 공과대학 응용화학공학부, ¹영남대학교 자연과학부
 (jjshim@yu.ac.kr*)

Tri-Phase Behavior of Supercritical CO₂/ Organic Compound/ Ionic Liquid Systems

Bang-Hyun Lim, Jong-Won Kim, Sang-Min Paek, Chun-Sup Ra¹, and Jae-Jin Shim*
 School of Chemical Engineering and Technology, Yeungnam University,
¹Department of Chemistry Yeungnam University
 (jjshim@yu.ac.kr*)

서론

초임계이산화탄소와 이온성액체는 친환경적인 용매로서 세계적으로 각광받고 있는 물질이다. 초임계유체는 추출과 분획(fractionation), 화학반응, 그리고 원료처리와 같은 많은 공정에 응용할 수 있다. 그 중 초임계이산화탄소는 무독성, 불연성, 저렴한 가격, 그리고 저온(31.1°C), 저압(7.38 MPa)의 임계점을 가지기 때문에 공업적으로 큰 매력이 있다[1-3]. 이온성액체는 비휘발성, 무독성, 비가연성이며 우수한 열적 안정성, 이온전도도를 지니고 있을 뿐만 아니라 극성이 커서 무기 및 유기금속 화합물을 잘 용해시키며 넓은 온도범위에서 액체로 존재하는 독특한 특성을 갖고 있어 촉매, 분리, 전기화학 등 광범위한 화학 분야에 응용될 수 있다[4]. 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 혼합물을 분리할 수 있으며, 화학반응에도 활용할 수 있다[5]. Brennecke 등은 25°C와 40°C에서 [bmim][PF₆]와 Methanol과의 혼합물을 초임계이산화탄소를 사용하여 분리해 낼 수 있음을 보였다. [bmim][PF₆]/Methanol 혼합물은 두 개의 액상으로 나누어지는 지점인 lower critical endpoint (LCEP) 압력 이상에서 이루어진다. LCEP는 유기화합물의 종류와 이온성액체의 형태, 온도, 그리고 유기화합물에 함유되어 있는 초기 이온성액체의 조성에 따라서 큰 영향을 받는다. 상이 분리된 후 압력을 더 증가시키면 LCEP에서 나뉜 액상 중 가벼운 액상인 methanol-rich상(L₂)이 CO₂-rich상(V)과 일치하는 K-point가 나타난다[5-6]. 본 연구에서는 이온성액체 분야의 연구에서 가장 보편적으로 사용되고 있고 쉽게 구입할 수 있는 두 가지 상은 이온성액체([bmim][PF₆])와 ([bmim][BF₄])를 선정하여 초임계이산화탄소/methanol/이온성액체계에서 이온성액체의 초기 함량에 의한 따른 상평형 부피변화를 측정하였다. 아울러 이온성액체의 양 및 cell 내에서의 조성에 따른 상평형 변화와 수분함량의 영향도 함께 살펴보았다. 그리고 [bmim][PF₆]/Methanol 혼합물이 상분리될 때에 각상의 조성을 살펴보았다.

실험 1

이온성액체로는 (주)씨트리에서 구입한 [bmim][PF₆]와 [bmim][BF₄]를 사용하였고, 99% 이산화탄소는 대동가스에서 구입하여 사용하였다. 유기화합물은 Aldrich에서 구입한 methanol (>99.8%)을 사용하였다. 3성분계의 거동을 살피기 위하여 측정 장치를 Figure 1과 같이 구성하였다. 먼저 이온성액체를 6시간 정도 진공으로 만들어 이온성액체에 녹아 있는 수분을 제거하고, 일정량의 이온성액체와 유기화합물을 vial에 넣은 후 vial을 view cell의 중앙에 넣었다. 수조의 온도를 Lauda Immersion Thermostat B를 이용하여 40°C(±

0.1°C)로 일정하게 유지시킨 다음, computer에 의해 일정한 압력으로 조절되는 고압 자동 Syringe Pump (ISCO Model 260D)를 이용하여 cell 안에 이산화탄소를 공급하였다. cell 내의 압력은 압력계(Sensotec TJE/GM)로 ± 5 psi의 정확도로 측정하였다. 40°C에서 압력을 1기압에서부터 8.5 MPa까지 증가시키면서 상 거동을 살펴보았다. Computer에 연결된 camera를 이용하여 view cell내에서 상분리 또는 상통합 되는 조건을 찾아냈다.

실험 2

이온성액체로는 (주)씨트리에서 구입한 [bmim][PF₆]를 사용하였고, 99 % 이산화탄소는 대동가스에서 구입하여 사용하였다. 유기화합물은 Aldrich에서 구입한 methanol (>99.8 %)을 사용하였다. 3성분계에서 각 상의 조성을 살피기 위하여 측정 장치를 Figure 2와 같이 구성하였다. 먼저 일정량의 이온성액체와 유기화합물을 cell에 넣은 후 cell과 sample cylinder를 진공으로 만들고, 이산화탄소를 가해서 상이 나뉘어졌을 때 sample cylinder에 sampling한 시료를 NMR과 GC를 이용하여 각상의 조성을 분석하였다.

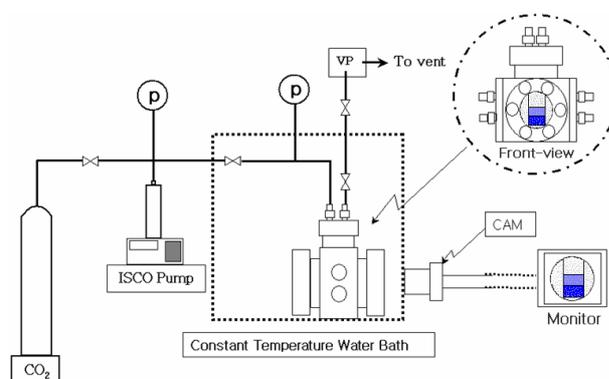


Figure 1. Schematic diagram of an apparatus to measure the phase equilibrium of an ionic liquid/organic compound/CO₂ ternary system.

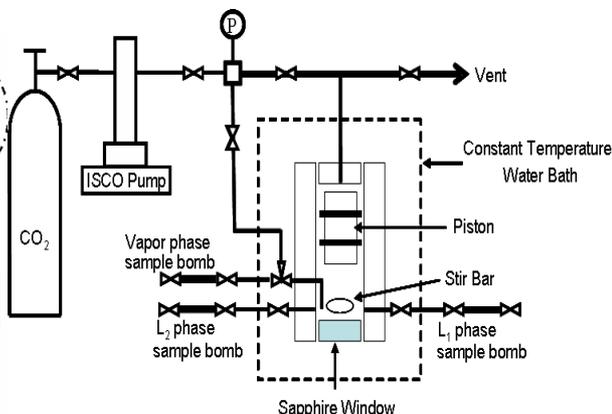


Figure 2. Schematic diagram of an apparatus to analyze the phase equilibrium of an ionic liquid/organic compound/CO₂ ternary system.

결과 및 토론

Table 1. Lower critical endpoints and K-points for ionic liquid/methanol/CO₂

Initial IL concentration [(IL/IL+methanol) mol%]	Lower Critical Endpoint Pressure [MPa]	K-point Pressure [MPa]	Initial IL concentration [(IL/IL+methanol) mol%]	Lower Critical Endpoint Pressure [MPa]	K-point Pressure [MPa]
Moisture content in [bmim][PF ₆] ≅ 700 ppm			Moisture content in [bmim][PF ₆] ≅ 170 ppm		
4.85	6.99	8.26	9.25	6.94	8.24
6.36	6.96	8.26	Moisture content in [bmim][PF ₆] ≅ 10,000 ppm		
7.54	6.99	8.26	9.25	N/A	N/A
9.25	7.04	8.26	Moisture content in [bmim][BF ₄] ≅ 1200 ppm		
11.96	7.16	8.29	5.18	8.03	8.27
14.02	7.20	8.30	Moisture content in [bmim][BF ₄] ≅ 170 ppm		
16.26	7.38	8.25	5.18	7.97	8.24
17.67	7.77	8.24	6.79	8.04	8.27
18.47	N/A	N/A	9.85	N/A	N/A

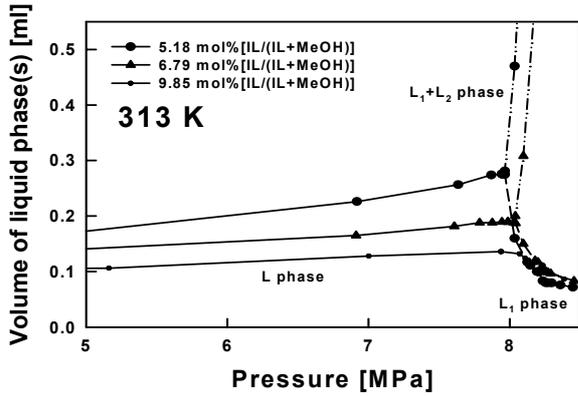


Figure 3. Volume of L, L₁, and L₁+L₂ phase vs. pressure for [bmim][BF₄]/methanol/CO₂ system.

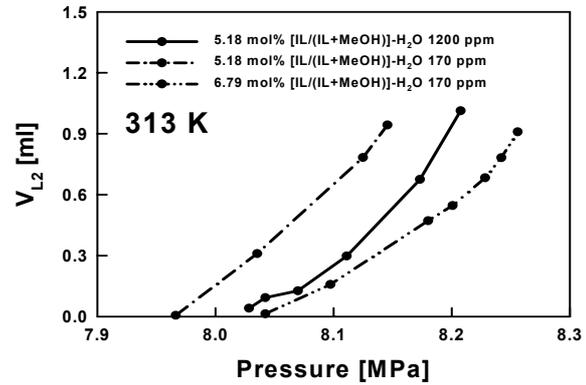


Figure 4. Volume of L₂ phase vs. pressure for [bmim][BF₄]/methanol/CO₂ system.

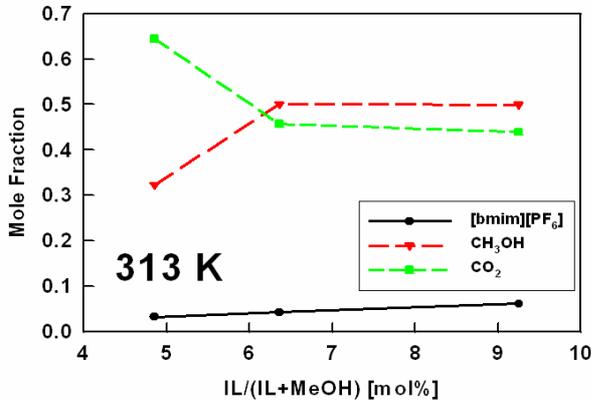


Figure 5. Analysis of L₁ phase vs. initial Ionic Liquid Concentration

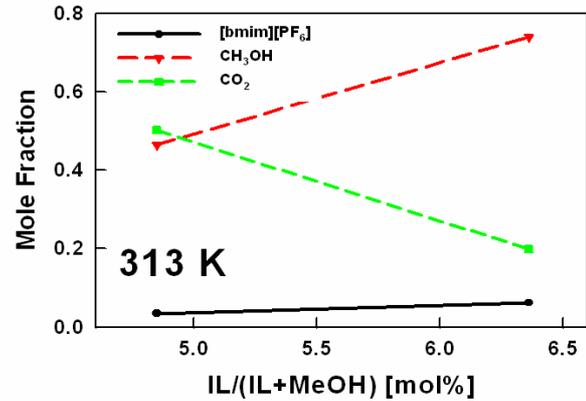


Figure 6. Analysis of L₁ phase vs. initial Ionic Liquid Concentration

1. 고정된 이온성액체양에서 methanol 양의 변화에 따른 상평형 변화

(1) [bmim][PF₆]인 경우

이온성액체의 양을 고정시킨 상태(IL=0.025 ml)에서 methanol의 양을 변화시키면서 상평형변화를 살펴보았다(Table 1). 초기시료 중 이온성액체의 농도가 증가할수록 LCEP 압력은 증가하였으며, 18.47 mol%에서는 LCEP가 나타나지 않았다. 또한 이온성액체 내의 수분함량이 증가할수록 LCEP 압력은 증가하였으며, 수분함량이 10,000 ppm 인 경우에는 LCEP가 나타나지 않았다. 반면에 K-point 압력에는 변화가 없었다.

(2) [bmim][BF₄]인 경우

이온성액체의 양을 고정시킨 상태(IL=0.025 ml)에서 methanol의 양을 변화시키면서 상평형변화를 살펴보았다(Figure 3-4). 이온성액체 [bmim][BF₄]의 LCEP는 [bmim][PF₆] 보다 약 0.9 ~ 1.0 MPa 정도 더 높은 압력에서 나타났다(Table 1). Aki 등에 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[7]. [BF₄]와 [PF₆] 둘 다 무기화합물 음이온이지만 더 극성이 큰 [BF₄]가 극성이 큰 methanol과 상호작용하는 힘이 더 좋기 때문에 더 높은 압력에서 LCEP가 나타난 것으로 해석할 수 있다. 이온성액체 [bmim][PF₆]의 경

우에는 초기시료 중 이온성액체 농도가 17.7 mol% 까지 LCEP가 나타났으나, [bmim][BF₄]의 경우에는 훨씬 더 낮은 농도인 6.8 mol% 까지만 LCEP가 나타났다.

2. 초기시료 중 [bmim][PF₆]의 농도에 따른 LCEP 직후 각상의 조성

초기시료 중 이온성액체의 농도에 의해서 상이 나누어지는 압력은 각기 다르며, 나누어지는 각 상의 부피도 다르게 나타난 것을 앞의 실험에서 알 수 있었다. 상이 나누어졌을 때 각상의 조성을 살펴보았다(Figure 5-6). 초기시료 중 이온성액체의 농도가 증가할수록 L₁상과 L₂상에서는 이온성액체와 methanol의 조성은 증가하는 반면에 이산화탄소의 조성은 감소하는 거동을 보였다. Aki 등은 상이 나뉘기 직전인 상태의 액상에서 초기시료 중 이온성액체의 농도가 증가함에 따라 이온성액체와 methanol 조성은 증가하는 반면에 CO₂의 조성은 감소한다고 밝힌바 있다[7]. 이는 상이 나뉘기 직후에 이온성액체와 methanol 조성이 증가하고 CO₂ 조성이 감소하는 현상과 동일한 것이라고 생각된다.

결론

초기시료 중 이온성액체의 농도가 증가함에 따라서 LCEP 압력은 증가하였으며, 18.7 mol% 이상에서는 상이 나누어지지 않았으나, K-point 압력은 변하지 않았다. 이온성액체 내 수분함량이 증가할수록 LCEP압력은 증가하였으며, [bmim][PF₆]인 경우 수분함량이 10,000 ppm인 경우에는 상이 나누어지지 않았다. 그리고 이온성액체 음이온의 극성이 클수록 LCEP 압력은 증가하였으며, K-point 압력은 변하지 않았다. 이러한 결과는 이온성액체와 유기화합물의 극성 차이 및 이산화탄소가 침투함에 따라 액상의 극성이 변하여 액상의 분리가 일어나는 점이 달라지기 때문이다. 초기시료 중 이온성액체의 농도가 증가할수록 L₁상과 L₂상에서 이온성액체와 methanol의 조성은 증가하는 반면에 CO₂의 조성은 감소하였다.

감사의 글

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

참고문헌

1. 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).
2. 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 CO₂," *Chem Commun.*, **24**, 2724-2725 (2001).
3. 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).
4. Kim, H.-S., and Kim, Y.-J., "The Ionic Liquid as Next Generation Purity Solvent," *NICE*, **21**, 200-205 (2003).
5. 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).
6. Aki, S. N. V., Scurto, A. M., and Brennecke, J. F., "Ternary Phase Behavior of Ionic Liquid (IL)-Organic-CO₂ Systems," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 5574-5585 (2006).