

초임계이산화탄소/유기화합물/이온성액체 계의 삼상거동

임방현, 김종원, 백상민, 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 Peak, 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

상온에서 이온성액체와 초임계이산화탄소는 친환경적인 용매들 중 가장 장래가 유망하다. 이온성액체들은 지극히 낮은 증기압, 유기화합물들과 무기화합물들을 쉽게 용해시키는 능력, 고온에서의 안정성, 화학적인 안정성이 뛰어나며, 분리와 화학반응에서 용매로 사용되고 있다. 초임계유체들은 추출과 분류, 화학반응, 그리고 원료처리와 같은 많은 공정의 응용에 이용될 수 있다. 초임계이산화탄소는 무독성, 불연성, 저렴한 가격 그리고 저온(31.1 °C) 저압(7.38 MPa)의 임계점을 가지기 때문에 큰 매력이 있다. 그 중에서 Brennecke 등은 초임계이산화탄소를 사용하여 유기화합물을 이온성액체로부터 추출해낼 수 있음을 증명하였다. 고압 이산화탄소는 이온성액체에 녹는 반면에 초임계이산화탄소 내에서의 이온성액체의 용해도는 극히 낮으므로 이온성액체로부터 유기화합물을 추출해낼 수 있다. 이러한 속성으로 이산화탄소/이온성액체 이상의 계를 분리할 수 있으며, 이상 반응에도 사용할 수 있다. 본 연구에서는 초임계이산화탄소/유기화합물(methanol 또는 dimethylcarbonate (DMC))/ 이온성액체계의 상평형을 측정 하였다. 이온성액체로는 (1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ([bmim][PF₆]))를 사용하였다. 그리고 이온성액체의 양 및 cell 내에서의 조성에 따른 상평형 변화(Fig.1)와 수분함량 및 온도의 영향을 살펴보았다.

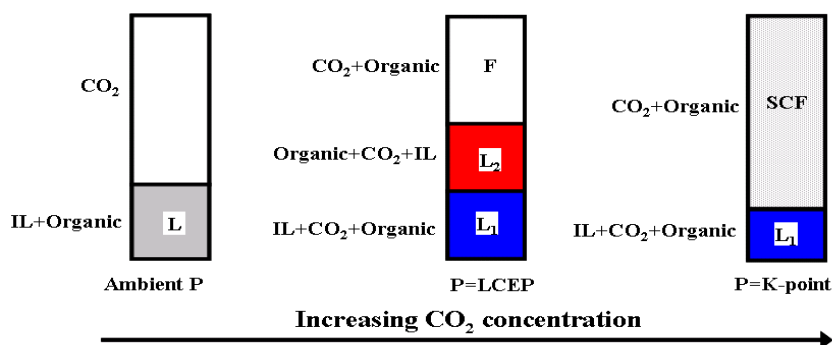


Figure 1. Schematic of the effect of pressure on the phase behavior of a ternary system composed of ionic liquid, an organic, and CO₂

실험

이온성액체로는 (주)씨트리에서 구입한 [bmim][PF₆]을 사용하였고, 99 % 이산화탄소는 대동가스에서 구입하여 사용하였다. 유기화합물은 Sigma-Aldrich에서 구입한 methanol (>99.8 %)과 dimethylcarbonate (>99 %)를 사용하였다. 3성분계의 거동을 살펴기 위하여 측정 장치를 Fig. 2와 같이 구성하였다. 먼저 이온성액체를 6시간 정도 진공으로 만들어 이온성액체에 녹아있는 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.

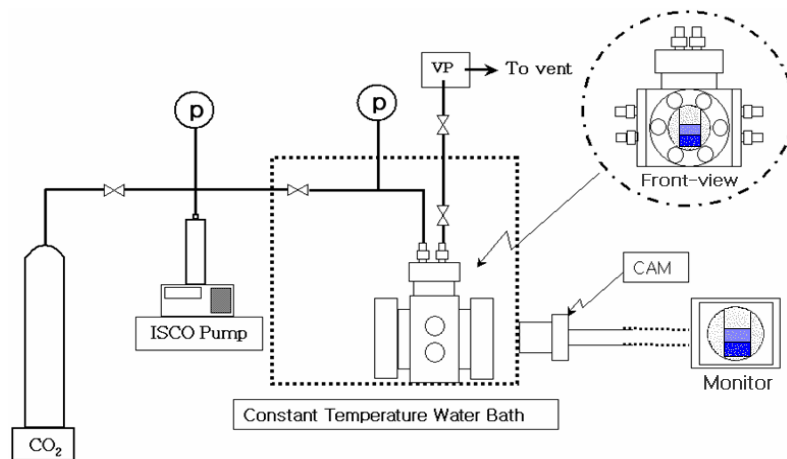


Figure 2. Schematic diagram of an apparatus to measure the phase equilibrium of an ionic liquid/organic compound/CO₂ ternary system.

결과 및 토론

가. 고정된 IL([bmim][PF₆])/MeOH 비에서 IL+ MeOH 양에 따른 상평형 변화

이온성액체와 MeOH의 비를 고정시킨 상태에서 그 합한 양을 변화시키면서 상평형 거동을 살펴 본 결과 vial의 1.22 vol%(IL)이하에서만 K-point가 나타났다. K-point가 나타나지 않는 이유는 K-point는 L₂와 “CO₂+ MeOH”층이 혼합되면서 나타나는 현상인데, L₂가 증가하면서 “CO₂+ MeOH”층 부분을 모두 차지하기 때문이다.

나. 고정된 IL([bmim][PF₆])양에서 MeOH 양의 변화에 따른 상평형 변화

IL의 양을 고정시킨 상태에서 MeOH양을 변화시키면서 상 거동을 살펴 본 결과 Fig.3과 같이 L층의 부피가 증가하다가 LCEP 이후 L₁과 L₂로 상이 나뉘면서 부피가 급격히 감소하는 것을 알 수 있다. 또 다른 특이점은 Fig. 4에서와 같이 LCEP에서 L₁과 L₂로 상이 나뉘는 부피가 5.95 mol% [IL/(IL+ MeOH)]이하에서는 L₁이 L₂보다 작게 나뉘고 L₁과 L₂가 증가하면서 K-point에 도달하며, 6.13 mol% 이상에서는 L₁이 L₂보다 크게 나뉘고 L₁은 감소하면서 L₂는 증가하면서 K-point에 도달하였다.

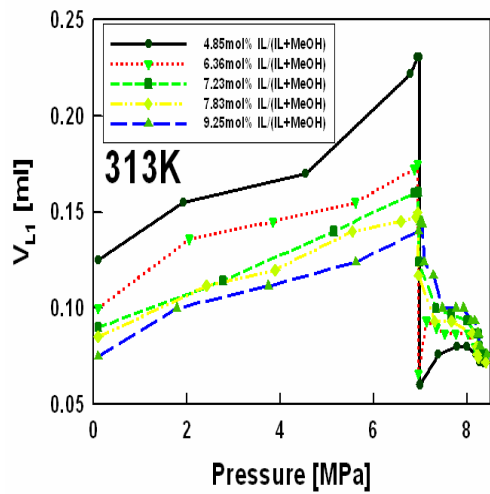


Figure 3. Volume of L₁ Phase vs. Pressure for IL-Methanol System.

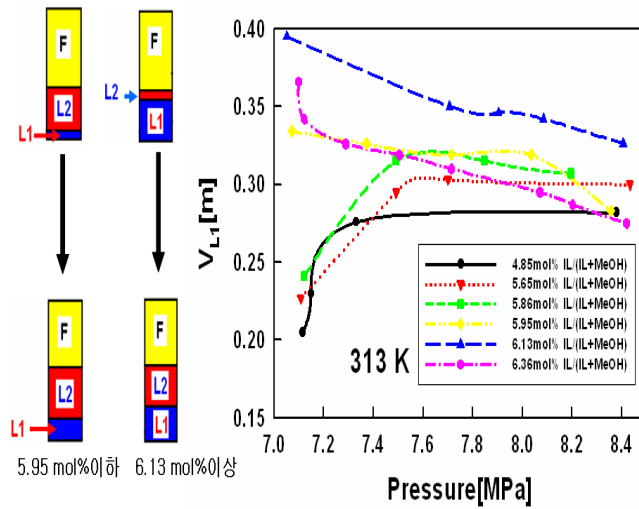


Figure 4. Volume of L₁ Phase for IL/Methanol System above LCEP.

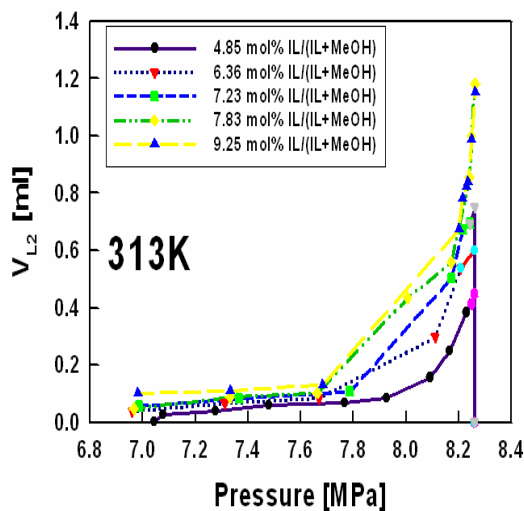


Figure 5. Volume of L₂ Phase vs. Pressure for MeOH/Methanol System.

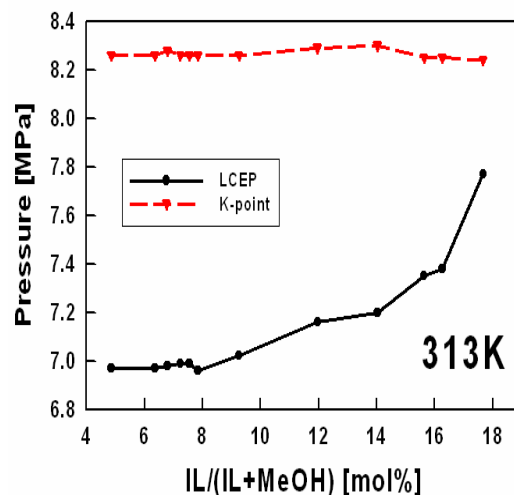


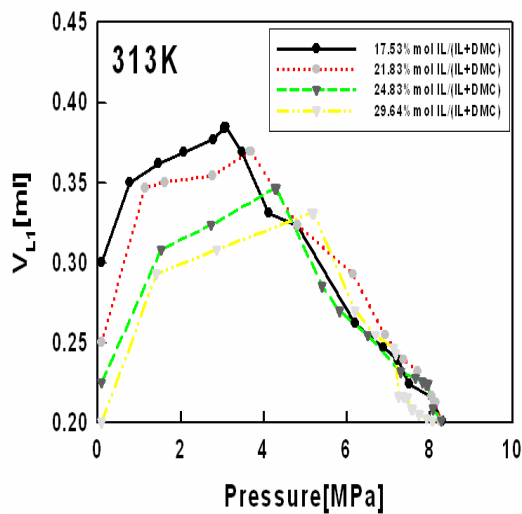
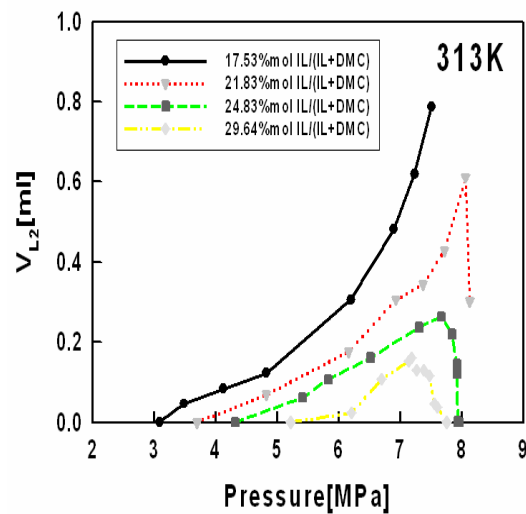
Figure 6. LCEP and K-point Pressure of the Ionic Liquid/Methanol System.

L₂의 부피변화를 살펴보면 Fig. 5와 같이 7.23 mol% 이하에서는 K-point에서 L₂가 증가하면서 “CO₂+ MeOH”층이 사라지며, 7.54 mol% 이하에서는 K-point에서 L₂가 감소하면서 “CO₂+ MeOH”층이 사라졌다. Fig. 6에서는 이온성액체의 mol%가 증가할수록 LCEP의 압력은 증가함을 알 수 있으나 K-point의 압력변화는 미소한 것으로 나타났다.

다. 고정된 IL([bmim][PF₆])양에서 DMC양의 변화에 따른 상평형 변화

IL의 양을 고정시킨 상태에서 DMC양을 변화시키면서 상 거동을 살펴 본 결과 Fig. 7과 같이 L층이 LCEP전에서는 CO₂가 용해되면서 부피가 증가하다가 LCEP이후는 상이 나뉘면서 그 부피가 급격히 감소하는 것을 알 수 있다. 17.53 mol% [IL/(IL+ DMC)] 이하에서는 K-point부근에서 L₂가 증가하면서 사라지며, 17.53 mol% 이하에서는 K-point 부근에서 L₂가 감소하면서 사라졌다. 그리고 이온성액체의 mol%가 증가 할수록 LCEP의 압력은 증가하고 K-point의 압력은 차이가 나지 않았다.

라. 상분리가 되지 않는 이온성액체 mol%와 이온성액체에 함유된 수분의 영향

Figure 7. Volume of L₁ Phase vs. Pressure for IL/DMC system.Figure 8. Volume of L₂ Phase VS. Pressure for DMC/Methanol System.

삼성분계에서 18.47 mol% [IL/(IL+MeOH)] 이상에서는 LCEP가 나타나지 않았으며, 이온성액체에 수분이 10.32 % 이상 포함된 경우에도 LCEP가 나타나지 않았다. 그 이하의 수분을 가진 경우에는 LCEP가 나타났으나 수분함량이 클수록 더 높은 압력에서 LCEP와 K-point가 나타났다.

참고문헌

1. Sudhir N. V. Aki, Aaron M. Scurto, and Joan F. Brennecke. Industrial & Engineering Chemistry Research. 2006.
2. Zhaofu Zhang, Weize Wu, Zhimin Liu, Buxing Han, Haixiang Gao and Tao Jiang. Phys. Chem. Chem. Phys. 2004, 6, 2352-2357
3. Zhmin Liu, Weize Wu, Buxing Han, Zexuan Dong, Guoying Zhao, Jiaqiu Wang. Chem. Eur. J. 2003, 9, 3897-3903
4. Anders Riisager, Rasmus Fehrmann, Rolf W. Berg, Roy van Hal and Peter Wasserscheid. Phys. Chem. Chem. Phys. 2005, 7, 3052-3058
5. Zhaofu Zhang, Weize Wu, Haixiang Gao, Buxing Han, Bo Wang and Ying Huang. Phys. Chem. Chem. Phys. 2004, 6, 5051-5055