

이온성 액체와 초임계이산화탄소를 이용한 carbonate 합성

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

Polymerization of Carbonate in Ionic Liquid and Supercritical CO₂

Bang-Hyun Lim, Gun-Ho Lee, Jong-Won Kim, Sang-Min Peak, Chun-Sup Ra¹,
 and Jae-Jin Shim*

School of Chemical Engineering and Technology Yeungnam University,
¹School of Natural Sciences Yeungnam University
 (jjshim@yu.ac.kr*)

서론

최근 온실가스인 이산화탄소의 환경친화적인 고정화에 관심이 집중되고 있다. 일반적인 화학적 고정법은, 이산화탄소의 반응성이 낮으므로, 모두 고온에서 일어나거나 오랜 반응시간을 필요로 한다. 그러나 초임계이산화탄소 하에서의 유기반응은 확산도가 크고 기-액 계면이 존재하지 않으므로 온화한 조건하에서도 촉진될 수 있다. 특히 epoxide로부터 고리모양 카보네이트의 합성은 맹독성의 phosgene을 사용하지 않기 때문에 환경친화적인 공정이므로 그 동안 이에 관한 여러 가지 균일상 촉매공정이 연구되어져 왔다.

촉매공정에서는 높은 열적 안정성을 가지며 생성물로부터 분리가 쉬운 촉매가 유망하나 대부분 활성이 낮아 140°C 이상의 고온에서도 반응시간이 6시간 이상으로 길다는 단점이 있다. 이에 반하여 CO₂의 화학적인 고정은 소량의 DMF 존재 하에 촉매 없이 이루어졌으나, DMF의 약한 촉매작용으로 인하여 반응시간이 12시간 이상이나 걸렸다. 그들은 또 산-염기성 촉매인 IL을 사용한 경우에 높은 수율을 얻었으나 110°C에서의 반응시간은 저밀도 기체 이산화탄소를 사용하였기 때문에 아직도 6시간 이상이나 걸렸다고 보고되었다. 이러한 단점은 고밀도 초임계이산화탄소를 사용함으로써 극복될 수 있을 것이다.

따라서 본 연구팀에서는 여러 가지 이온성액체(Fig. 1)를 초임계이산화탄소와 함께 사용함으로써 epoxide로부터 여러 가지 carbonate를 합성하는 것을 목표로 하고 있다 (Fig. 2). 또한 dimethyl carbonate를 합성할 예정이다.

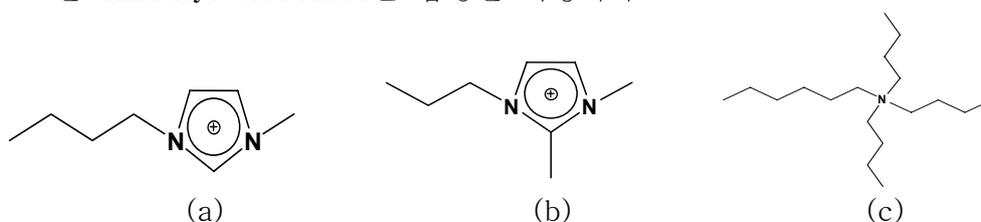


Fig. 1. Cations of ionic liquids: (a) 3-methyl-imidazolium, (b) 2,3-dimethyl-imidazolium, (c) hexyl tributyl ammonium ions. Anions in these ionic liquids are PF_6^- , BF_4^- , CF_3SO_3^- , and $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$.

이온성액체들은 그 구조나 음이온의 종류에 따라 극성이 달라져서 유기화합물이나 물 등에 대한 친화성이 많이 달라지므로 본 연구에서는 여러 가지 종류의 이온성액체를 사용하여 그들이 반응에 어떻게 기여하는가를 측정하고자 한다.

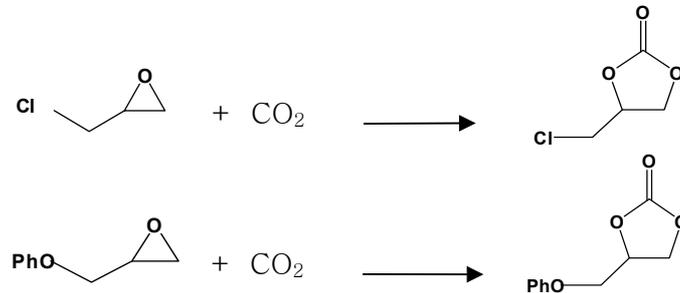


Fig. 2. Two examples of chemical fixation of carbon dioxide through synthesis of carbonates from epoxides in the presence of $[C_8\text{-mim}]^+ [BF_4]^-$ in CO_2

본론 및 결론

가. 이온성액체/이산화탄소 계

3성분 실험에 앞서 이온성액체와 이산화탄소의 이성분계 거동을 확인하기 위하여 이산화탄소의 용해에 의한 부피변화 측정 장치를 Fig. 3과 같이 구성하였다. 장치 내의 모든 불순물을 제거하기 위하여 세제 및 acetone으로 세척하고 이산화탄소로 flushing하였다. Jerguson View Cell에 이온성액체 25cc를 주사기를 이용하여 넣은 다음 진공펌프 (Ulvac GVD-050A)를 이용하여 5×10^{-4} torr로 4시간 정도 진공을 만들어 이온성액체에 녹아 있을지도 모르는 수분을 제거하였다. Jerguson View Cell을 항온 수조에 넣고 수조의 온도를 Lauda Immersion Thermostat B를 이용하여 40, 50, 60, 70°C로 일정하게 ($\pm 0.1^\circ C$) 유지시킨 다음, computer에 의해 일정한 압력으로 조절되는 고압 자동 Syringe Pump (ISCO Model 260D)를 이용하여 Cell 안에 이산화탄소를 공급하였다. 이온성액체와 이산화탄소의 접촉을 활발하게 만들기 위해 이산화탄소를 syringe pump로 이온성액체의 하부로 공급하여 bubbling시켰으며, 장치의 출구 쪽에 metering valve (Hoke Millimite)를 설치하여 이산화탄소의 압력과 유량을 일정하게 유지하였다.

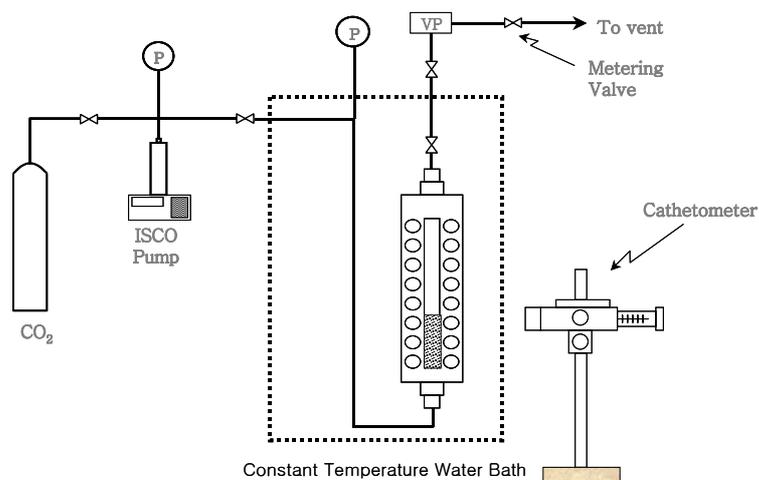


Fig. 3. Schematic diagram of the equipment for swelling of ionic liquid with supercritical carbon dioxide.

Cell 내의 압력은 압력계(Sensotec TJE/GM)로 ± 5 psi의 정확도로 측정하였다. 일정한 온도에서 압력을 400 psi씩 증가시키면서 이온성액체의 액위변화, 즉 부피 변화를 측정하였다. 이온성액체로는 (주)씨트리에서 구입한 $C_8H_{15}F_6PN_2$ (1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate 또는 [bmim][PF₆], 순도 >99%)를 사용하였고, 초임계유체로는 99%의 순도를 갖는 이산화탄소를 대동가스에서 구입하여 사용하였다.

이온성액체와 초임계이산화탄소와의 상평형은 측정하기가 어려우므로 초임계이산화탄소와 접촉하고 있는 이온성액체의 swelling값으로부터 계산하였다. 각각의 압력에 대한 이온성액체의 부피변화 값을 그려보니 아래 Fig. 4과 같이 실험에서 사용한 모든 온도에 대하여 1300-1600 psi까지는 압력이 증가하여 증가율이 일정하였으며, 그 이상의 압력에서는 압력에 따른 증가율이 작았다. 즉, 40°C의 경우 이온성액체의 부피변화가 20%가 될 때 까지는 직선적으로 증가하였지만 23%이상에서는 증가속도가 매우 작게 나타났다. 초기에 나타나는 Henry의 Sorption현상은 비극성 이산화탄소와 이온성액체 [bmim][PF₆]간의 화학적 친화력이 이온성액체와 초임계유체에 존재하는 이산화탄소 사이의 친화력보다 훨씬 더 크기 때문에 나타나는 현상이며, 이산화탄소가 어느 정도 이상 이온성액체 내에 존재하는 경우 유체의 압력이 증가하여도 이온성액체의 부피변화가 작은 것은 이온성액체 내에 존재하는 이산화탄소와 이온성액체간의 화학적 친화력이 초임계유체상에 있는 이산화탄소와의 친화력과 유사하기 때문이라고 사료된다. 온도가 높을수록 부피변화 값이 작아지는 것은 액체 내의 이산화탄소의 활동도가 커져서 이온성액체와의 화학적 친화력이 감소하기 때문이다.

이온성액체는 점도가 매우 크므로 (20°C에서 330 cP) 녹아있는 CO₂가 감압시에 이온성액체로부터 빠져나오는데 시간이 많이 걸렸으며 작은 기포가 형성되면서 액체상이 뿌옇게 관찰되었다. 이온성액체에 녹아 있는 이산화탄소는 액체라 볼 수 있으므로 (Fleming and Koros, 1986), 그 mole부피를 46.2 cm³/mol로 보고 이산화탄소의 용해도를 계산하였다. 이온성액체에 녹아있는 이산화탄소의 양은 mole %로 환산할 경우 40°C, 5000 psi에서 52 mol%인 것으로 나타났다 (Fig. 5).

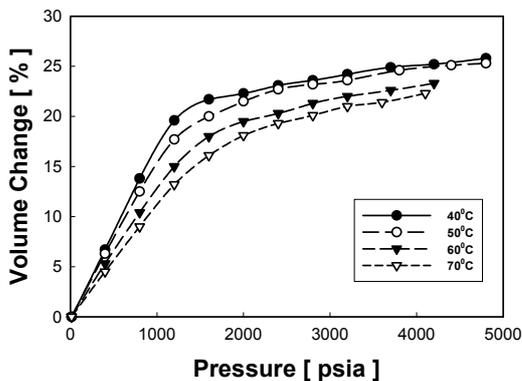


Fig. 4 Swelling of ionic liquid in supercritical carbon dioxide.

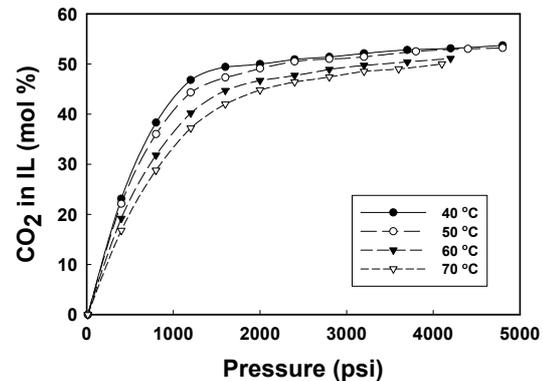


Fig. 5 Solubility of CO₂ in ionic liquid [bmim][PF₆]

나. 이온성액체/유기화합물/이산화탄소 계

유기화합물, 이온성액체가 초임계이산화탄소 내에서 존재할 때의 상평형을 측정하고자 하였다. 유기화합물로는 methyl alcohol과 dimethyl carbonate를 선정하였으며, 이온성액체로는 [bmim][PF₆]를 선택하였다. 삼성분계 실험장치는 아래 Fig. 6과 같으며, 주요 부분은 고압 view cell과 Computer에 연결된 camera system이다. Camera를 이용하여 상분리가 되거나 상이 합쳐지는 지점을 확인하고 그 조건을 찾아낼 수 있다. 이 장

치는 측면에 optical fiber를 장착할 수 있도록 되어 있으므로 UV-visible광을 이용하여 특정한 상의 농도를 측정할 수 있다.

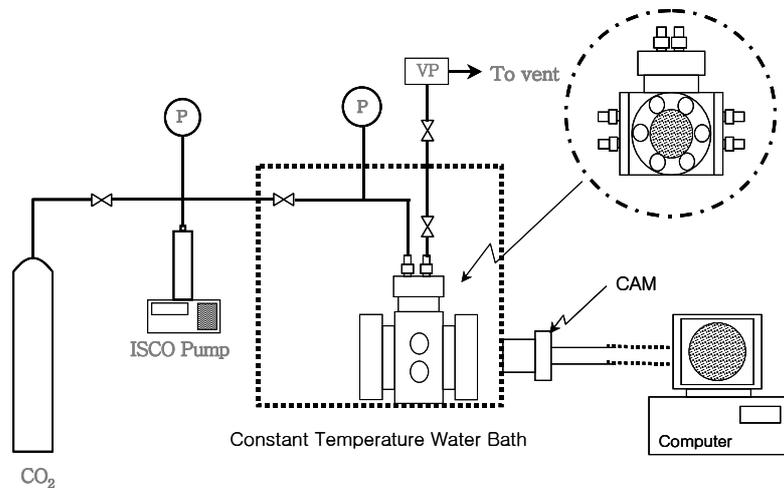


Fig. 6. Schematic diagram of an apparatus to measure the phase equilibrium of an ionic liquid/organic compound/CO₂ ternary system.

그러나 이온성액체 rich-phase의 경우에는 흡광이 UV영역에서 일어나며, 흡광도가 지나치게 커서 peak가 overshoot되어 나타나며 유기화합물은 보통 IR영역에서 나타나므로 이온성액체 내의 유기화합물의 농도를 UV-visible을 이용하여 in situ로 측정하는 것은 불가능하다. 따라서 각 층별 sample의 농도는 따로 채취하여 별도로 측정할 계획이다.

Methanol : IL을 부피비 1:1로 섞은 혼합액의 40°C에서의 압력에 따른 상 변화를 Camera로 촬영하여 Fig. 7에 나타냈다. Brennecke등이 밝힌 바와 같이 methyl alcohol과 [bmim][PF₆]는 상압에서 잘 혼합되므로 (a)와 같이 균일한 상으로 나타났다. 그러나 압력을 올리니 CO₂가 methanol/이온성액체에 잘 녹아들어가서 액상의 부피가 증가하였다. CO₂의 압력을 76 bar로 올리니 (b)에서와 같이 이 혼합액의 상이 IL-rich상 (맨 아래 부분), methanol-rich상(중간부분), CO₂-rich상으로 나뉘었다. 즉, 이 압력이 LCEP (lower critical end-point)인데, IL-rich상의 부피는 methanol-rich상의 부피의 8배가량 되었다. 압력을 83 bar로 올리니 methanol-rich상이 CO₂-rich상과 통합되어 IL-rich과 더불어 2상을 형성하였다(c). IL-rich상은 76 bar의 경우보다 그 부피가 줄어든 것으로 보이는데, 그래도 순수한 IL만의 부피 보다는 큰 것으로 나타났다. 이때의 유체상은 탁하게 변하여 후방이 잘 보이지 않게 되었다(K-점). 압력을 92 bar로 더 높이니 탁하던 유체상이 맑게 변하였다(d). 초기에 가한 이온성액체와 메틸알코올의 농도가 달라지니 LCEP와 K-점의 압력값이 다르게 나타났다. Methanol: IL의 부피비를 2:1로 변화시키니 LCEP는 73 bar로 K-점은 84 bar로 변하였다.

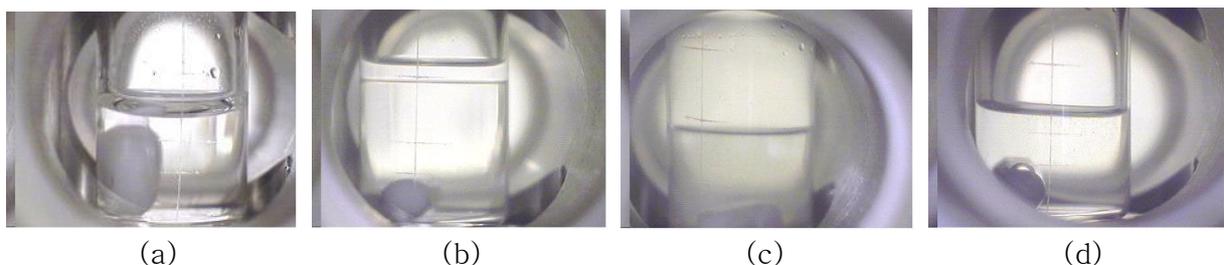


Fig. 7. Photographs of the phase equilibrium behavior of an [bmim][PF₆]/methyl alcohol/CO₂ ternary system at 40°C: (a) 1 bar, (b) 76 bar, (c) 83 bar, (d) 92 bar.