

이온성액체와 초임계이산화탄소계의 이상거동

임방현, 심재진*
 영남대학교 공과대학 응용화학공학부
 (jjshim@yu.ac.kr*)

Binary-Phase Behavior of Ionic Liquid and Supercritical CO₂ Systems

Bang-Hyun Lim, Jae-Jin Shim*
 School of Chemical Engineering and Technology, Yeungnam University
 (jjshim@yu.ac.kr*)

서론

이온성액체는 이온성액체의 놀라운 성질 때문에 새로운 친환경적인 대체 용매로 사용되고 있다. 소금과 같이 금속양이온과 비금속 음이온으로 이루어진 액체로 존재하는 이온성 염을 이온성액체라고 하며, 특히 상온에서 액체로 존재하는 이온성액체를 상온 이온성액체라고 한다. 대부분의 유기용매는 휘발성, 유독성, 가연성이다. 유독성 물질인 유기용매는 반응 후 분리 시에 대기 중으로 휘발되기 때문에 환경오염에 큰 영향을 미쳤다. 그러나 상온 이온성액체는 비휘발성, 무독성, 비가연성이며, 우수한 열적 안정성과 이온전도도를 지니고 있어서 분리 시에 대기 중으로 휘발되지 않기 때문에 환경오염 대체 물질로서 각광 받고 있다. 또한 극성이 커서 무기 및 유기금속 화합물을 잘 용해시키며, 넓은 온도 범위에서 액체로 존재하는 독특한 특성을 가지고 있으므로 촉매, 전기화학 등 광범위한 화학분야에 응용될 수 있다[1-2]. 한편 초임계유체는 화학반응, 추출과 분획, 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 가지고 있으며, 청정용매로서 산업적으로 큰 매력이 있다[3]. 그리하여 상온 이온성액체와 초임계이산화탄소를 친환경 용매로 사용하는 연구가 세계 여러 나라에서 활발하게 연구되고 있다.

초임계이산화탄소는 이온성액체에 잘 용해되는 반면에 초임계이산화탄소에는 이온성액체가 거의 용해되지 않는다. 이온성액체는 불균형적인 유기양이온과 음이온으로 구성되어 있어서 매우 낮은 녹는점을 가진다. 이온성액체의 불균형적인 양이온과 음이온사이의 강한 쿨롱힘은 CO₂/이온성액체계의 상거동을 좌우한다. 또한 큰 양이온의 불균형은 이온들 사이의 한정된 공간을 초래한다. 이러한 한정된 공간으로 인하여 이온성액체 내에 CO₂가 유한적으로 용해된다. 이온성액체는 이온들 사이의 강한 쿨롱 힘으로 인하여 CO₂에 거의 용해되지 않으며, CO₂는 이온성액체에 용해되어 액상의 부피는 커지게 된다. 이러한 성질로 인하여 극히 높은 압력을 가하여도 두 상의 구성과 밀도는 동일하게 될 수 없기 때문에, 혼합임계점에 도달할 수 없다[4].

본 연구에서는 이온성액체 분야의 연구에서 가장 보편적으로 사용되고 있고 쉽게 구입할 수 있는 상온이온성액체([bmim][BF₄], [omim][BF₄])를 선정하여 초임계이산화탄소/이온성액체계에서 이온성액체의 알킬그룹의 크기에 따른 이온성액체 내 이산화탄소의 용해도에 대하여 살펴보았다.

실험

이온성액체와 이산화탄소계의 이성분계 거동을 확인하기 위하여 이산화탄소에 의한 이온성액체의 부피변화 측정장치를 Figure 1과 같이 구성하였다. 이온성액체로서 (주)씨트리에서 구입한 [bmim][BF₄] (순도> 98 %) 및 [omim][BF₄] (순도> 98 %)를 사용하였고, 초임계유체로는 99 %의 순도를 갖는 이산화탄소를 대동가스로부터 구입하여 사용하였다.

장치 내의 모든 불순물을 제거하기 위하여 acetone으로 세척하고 이산화탄소를 흘려보내 건조시켰다. 이온성액체 2.5 ml를 주사기를 이용하여 cell에 넣은 다음, 진공펌프(Ulvac GVD-050A)를 이용하여 5×10^{-4} torr로 6시간 진공을 만들어 이온성액체에 녹아 있는 수분을 제거하였다. cell을 항온수조에 넣고, 설정된 값에서 ± 0.1 K 내로 조절할 수 있는 Lauda Immersion Thermostat B를 이용하여 수조의 온도를 각각 313.15, 323.15, 333.15 K로 일정하게 유지시킨 다음, computer에 의해 일정한 압력으로 조절되는 고압 자동 syringe pump (ISCO Model 260D)를 이용하여 cell 안으로 이산화탄소를 공급하였으며, 일정압력에서 상평형에 도달하는데 필요한 이산화탄소의 양을 측정하였다. 이온성액체와 이산화탄소의 접촉을 활발하게 만들어 상평형에 도달하는 시간을 줄이기 위해 magnetic bar를 회전시켜 주었다. 두 상의 평형에 도달하는 데에는 약 40분 이하가 소요되었다. cell 내에서의 상거동은 camera로 실시간으로 촬영하여 17 inch 크기의 monitor에 비추어진 약 10배로 확대된(길이 기준) cell 표면에 새긴 눈금들을 기준으로 측정된 상계면의 높이를 기준으로 하여 각 상의 부피를 환산하였다. cell 표면의 눈금과 부피와의 관계는 실험 전에 GC용 정밀주사기로 methanol을 0.2 ml씩 cell에 넣은 후 매번 monitor에 나타난 액위를 자로 측정하여 calibration curve로 만들어 두었다. 이러한 방법에 의한 상 부피 측정의 오차는 $\pm 2\%$ 이하이다.

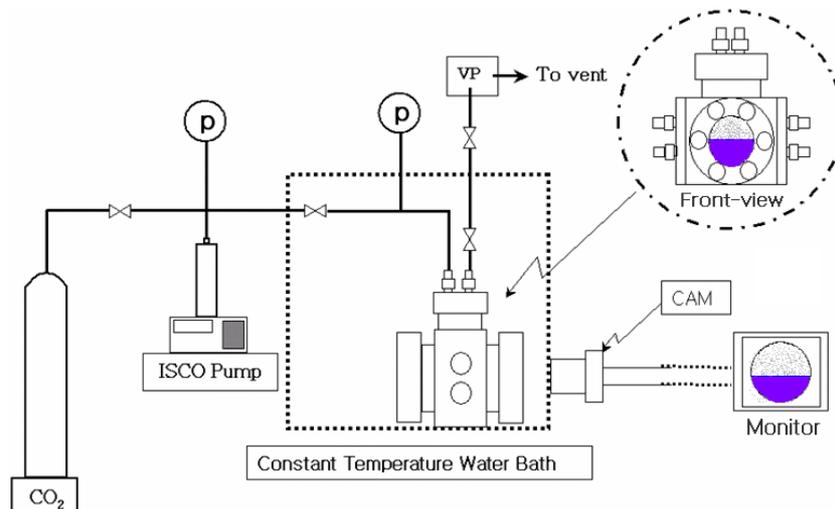


Figure 1. Schematic diagram of the experimental equipment to measure the swelling of ionic liquid in the presence of supercritical carbon dioxide.

결과 및 토론

1. [bmim][BF₄]에 대한 초임계이산화탄소의 용해도

[bmim][BF₄]에 대한 초임계이산화탄소의 용해도를 살펴본 결과 실험에서 사용한 모든 온도에 대하여 9~10 MPa까지는 압력이 증가함에 따른 증가율이 일정하였으나, 그 이상의 압력에서는 증가율이 작았으며 압력이 커짐에 따라 점점 둔화되었다(Figure 2-3). 예를 들면, [bmim][BF₄]의 수분함량이 약 220 ppm이고 온도가 313 K의 경우 이산화탄소의 용해도가 약 0.65 mol%가 될 때까지는 용해정도가 직선적으로 증가하였지만, 그 후 증가속도가 크게 변화하여 0.75 mol%이상에서는 작은 증가속도를 유지하였다. 초기에 나타나는 직선적인 Henry의 Sorption현상은 덩어리가 큰 극성 [bmim][BF₄] 이온들 사이의 공간에 작은 크기의 이산화탄소가 쉽게 들어가기 때문으로 생각된다.

이산화탄소의 용해도가 0.75 mol%를 넘을 때 유체의 압력이 증가하여도 이온성액체의 부피증가속도가 작은 것은 [bmim][BF₄] 이온들 사이의 공간이 이산화탄소의 분자들로 거

의 다 채워지게 되지만 계속 응축하여 들어오는 이산화탄소 분자들이 [bmim][BF₄] 이온들 사이의 공간을 넓히는데 에너지가 소요되기 때문으로 생각된다. 이때에는 이산화탄소가 비극성이어서 극성의 [bmim][BF₄]로부터 받는 인력 및 화학적 친화력이 비교적 작으며, [bmim][BF₄]가 팽창하여도 팽윤에 소요되는 에너지의 변화가 작기 때문에 팽윤속도의 변화가 작은 것으로 판단된다. 한편, 온도가 높을수록 부피변화 값이 작아지는 것은 [bmim][BF₄]의 활동도가 커져서 저온에서 규칙적으로 배열된 이온들 사이의 공간이 점점 불규칙적으로 변함에 따라 이온들 사이의 공간이 감소하기 때문으로 보인다.

[bmim][BF₄]는 점도가 매우 크므로 (313 K, 0.1 MPa, 1196 kg/m³, 50.5 cP) 이산화탄소가 침투하여 들어가는데 시간이 많이 걸릴 뿐만 아니라 액체 내에 녹아있던 CO₂가 감압시에 빠져나오는데 많은 시간이 걸리고, 작은 기포가 형성되면서 [bmim][BF₄]가 뿌옇게 나타났다. 이것은 이산화탄소가 사극자모멘트(quadrupole moment)를 가지고 있으므로 완전한 비극성 분자가 아니라 약한 극성을 가지고 있어 [bmim][BF₄]와 어느 정도의 인력이 작용하기 때문으로 보인다. 그리고 [bmim][BF₄]의 수분함량이 약 220 ppm일 때가 약 2000 ppm일 때보다 이산화탄소의 용해도가 크게 나타난 것으로 보아 이산화탄소가 [bmim][BF₄]에 용해되는 것을 수분이 방해하는 것으로 생각된다.

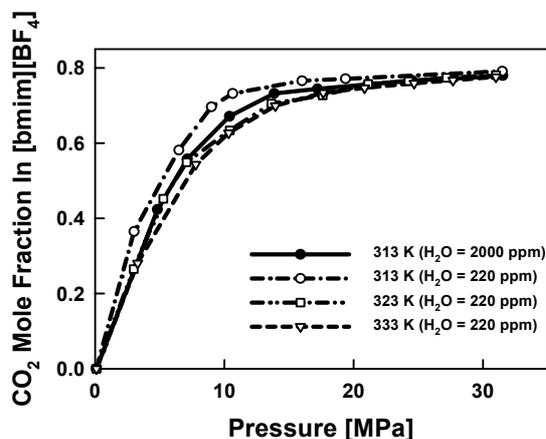


Figure 2. Solubility of CO₂ in [bmim][BF₄] with water mass fraction.

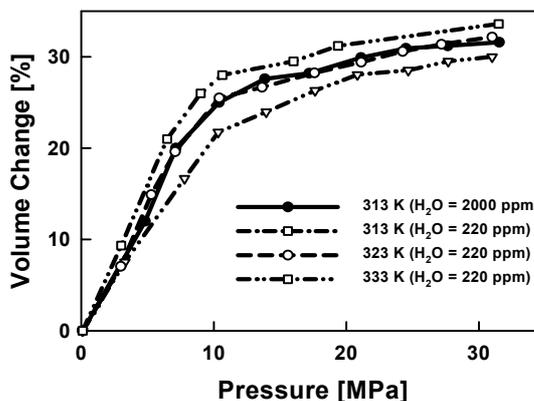


Figure 3. Swelling of CO₂ in [bmim][BF₄] with water mass fraction in supercritical carbon dioxide.

2. [omim][BF₄]에 대한 초임계이산화탄소의 용해도

[omim][BF₄]에 대한 초임계이산화탄소의 용해도를 살펴본 결과 그 거동은 [bmim][BF₄]와 유사하게 나타났다(Figure 4). 이러한 거동은 이온성액체의 성질이 유사하기 때문인데 [bmim][BF₄]와 차이점은 [omim][BF₄]가 [bmim][BF₄]보다 양이온인 알킬그룹이 더 크기 때문에 [omim][BF₄]에 이산화탄소가 더 많이 용해되었다. 앞에서 우리는 이온성액체 내 수분함량이 증가할수록 이산화탄소의 용해되는 양이 줄어드는 것을 알 수 있었다. 그러나 [omim][BF₄]의 수분함량이 4200 ppm으로 [bmim][BF₄]의 수분함량인 2000 ppm 보다 수분함량이 더 크지만, [omim][BF₄]에 더 많은 양의 이산화탄소가 용해됨을 알 수 있다. 더욱이 이전의 [bmim][PF₆]에 대한 연구와 비교하여 보면, [omim][BF₄]용해도가 [bmim][PF₆]의 용해도만큼 이산화탄소가 잘 용해됨을 알 수 있다(Figure 5)[5].

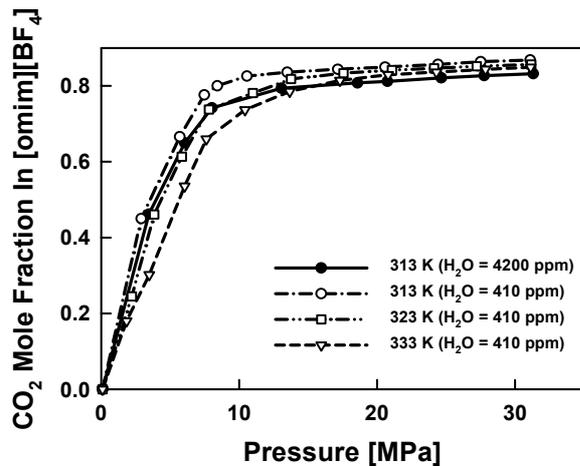


Figure 4. Solubility of CO₂ in [omim][BF₄] with water mass fraction.

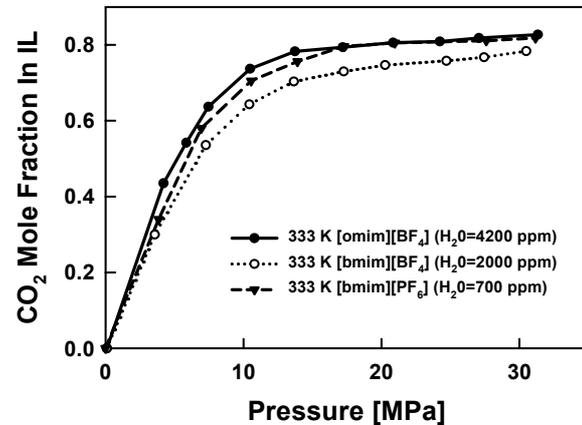


Figure 5. Solubility of CO₂ in Ionic Liquids with water mass fraction.

결론

이온성액체에 대한 초임계이산화탄소의 용해도는 313~333 K에서 9~10 MPa까지 압력이 증가함에 따른 증가율이 일정하였으나, 그 이상의 압력에서는 증가율이 작았으며 압력이 커짐에 따라 점점 둔화되었다. 온도와 이온성액체내 수분함량이 증가할수록 이산화탄소의 용해도는 떨어졌다. 이온성액체를 이루고 있는 알킬 그룹이 커질수록 이산화탄소의 용해도는 증가함을 알 수 있다. 알킬그룹의 크기가 증가하여도 이산화탄소의 용해도는 온도와 이온성액체내 수분함량의 영향을 받았다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 지방기술혁신사업(RTI04-01-04)의 지원에 의한 것임을 밝힙니다.

참고문헌

1. Kim, H.-S., and Kim, Y.-J., "The Ionic Liquid as Next Generation Purity Solvent," *NICE*, **21**, 200-205 (2003).
2. Olivier, H., and Magna, L., "Ionic liquids: perspectives for organic and catalytic reactions," *J. Mol. Catal. A. Chem.*, **182-183**, 419-437 (2002).
3. 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).
4. Fu, D.-B., Sun, X.-W., Pu, J.-J., and Zhao, S.-Q., "Effect of Water Content on the Solubility of CO₂ in the Ionic Liquid [bmim][PF₆]," *J. Chem. Eng. Data.*, **51**, 371-375 (2006).
5. Lim, B.-H., Kim, J.-W., Peak, S.-M., Son, B.-K., Ra, C.-S., and Shim, J.-J., "Solubility of Supercritical CO₂ in the Ionic Liquid," *Theories and Applications of Chem. Eng.*, **12**(2), 1703-1706 (2006).