

## Methylsulfate 음이온을 갖는 이온성 액체에 대한 이산화탄소의 용해도

정준영 · 이병철★

한남대학교 나노생명화학공학과

(2011. 12. 6. 접수, 2011. 12. 8. 수정, 2011. 12. 9. 승인)

### Solubility of carbon dioxide in ionic liquids with methylsulfate anion

Jun Young Jung and Byung Chul Lee★

Department of Chemical Engineering and Nano-Bio Technology, Hannam University,  
Daejeon 305-811, Korea.

(Received December 6, 2011; Revised December 8, 2011; Accepted December 9, 2011)

**요 약:** Methylsulfate 음이온을 갖는 이미다졸리움계 이온성 액체들을 대상으로 이온성 액체에 녹는 이산화탄소의 용해도를 측정하고, 이온성 액체가 가지고 있는 양이온의 변화에 따른 용해도의 차이를 비교하였다. 본 연구에서 사용한 methylsulfate 음이온을 가진 이온성 액체는 1-ethyl-3-methylimidazolium methylsulfate ([emim][mSO<sub>4</sub>])와 1-butyl-3-methylimidazolium methylsulfate ([bmim][mSO<sub>4</sub>])였다. 가변부피투시창(variable-volume view cell)이 장착된 고압용 상평형 장치를 사용하여 303.15 K에서 343.15 K까지 온도를 변화시키면서 여러 가지 조성을 갖는 이온성 액체와 이산화탄소의 혼합물의 기포점 압력을 측정함으로써 이온성 액체에서의 고압 이산화탄소의 용해도를 측정하였다. 이온성 액체에서 이산화탄소의 농도가 증가함에 따라 압력이 급격히 증가하였으며, 온도가 증가함에 따라 용해도는 감소하였다. 또한 이미다졸리움 양이온에 붙어 있는 알킬 체인의 길이가 길수록 높은 용해도를 가지는 것으로 나타났다. Peng-Robinson 상태방정식을 사용하여 이온성 액체와 이산화탄소 혼합물 시스템에 대한 상평형 모델링을 수행하였다.

**Abstract:** Solubility data of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) in the imidazolium-based ionic liquids with methylsulfate anion are presented at pressures up to about 45 MPa and at temperatures between 303.15 K and 343.15 K. The ionic liquids studied in this work were 1-ethyl-3-methylimidazolium methylsulfate ([emim][mSO<sub>4</sub>]), 1-butyl-3-methylimidazolium methylsulfate ([bmim][mSO<sub>4</sub>]). The solubilities of CO<sub>2</sub> were determined by measuring the bubble point or cloud point pressures of the binary mixtures using a high-pressure equilibrium apparatus equipped with a variable-volume view cell. The equilibrium pressure increased very steeply at high CO<sub>2</sub> compositions. The CO<sub>2</sub> solubility in ionic liquids increased with increase of the total length of alkyl chains attached to the imidazolium cation of the ionic liquids. The phase equilibrium data for the CO<sub>2</sub> + ionic liquid systems have been correlated using the Peng-Robinson equation of state.

**Key words:** ionic liquid, carbon dioxide, solubility, imidazolium, methylsulfate, Peng-Robinson equation of state

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)42-629-8838 Fax : +82-(0)42-629-8835

E-mail : bclee@hannam.kr

## 1. 서 론

이온성 액체는 매우 낮은 증기압과 비폭발성, 열적 안정성을 가져 환경적으로 유리한 장점을 가진 액체이다. 또한 다양한 무기물, 유기물, 고분자 물질을 용해시킬 수 있으며, 이온결합 소수성, 용해도, 점도, 밀도 등의 물리화학적 특성을 쉽게 변화시킬 수 있고 100 °C 이하의 비교적 낮은 온도에서 액체 상태로 존재하는 이온성 염으로써 액상 흡수제로 이용되는데 있어서 기존의 흡수제가 가지는 휘발성, 낮은 열적 안정성, 높은 재생 에너지 요구량과 낮은 이산화탄소 (CO<sub>2</sub>) 흡수능 등의 문제점들을 해결할 수 있는 장점들을 가지고 있다. 또한 다양한 음이온 변화에 의한 CO<sub>2</sub> 흡수능을 향상시킬 수 있다.<sup>1,2</sup> 이러한 여러 장점들로 인해 이온성 액체는 차세대 흡수제로 지목되고 있다. 특히 현재 CO<sub>2</sub>를 포집하기 위해 대량의 에너지가 소비되는 문제점을 극복할 수 있는 대안기술로 이온성 액체를 이용하는 기술이 떠오르고 있으며 선진국을 중심으로 차세대 CO<sub>2</sub> 흡수제로서 연구되고 있다.

이온성 액체는 압력이 증가함에 따라 이산화탄소 흡수능이 증가하는 물리 흡수제의 특성을 가지고 있다. 따라서 고압에서 운전이 가능한 연소 전 이산화탄소 포집공정에 유리하다. 연소 전 이산화탄소 포집기술은 석탄의 가스화 또는 천연가스의 개질반응에 의한 합성가스(주로 CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>)를 생산한 후, 수성가스 전이반응(water gas shift reaction, CO + H<sub>2</sub>O → CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>)을 통해 일산화탄소를 수소와 이산화탄소로 전환시키고 이산화탄소를 포집하는 기술이다. 이는 이산화탄소를 고압(20~60 atm)에서 포집하고 저압에서 회수하는 기술이다. 따라서 이산화탄소 분리 시 에너지 소비가 낮아 이산화탄소 분리 비용을 크게 줄일 수 있다는 장점을 가지고 있다. 따라서 비수용성인 이온성 액체 흡수제를 이 기술에 이용한다면 혁신적으로 이산화탄소 포집 비용을 줄일 수 있다는 장점을 가지고 있다. 이러한 기술에 적용되는 이온성 액체를 개발하여 적용하기 위해서는 이온성 액체와 이산화탄소 혼합물의 이성분계 상거동에 대한 열역학적 데이터가 필수적으로 요구된다.

최근에 들어서 다양한 분야에서의 이온성 액체에

대한 연구가 매우 활발하게 진행되고 있기 때문에 최근에서야 이온성 액체에 대한 용해도 및 상평형 측정 결과가 국제학회에서 일부 발표되는 실정이며 이온성 액체를 포함하는 시스템에 대한 열물성 자료나 상평형 자료가 매우 부족한 실정이다. 새로운 종류의 이온성 액체들이 계속해서 합성됨으로서 이들을 포함하는 다양한 시스템의 상거동에 관한 실험 데이터가 매우 필요한 실정이며, 이에 따라 전 세계적으로 열역학 분야의 연구자들을 중심으로 이 분야에 대한 연구도 매우 활발하게 진행되고 있다.

이에 따라 본 연구에서는 methylsulfate 음이온을 공통으로 갖는 이미다졸리움계 이온성 액체에 대한 CO<sub>2</sub>의 용해도를 가변투시창이 장착된 고압 상평형 장치를 이용하여 측정하였다. 온도와 조성을 변화시키면서 이온성 액체와 CO<sub>2</sub>의 혼합물에서의 기포점 압력을 측정함으로써 이온성 액체에 녹는 CO<sub>2</sub>의 용해도를 결정하였으며, 그 결과에 대하여 Peng-Robinson 상태방정식을 사용한 열역학적 모델링 연구를 수행하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 실험 재료

본 연구에서 사용한 이온성 액체는 Sigma-Aldrich 사로부터 구입하였다. 이온성 액체 시료는 실험 전 용해도 측정 실험을 위한 셀 안에 넣고 진공펌프를 이용하여 상온에서 며칠 동안 진공을 걸어 주어 시료에 남아 있을 수 있는 휘발성 물질이나 수분을 제거하였다. 실험에 사용된 이온성 액체와 그 특성치를 Table 1에 나타내었다. 실험에 사용된 이산화탄소는 명신가스 사로부터 구입하였으며 99.99%의 높은 순도를 가졌다. 이온성 액체와 이산화탄소 가스는 추가적인 정제 없이 그대로 사용하였다.

### 2.2. 실험 장치 및 방법

이온성 액체에 대한 CO<sub>2</sub>의 용해도를 측정하기 위한 실험장치는 가변부피 투시 셀(variable-volume view cell)이 장착되어 있는 고압 상거동 측정 장치로서 장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 본 실험 장치와 실험 방법에 대한 상세한 묘사는 본 연구실에서 발표

Table 1. Ionic liquids studied in this work

Chemical name	Abbreviation	CAS number	Molecular mass	Purity [mass %]
1-ethyl-3-methylimidazolium methylsulfate	[emim][mSO <sub>4</sub> ]	516474-01-4	222.26	≥98.0
1-butyl-3-methylimidazolium methylsulfate	[bmim][mSO <sub>4</sub> ]	401788-98-5	250.32	≥97.0

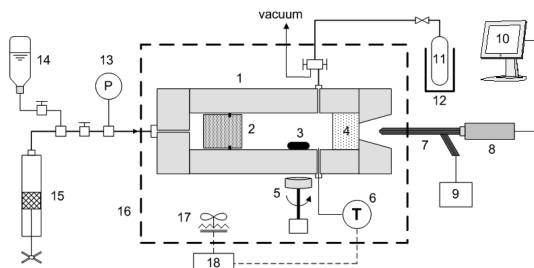


Fig. 1. A schematic diagram of the experimental apparatus: (1) variable-volume view cell; (2) piston; (3) spin bar; (4) sapphire window; (5) magnetic stirrer; (6) temperature indicator; (7) borescope; (8) CCD camera; (9) light source; (10) monitor; (11) CO<sub>2</sub> sample cylinder; (12) Dewar flask; (13) Heise pressure gauge; (14) water; (15) pressure generator; (16) air bath; (17) heater and fan; (18) temperature controller.

한 다른 논문에도 설명되어 있다.<sup>3,4</sup> 이 장치 중 가장 핵심적인 부분인 가변부피 투시 셀은 내경 16 mm와 외경 70 mm의 크기와 약 31 cm<sup>3</sup>의 내부 부피를 가진 실린더 모양의 고압용기이다. 셀의 부피를 변화시키기 위하여 셀 안에 피스톤이 설치되어 있으며, 셀 내부를 관찰할 수 있도록 셀의 한쪽에 사파이어 투시 창(sapphire window)이 설치되어 있다. Pressure generator (High Pressure Equipment Co. model 50-6-15)는 물을 압축시켜 피스톤을 이동시킴으로써 셀 내부의 부피를 감소시켜 셀의 압력을 높이거나 낮추는 역할을 한다. 압력은  $\pm 0.05$  MPa의 정밀도를 가진 정밀 압력계(Dresser Heise model CC-12-G-A-02B)로 측정하였으며, 실험 온도는 셀 내부로 연결한 RTD (Pt-100Q)로 감지하여  $\pm 0.1$  K의 정확도로 측정하였다. 셀의 온도는 온도조절장치가 부착된 강제순환식 air bath를 사용하여 일정하게 유지시켰다. Borescope (Olympus model R080-044-000-50)와 CCD 카메라(WAT-202B)를 모니터에 연결하여 투시 창을 통해 셀 내부에서 일어나는 상거동을 육안으로 관찰하였으며, 셀 내부의 용액을 혼합시키기 위하여 셀의 아래쪽에 마그네틱 교반기를 설치하였다. 가변부피 투시 셀을 사용하는 가장 큰 특징은 실험하는 동안 시스템의 조성을 일정하게 유지시켜 준다는 것이다. 조성이 알려진 유체 혼합물을 포함하고 있는 셀의 부피를 변화시키면서 셀에 설치되어 있는 투시 창을 통하여 셀 안에서 일어나고 있는 상변화를 관찰함으로써 혼합물의 상평형 거동을 매우 쉽게 측정할 수 있다.

본 연구에서 가변부피 투시 셀 장치를 사용하여 이

온성 액체에 녹는 CO<sub>2</sub>의 용해도를 측정하기 위한 실험방법은 기포점(bubble point) 측정 방법이다. 이 방법은 온도를 일정하게 유지시키면서 조성을 알고 있는 이온성 액체와 CO<sub>2</sub> 혼합물을 가압하여 단일상으로 만든 후 압력을 서서히 감소시키면 기포들이 발생하기 시작하는 압력에 도달하는데, 이때의 압력을 기포점 압력이라고 한다. 온도와 혼합물의 조성을 변화시키면서 기포점 압력을 측정하였는데, 그 실험방법을 간략하게 설명하면 다음과 같다. 먼저 gas-tight syringe를 사용하여 임의의 양(약 8 g)의 이온성 액체 시료를 취한 후 질량을 측정한 후 이를 stirring bar와 함께 가변부피 셀 안으로 넣는다. 다음으로 셀에 피스톤, 오링, 그리고 사파이어 투시창을 결합한 후 셀을 air bath 내부에 장착시킨다. 주입된 이온성 액체의 질량은  $\pm 0.1$  mg의 정밀도를 가지는 정밀저울(AND model HM-30)을 사용하여 측정하였다. 이온성 액체 내부에 있을지 모르는 공기나 불순물 가스를 제거하기 위해 진공펌프를 사용하여 셀 내부를 상온에서 24시간 정도 진공처리를 하였다. 이를 통해 셀 내부의 액상은 순수한 이온성 액체가 존재하도록 하고 기체상은 완전한 진공 상태가 되게 하였다. 이 상태에서 CO<sub>2</sub> 기체가 들어가 있는 샘플 실린더를 셀에 연결한 후 CO<sub>2</sub>를 셀 안으로 주입한다. 정밀 저울을 사용하여 주입하기 전과 후의 CO<sub>2</sub> 샘플 실린더의 무게를 측정하면 주입된 CO<sub>2</sub>의 질량이 결정된다. 샘플 실린더의 무게는  $\pm 1$  mg의 정밀도를 가지는 정밀저울(Precisa model 1212 M)을 사용하여 측정하였다. CO<sub>2</sub> 주입 시에 주입 라인에 남아 있는 CO<sub>2</sub> 기체의 손실을 방지하기 위하여, CO<sub>2</sub> 기체를 주입한 후 샘플 실린더를 바로 액체 질소로 채워진 Dewar flask 안으로 실린더를 담가 주입 라인에 있는 CO<sub>2</sub> 기체를 다시 실린더 안으로 완전히 회수하였다.

시스템의 온도가 원하는 온도에서 일정하게 유지될 때, 시스템의 압력을 변화시키면서 조성이 일정하게 유지되는 이온성 액체와 CO<sub>2</sub> 혼합용액의 상변화를 관찰하였다. 먼저 시스템의 압력을 계속 증가시키면 CO<sub>2</sub>가 이온성 액체에 용해되어 결국 셀 안에 있는 유체는 단일 균일상이 된다. 실험이 진행되는 동안 교반기를 사용하여 셀 내부의 용액을 계속적으로 교반시킨다. 온도가 일정하게 유지되고 혼합물 용액이 단일상으로 유지되면 압력을 서서히 낮춘다. 압력이 감소함에 따라 단일상으로부터 아주 조그만 CO<sub>2</sub> 기포들이 나오기 시작하는 압력에 도달하는데, 이때의 압력이 기포점 압력이다. 물분율 기준으로 CO<sub>2</sub>의 조성이 높

을 때에는(약 0.4 이상) 기포점 현상이 관찰되는 대신 구름점(cloud point) 현상이 관찰되었다. 구름점은 용액이 단일상에서 액-액 상으로 변하는 압력으로 이 압력에 도달하면 용액의 모습이 구름에 둘러싸인 것처럼 뿌옇게 변하게 된다. 본 실험에서 구름점은 셀 안에서 교반되는 stirring bar가 안보일 때로 정의하였다. 기포점 및 구름점 압력 측정에 대한 불확실도는 0.02 MPa였다. 일관되고 정확한 측정을 재현하기 위하여 모든 측정은 각 온도에서 최소한 두 번 이상 반복하였다. 온도를 약 10 °C 간격으로 증가시키면서 같은 방법으로 기포점 또는 구름점 압력을 측정하여 주어진 CO<sub>2</sub> 조성에서의 압력-온도(P-T) 선도를 완성하였다.

### 3. 모델링

이온성 액체와 기체의 혼합물 시스템에서 이온성 액체는 비휘발성이기 때문에 기체상에는 순수 기체만이 존재한다. 상평형을 위한 조건은 일정한 온도와 압력에서 기체 성분의 플레시티(fugacity)가 두 상에서 모두 같은 값을 가질 때 충족된다.

$$f_1^{gas} = \hat{f}_1^{II} \quad (1)$$

여기서  $f_1^{gas}$ 와  $\hat{f}_1^{II}$ 는 각각 기체상과 이온성 액체 상에서 CO<sub>2</sub>(성분 1)의 플레시티이다. 온도와 압력에 대한 플레시티의 관계식은 상태방정식을 사용하여 표현될 수 있다. 본 연구에서 사용한 열역학 모델은 Peng-Robinson 상태방정식(PR-EoS)이다. PR-EoS는 여러 가지 상태방정식 중에서 가장 많이 사용되는 상태방정식 중의 하나로 다음과 같이 표현된다.<sup>5</sup>

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)+b(V-b)} \quad (2)$$

이온성 액체 상 용액에 대한 상태방정식 매개변수 ( $a$ ,  $b$ )를 계산하기 위해서는 용액에 포함되어 있는 순수성분들의 상태방정식 매개변수들과 용액의 조성으로부터 혼합 용액의 매개변수를 계산하는 혼합법칙(mixing rules)이 필요한데, 다음의 식들을 사용하였다

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (3)$$

$$a_{ij} = (a_{ii} a_{jj})^{1/2} (1 - k_{ij}) \quad (4)$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad (5)$$

$$b_{ij} = \left( \frac{b_i + b_j}{2} \right) (1 - l_{ij}) \quad (6)$$

위 식에서  $x_i$ 는 혼합물에서  $i$  성분의 조성(몰분율)이며, 식 (5)에서  $b_{ii}=b_i$ ,  $b_{jj}=b_j$ , 식 (4)와 (6)에서  $k_{ij}$ 와  $l_{ij}$ 는 이성분 상호작용 매개변수(binary interaction parameter)이다. 순수 성분  $i$ 에 대한 EoS 매개변수들은 다음의 식으로부터 얻어진다.

$$a_{ii} = \frac{0.457235R^2 T_{ci}^2}{P_{ci}} \left[ 1 + (0.37464 + 1.54226\omega_i - 0.26992\omega_i^2) \left( 1 - \sqrt{\frac{T}{T_{ci}}} \right)^2 \right] \quad (7)$$

$$b_i = \frac{0.077796RT_{ci}}{P_{ci}} \quad (8)$$

기체상과 액체상에서의 CO<sub>2</sub> 성분의 플레시티는 각각 다음의 식들로부터 계산된다.

$$\ln f_1^{gas} = \ln P + (Z_1 - 1) - \ln \left( Z_1 - \frac{b_1 P}{RT} \right) - \frac{a_{11}}{2\sqrt{2}b_1 RT} \ln \left[ \frac{Z_1 + (\sqrt{2} + 1)b_1 P/RT}{Z_1 - (\sqrt{2} - 1)b_1 P/RT} \right] \quad (9)$$

$$\ln \hat{f}_1^{II} = \ln(x_1 P) + \left( \frac{2}{b} \sum_j x_j b_{1j} - b \right) (Z - 1) - \ln \left( Z - \frac{bP}{RT} \right) - \frac{a}{2\sqrt{2}bRT} \left[ \frac{2}{a} \sum_j x_j a_{1j} - \left( \frac{2}{b} \sum_j x_j b_{1j} - 1 \right) \right] \ln \left[ \frac{Z + (\sqrt{2} + 1)bP/RT}{Z - (\sqrt{2} - 1)bP/RT} \right] \quad (10)$$

여기에서  $Z_1 = PV_1^{gas}/RT$ 와  $Z = PV^{II}/RT$ 이다.  $V_1^{gas}$ 와  $V^{II}$ 는 각각 기체 상과 이온성 액체 상의 몰부피이다.

PR-EoS 모델을 사용하기 위해서는 각각의 순수 성분들에 대한 임계성질과 이심인자(acentric factor)에 대한 값들이 필요하다. 이 값들은 CO<sub>2</sub>에 대해 잘 알려져 있지만 이온성 액체에 알려져 있지 않다. 그러므로 PR-EoS 모델을 사용하기 위해서는 먼저 이온성 액체에 대한 임계성질과 이심인자 값들을 추정하여야 한다. 본 연구에서는 이온성 액체에 대한 임계온도( $T_c$ )와 임계압력( $P_c$ )과 이심인자( $w$ )를 추정하기 위하여 그룹기여 방법에 기초한 Lydersen, Joback, Reid의 방법을 통합하고 수정한 방법으로서 Valderrama와 Rojas가 이온성 액체의 임계값들과 이심인자 등을 계산할 때 사용하도록 제시한 수정된 Lydersen-Joback-Reid 방법을 이용하였다.<sup>6</sup> 이 방법을 사용하여 구한 이온성 액체의 임계성질 및 이심인자 값들을 CO<sub>2</sub>에 대한 값들과 함께 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Critical properties and acentric factor of ionic liquids and CO<sub>2</sub>

Substance	Critical temperature T <sub>c</sub> (K)	Critical pressure P <sub>c</sub> (MPa)	Acentric factor w
CO <sub>2</sub>	304.2	7.38	0.224
[emim][mSO <sub>4</sub> ]	1053.6	4.59	0.340
[bmim][mSO <sub>4</sub> ]	1081.6	3.61	0.411

주어진 온도에서 CO<sub>2</sub> + 이온성 액체 시스템에 대한 상평형 계산은 여러가지 CO<sub>2</sub> 조성에서 식 (1)의 상평형 관계식과 식 (2)의 PR-EoS를 만족시키는 평형 압력을 계산하여 P-x<sub>1</sub> 그래프를 완성하는 것이다. 이를 위해서는 먼저 식 (4)과 식 (6)에 주어진 이성분 상호작용 매개변수, k<sub>ij</sub>와 l<sub>ij</sub>값을 결정하여야 한다. 본 연구에서는 IMSL/Math library의 UNLSF subroutine (Levenberg-Marquardt algorithm을 이용한 비선형 최소자승 문제 풀이법)을 사용하여 실험 데이터를 PR-EoS 모델에 상관시킴으로써 k<sub>ij</sub>와 l<sub>ij</sub>의 최적값을 구하였다.<sup>7,8</sup> 기포점 실험 데이터를 PR-EoS에 대입시키고 다음의 목적함수를 최소화하는 k<sub>ij</sub>와 l<sub>ij</sub>의 최적값을 얻었다.

$$F = \sum_{m=1}^N \frac{|P_m^{\text{calc}} - P_m^{\text{exp}}|}{P_m^{\text{exp}}} \quad (11)$$

여기서, P<sub>m</sub><sup>exp</sup>는 데이터 포인트 m에 대한 실험값이고 P<sub>m</sub><sup>calc</sup>는 같은 데이터 포인트에 대하여 PR-EoS에 의한 계산된 값이며, N은 데이터 포인트의 개수다. 주어진 온도에서 k<sub>ij</sub>와 l<sub>ij</sub>의 최적값을 사용하여 액상 조성 (x<sub>1</sub>)을 0부터 1까지 작은 간격으로 변화시키면서 식 (1)을 만족시키는 압력의 계산을 반복함으로써 P-x<sub>1</sub> 선도를 완성하였다. 이 계산을 위해서는 IMSL/Math library의 NEQNF subroutine (modified Powell hybrid algorithm을 이용한 비선형 연립방정식 풀이법)을 사용하였다.<sup>7,8</sup>

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1. 이온성 액체의 CO<sub>2</sub> 흡수능

일반적으로 이온성 액체에 대한 CO<sub>2</sub>를 비롯한 기체의 용해도는 압력의 증가에 비례하며 온도에 반비례하여 일정하게 증가 혹은 감소하는 경향을 보인다. 특히 이러한 경향은 물리적 흡수에 의존하는 대부분의 이온성 액체에 공통적으로 적용되며, CO<sub>2</sub> 흡수능이 큰 화학적 흡수의 경우에도 일정량의 CO<sub>2</sub> 흡수 후

Table 3. Experimental bubble or cloud point data for various mole fractions of CO<sub>2</sub> in the CO<sub>2</sub> + [emim][mSO<sub>4</sub>] system

Mole fraction of CO <sub>2</sub> , x <sub>1</sub>	T (K)	P (MPa)	Phase behavior
0.0783	302.75	0.75	b*
	313.55	0.90	b
	323.25	1.10	b
	332.95	1.30	b
	342.25	1.55	b
0.1277	303.85	1.25	b
	313.25	1.50	b
	323.65	1.75	b
	333.15	2.15	b
	342.85	2.50	b
0.1511	304.55	1.80	b
	313.95	2.15	b
	323.15	2.55	b
	332.55	3.00	b
	342.75	3.50	b
0.2278	304.15	2.85	b
	313.55	3.50	b
	323.55	4.35	b
	332.65	5.20	b
	343.05	6.15	b
0.3028	304.25	4.60	b
	313.65	5.70	b
	322.65	6.95	b
	332.75	8.60	b
	343.25	10.60	b
0.3912	303.35	8.40	c**
	314.25	15.00	c
	323.85	19.50	c
	332.85	23.90	c
	342.45	28.30	c
0.4130	303.25	13.90	c
	313.25	20.05	c
	323.85	26.20	c
	332.65	30.80	c
	342.85	35.70	c
0.4343	302.55	24.95	c
	313.55	32.70	c
	322.85	38.55	c
	333.35	44.55	c

\*Bubble point behavior observed.

\*\*Cloud point behavior observed.

에는 물리적 흡수에 의존하는 경향을 보인다.<sup>9-13</sup> Methylsulfate ([mSO<sub>4</sub>]) 음이온을 갖는 두 가지 종류의 이미다졸리움 계 이온성 액체를 사용한 본 연구에서도 같은 경향을 확인할 수 있었다. 또한 이온성 액체

Table 4. Experimental bubble or cloud point data for various mole fractions of CO<sub>2</sub> in the CO<sub>2</sub> + [bmim][mSO<sub>4</sub>] system

Mole fraction of CO <sub>2</sub> , $x_1$	$T$ (K)	$P$ (MPa)	Phase behavior
0.0954	303.85	1.13	b*
	313.15	1.32	b
	322.85	1.46	b
	332.65	1.64	b
	342.55	1.92	b
0.1544	303.65	2.07	b
	313.05	2.41	b
	322.25	2.70	b
	332.85	3.11	b
	342.55	3.53	b
0.2011	303.85	2.95	b
	313.25	3.47	b
	322.95	3.97	b
	332.65	4.54	b
	342.75	5.17	b
0.2316	303.85	3.42	b
	313.05	3.99	b
	322.95	4.64	b
	332.95	5.38	b
	343.05	6.13	b
0.2767	303.35	4.24	b
	312.95	5.06	b
	322.75	5.96	b
	332.25	6.89	b
	342.65	7.93	b
0.3163	303.75	5.16	b
	312.55	6.17	b
	322.55	7.32	b
	332.45	8.53	b
	343.15	9.94	b
0.3480	303.35	5.91	b
	312.05	7.07	b
	322.15	8.49	b
	332.05	10.16	b
	341.75	11.68	b
0.4025	302.95	8.56	c**
	312.95	11.34	c
	322.75	13.76	c
	332.45	15.77	c
	342.05	17.51	c
0.4725	302.95	26.13	c
	312.15	27.46	c
	322.45	28.57	c
	332.15	29.27	c
	341.85	29.84	c

\*Bubble point behavior observed.

\*\*Cloud point behavior observed.

에 흡수되는 CO<sub>2</sub>의 함량은 흡수시간이 증가할수록 증가하다가 충분한 시간이 지난 후에는 평형상태에 도달하게 된다.<sup>14</sup>

본 연구에서 수행한 이온성 액체와 CO<sub>2</sub>의 이성분계에 대한 상거동 실험결과를 Table 3과 Table 4에 나타내었다. 303.15 K부터 343.15 K까지의 온도범위에서 CO<sub>2</sub>의 조성을 변화시켜가면서 CO<sub>2</sub>와 이온성 액체

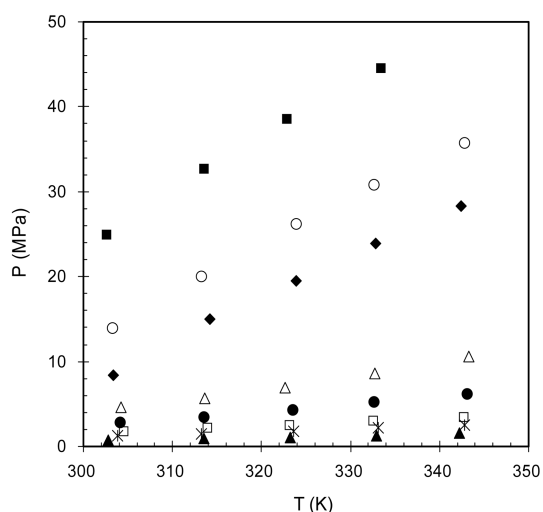


Fig. 2. P-T isopleths of the CO<sub>2</sub> + [emim][mSO<sub>4</sub>] mixtures at different CO<sub>2</sub> mole fractions ( $x_1$ ): ▲, 0.0783; \*, 0.1277; □, 0.1511; ●, 0.2278; △, 0.3028; ◆, 0.3912; ○, 0.4130; ■, 0.4343.

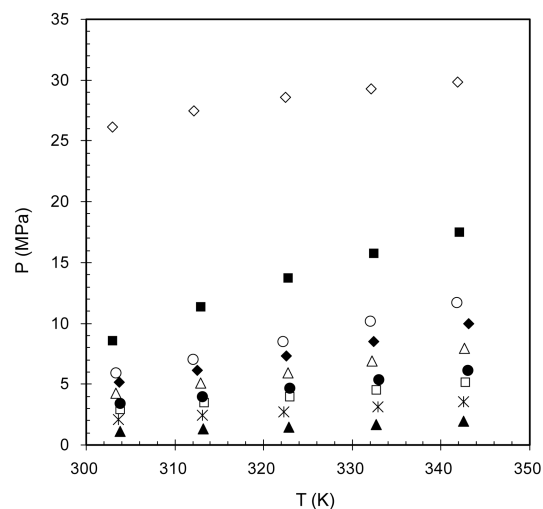


Fig. 3. P-T isopleths of the CO<sub>2</sub> + [bmim][mSO<sub>4</sub>] mixtures at different CO<sub>2</sub> mole fractions ( $x_1$ ): ▲, 0.0954; \*, 0.1544; □, 0.2011; ●, 0.2316; △, 0.2767; ◆, 0.3163; ○, 0.3480; ■, 0.4025; ◇, 0.4725.

혼합물에 대해 측정된 기포점 또는 구름점 압력을 수록하였으며, 각각의 데이터 포인트에 대하여 관찰된 상변화의 종류도 기재하였다. 이 표에 따르면 구름점 현상은 기포점 현상이 나타날 때보다 더 높은 CO<sub>2</sub> 몰분율을 가질 때 나타난다는 것을 알 수 있다. 각각의 시스템에 대하여 얻은 실험 데이터를 압력과 온도에 관한 그래프(P-T 선도)로 정리하여 Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었다. CO<sub>2</sub>와 이온성 액체의 이성분계에서의 CO<sub>2</sub> 몰분율이 일정할 때 온도가 올라감에 따라 상평형 압력이 증가하였다. 온도가 일정할 때는 CO<sub>2</sub> 몰분율이 증가함에 따라 상평형 압력이 급격하게 증가함을 보였다.

보다 쉽게 용해도를 관찰하기 위해서 각각의 조성 에 대한 P-T 선도의 값들을 추세선의 다항식으로 나타내고 몇 개의 온도에 대해서 압력을 구한 후 CO<sub>2</sub> 몰분율의 함수로 표현하여 P-x<sub>1</sub> 선도로 나타내었다. Fig. 4와 Fig. 5는 두 가지의 CO<sub>2</sub> + 이온성 액체 시스템에 대하여 303.15 K부터 343.15 K까지의 각각의 온도에 대한 P-x<sub>1</sub> 선도를 보여준다. 서로 다른 온도에서의 평형 압력 값을 나타냄으로서 각각의 이온성 액체에 대한 CO<sub>2</sub>의 용해도를 쉽게 확인 할 수 있다. 그래프를 보면 평형 압력은 낮은 CO<sub>2</sub> 몰분율에서 매우 낮은 값을 보였고 반면에 CO<sub>2</sub> 몰분율이 증가하게 되면 평형압력이 급격히 증가한다는 것을 알 수 있었다. 또한 같은 압력에서 비교할 때 온도가 낮을수록 CO<sub>2</sub>의 용해도가 높아진다는 것을 알 수 있었다.

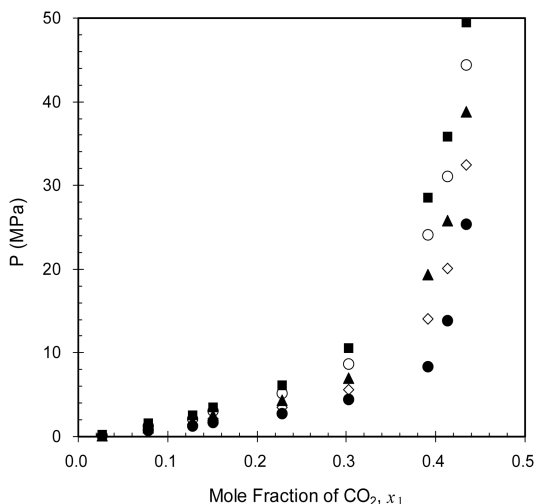


Fig. 4. P-x<sub>1</sub> diagram of the CO<sub>2</sub> + [emim][mSO<sub>4</sub>] mixtures at different temperatures: ●, 303.15 K; ◇, 313.15 K; ▲, 323.15 K; ○, 333.15 K; ■, 343.15 K.

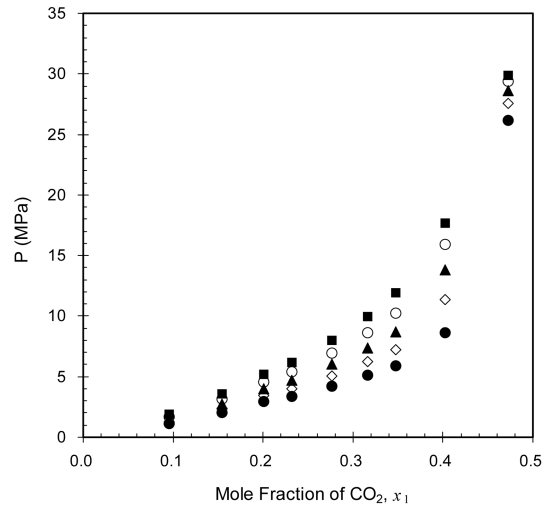


Fig. 5. P-x<sub>1</sub> diagram of the CO<sub>2</sub> + [bmim][mSO<sub>4</sub>] mixtures at different temperatures: ●, 303.15 K; ◇, 313.15 K; ▲, 323.15 K; ○, 333.15 K; ■, 343.15 K.

Fig. 4와 Fig. 5에 보인 바와 같이, CO<sub>2</sub> 몰분율이 0.4 정도가 될 때까지는 평형 압력이 점진적으로 증가하는 일반적인 경향을 나타내었으나 그 이상의 조성에서는 CO<sub>2</sub> 몰분율의 작은 증가에도 평형 압력이 급격히 증가하는 경향을 나타내었다. 본 연구의 대상 물질인 이온성 액체의 경우 CO<sub>2</sub>에 대하여 기본적으로 물리흡수 현상을 보이는 물질이기 때문에 어떤 CO<sub>2</sub> 조성 이상에서는 평형 압력이 급격히 증가한다는 점이 물리흡수의 한계점으로 보인다. 또한 이러한 경향은 다른 온도에서도 유사한 양상으로 나타났다. 만일 화학적인 흡수가 가능한 이온성 액체라면 CO<sub>2</sub> 조성 증가에 따른 압력의 변화 양상도 분명 다르게 나타날 것으로 추정된다.

#### 4.2. CO<sub>2</sub> 흡수능의 비교

Fig. 6은 이미다졸리움 계 양이온과 methylsulfate 음이온을 가지는 두 가지의 이온성 액체, 즉 [emim][mSO<sub>4</sub>]와 [bmim][mSO<sub>4</sub>]에 대하여 323.15 K의 온도에서의 CO<sub>2</sub>의 흡수능을 비교한 것이다. 이 그림은 이미다졸리움 양이온의 구조가 CO<sub>2</sub> 흡수능에 영향을 미친다는 것을 보여주는데, 10 MPa 이하의 압력에서는 거의 동일한 흡수능을 보였으며 10 MPa 이상의 압력에서는 [bmim][mSO<sub>4</sub>]가 [emim][mSO<sub>4</sub>]보다 더 높은 흡수능을 보여주었다. 따라서 낮은 압력에서는 두 이온성 액체 모두 유사한 용해도 값을 보여주었으나 압력이 높아질수록 용해도 값의 차이가 나타난다는 것을

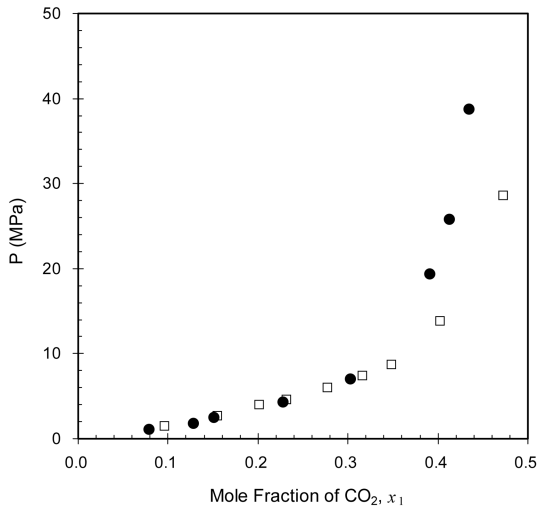


Fig. 6. Comparison of solubilities of CO<sub>2</sub> in imidazolium-based ionic liquids with methylsulfate anion at 323.15 K: ●, [emim][mSO<sub>4</sub>]; □, [bmim][mSO<sub>4</sub>].

알 수 있었다. 여기서 [bmim][mSO<sub>4</sub>]와 [emim][mSO<sub>4</sub>]의 차이는 이미다졸리움 양이온에 붙어 있는 alkyl chain의 길이에서 나타나는데, 비교적 용해력이 높은 [bmim][mSO<sub>4</sub>]의 alkyl chain의 길이가 [emim][mSO<sub>4</sub>]의 것보다 긴 것으로 보아 이미다졸리움 양이온에 붙어 있는 alkyl chain의 길이가 길수록 용해력, 즉 CO<sub>2</sub>의 흡수능이 증가하는 경향을 확인하였다. 이온성 액체 [bmim][mSO<sub>4</sub>]는 본 연구에서 사용한 두 이온성 액체 중에서 이미다졸리움 양이온에 붙어 있는 side chain이 긴 것으로서, 긴 side chain으로 인해 이온성 액체가 가지는 자유 부피(free volume)가 증가하여 이 공간에 흡수되는 CO<sub>2</sub>의 양이 증가하는 것으로 사료된다. 또 다른 요인으로는 alkyl chain이 길어질수록 양이온과 음이온 상호간의 결합력이 약해지는 반면, 양이온과 CO<sub>2</sub>와의 결합력은 증가하는 결과를 낳아 CO<sub>2</sub> 흡수능이 증가하는 것으로 판단된다.

#### 4.3. 모델링 결과

실험을 통해 얻은 CO<sub>2</sub> + 이온성 액체 상평형 데이

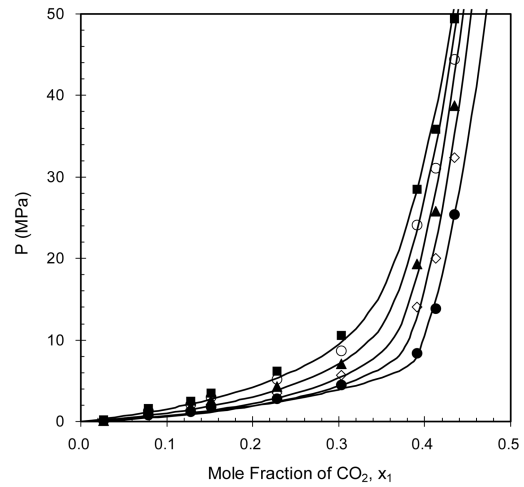


Fig. 7. Comparison between experimental values and calculated results of P-x<sub>1</sub> data for the CO<sub>2</sub> + [emim][mSO<sub>4</sub>] system. The symbols are experimental data (●, 303.15 K; ◇, 313.15 K; ▲, 323.15 K; ○, 333.15 K; ■, 343.15 K), and the lines are the calculations by the PR-EoS model.

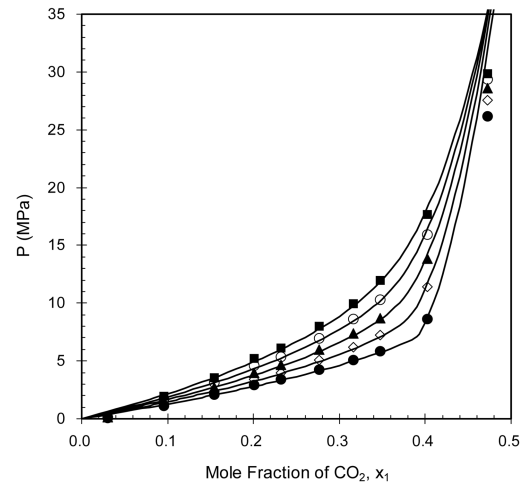


Fig. 8. Comparison between experimental values and calculated results of P-x<sub>1</sub> data for the CO<sub>2</sub> + [bmim][mSO<sub>4</sub>] system. The symbols are experimental data (●, 303.15 K; ◇, 313.15 K; ▲, 323.15 K; ○, 333.15 K; ■, 343.15 K), and the lines are the calculations by the PR-EoS model.

Table 5. Binary interaction parameters of the PR-EoS optimized for the CO<sub>2</sub> + ionic liquid systems

Ionic liquid	Binary parameter	303.15 K	313.15 K	323.15 K	333.15 K	343.15 K
[emim][mSO <sub>4</sub> ]	k <sub>12</sub>	0.1527	0.2070	0.2269	0.2111	0.1836
	l <sub>12</sub>	0.0583	0.0925	0.1018	0.0867	0.0646
[bmim][mSO <sub>4</sub> ]	k <sub>12</sub>	0.0984	0.1030	0.1059	0.1064	0.1048
	l <sub>12</sub>	0.0043	0.0066	0.0082	0.0086	0.0080

Table 6. Deviations (AAD%\*) between experimental and calculated values in equilibrium pressures for the CO<sub>2</sub> + ionic liquid systems

Ionic liquid	303.15 K	313.15 K	323.15 K	333.15 K	343.15 K	Average
[emim][mSO <sub>4</sub> ]	8.99	7.90	6.56	5.33	4.13	6.58
[bmim][mSO <sub>4</sub> ]	2.59	3.16	3.11	2.92	2.81	2.92

\*Average absolute deviation in percentage, which is defined as:

$$AAD\% = \frac{1}{N} \sum_{m=1}^N \left| \frac{p_m^{calc} - p_m^{exp}}{p_m^{exp}} \right| \times 100 \quad (N: \text{number of data points}).$$

터를 대상으로 Peng-Robinson 상태방정식을 사용하여 3장에 소개한 방법으로 모델링 연구를 수행하였다. 각 시스템에 대하여 P-x<sub>1</sub> 실험 데이터를 상태방정식에 상관시켜 혼합법칙에 포함되어 있는 2개의 이성분 상호작용 매개변수, 즉 k<sub>ij</sub>와 l<sub>ij</sub>의 최적값을 구하였으며, 그 결과를 Table 5에 나타내었다. 모델링 결과를 Fig. 7과 Fig. 8에 선으로 나타내었고 Table 6에는 실험값과 모델링 계산값 사이의 평균편차를 정리하였다. [emim][mSO<sub>4</sub>]의 경우 계산값은 전체 압력 범위에서 실험값과 거의 일치하는 좋은 결과를 주었다. 그러나 [bmim][mSO<sub>4</sub>]의 경우에는 20 MPa 이상의 압력에서는 계산값과 실험값이 차이가 나는 결과를 주었으며, 전체 압력 범위에서는 실험값과 계산값 사이에 10% 이내의 편차를 보여주었다. 결론적으로 PR-EoS를 이용한 모델링 결과, 전체 압력 범위에서 실험 데이터를 완전히 만족시키지는 못하지만, 초임계 상태의 CO<sub>2</sub> 압력까지의 넓은 압력 범위에서 이온성 액체에서의 CO<sub>2</sub>의 고압 용해도를 간편하게 모델링할 수 있다고 볼 수 있다. 낮은 압력의 범위와 높은 압력의 범위를 나누어서 모델링을 수행한다면 좀 더 좋은 모델링 결과를 얻을 수 있을 것으로 예상된다.

## 5. 결 론

본 연구에서는 가변부피 투시 셀이 장착된 고압 평형 장치를 사용하여 이미다졸리움 계 양이온과 methylsulfate 음이온으로 구성되는 이온성 액체를 대상으로 CO<sub>2</sub>와 이온성 액체 이성분계 혼합물의 기포점 또는 구름점을 실험적으로 측정함으로써 이온성 액체에 녹는 CO<sub>2</sub>의 용해도를 구하였다. 낮은 압력의 영역에서는 압력이 증가함에 따라 이온성 액체에 녹는 CO<sub>2</sub>의 용해도가 크게 증가하였으나, 높은 압력의 영역에서는 압력이 크게 증가하여도 용해도는 크게 증가하지 않았다. 다시 말해 CO<sub>2</sub>의 조성이 큰 경우 평형 압력은 급격히 증가하였다. 또한 같은 압력에서 비

교할 때 온도가 증가함에 따라 이온성 액체에서의 CO<sub>2</sub>의 용해도는 감소하였다. 본 연구에서 사용한 두 개의 이온성 액체 [emim][mSO<sub>4</sub>]와 [bmim][mSO<sub>4</sub>]에 대하여 같은 온도와 압력 조건에서 CO<sub>2</sub>의 흡수능을 비교한 결과, 약 10 MPa 이하의 압력에서는 두 이온성 액체의 CO<sub>2</sub> 흡수능이 거의 같았으며, 10 MPa 이상의 압력에서는 [bmim][mSO<sub>4</sub>]의 흡수능이 [emim][mSO<sub>4</sub>]의 흡수능보다 높았다. 이 결과를 통해 같은 음이온을 갖는 이미다졸리움 양이온 계 이온성 액체에 대하여 이미다졸리움에 붙어 있는 alkyl chain의 길이가 길수록 높은 CO<sub>2</sub> 흡수능을 가진다는 것을 확인할 수 있었다.

실험한 이온성 액체를 대상으로 혼합법칙에 2개의 이성분 상호작용 매개변수들을 갖는 Peng-Robinson 상태방정식을 사용하여 CO<sub>2</sub> + 이온성 액체 계의 상거동을 모델링하는 연구를 수행하였다. Peng-Robinson 상태방정식을 이용한 모델링 결과, 전체의 압력 범위에서 실험 데이터를 완전히 만족시키지는 못하지만 초임계 CO<sub>2</sub> 영역까지의 넓은 압력 범위에 걸쳐서 실용적인 모델링 결과를 주었다고 판단된다.

## 감사의 글

본 연구는 한남대학교 2011학년도 교비학술연구비의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. K. R. Seddon, A. Stark and M. S. Torres, *Pure Appl.Chem.*, **72**(12), 2275-2287 (2000).
2. W. Li, Z. Zhang, B. Han, S. Hu, J. Song, Y. Xie and X. Zhou, *Green Chem.*, **10**, 1142-1145 (2008).
3. E. K. Shin, B. C. Lee and J. S. Lim, *J. Supercrit. Fluids*, **45**, 282-292 (2008).
4. E. K. Shin and B. C. Lee, *J. Chem. Eng. Data*, **53**,

- 2728-2734 (2008).
5. J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler and E. G. de Azevedo, 'Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria', 3rd ed., Prentice-Hall, NJ, 1999.
  6. J. O. Valderrama and R. E. Rojas, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**, 6890-6900 (2009).
  7. J. Winnick, *Chemical Engineering Thermodynamics*, John Wiley & Sons, New York, NY, 1997, pp. 451-463.
  8. IMSL Math/Library: Fortran Subroutines for Mathematical Applications, Vol. 2, Visual Numerics, Inc., 1994.
  9. X. Zhang, Z. Liu and W. Wang, *AIChE J.*, **54**, 2717-2728 (2008).
  10. S. N. V. K. Aki, B. R. Mellein, E. M. Saurer and J. F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B.*, **108**, 20355-20365 (2004).
  11. C. Cadena, J. L. Anthony, J. K. Shah, T. I. Morrow, J. F. Brennecke and E. J. Maginn, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 5300-5308 (2004).
  12. M. J. Muldoon, S. N. V. K. Aki, J. L. Anderson, J. K. Dixon and J. F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B.*, **111**, 9001-9009 (2007).
  13. X. Yuan, S. Zhang, J. Liu and X. Lu, *Fluid Phase Equilib.*, **257**, 195-200 (2007).
  14. J. Tang, H. Tang, W. Sun, M. Radosz and Y. Shen, *J. Polym. Sci. Part A: Poly. Chem.*, **43**, 5477-5489 (2005).