

1-(2-methoxyethyl)-3-methylimidazolium Methanesulfonate 이온성 액체 합성 및 CO₂ 흡수 특성 연구

진유란 · 정윤호 · 박소진^{*,†} · 백일현[†]

한국에너지기술연구원
305-343 대전시 유성구 장동 71-2
*충남대학교 바이오응용화학부
305-764 대전시 유성구 궁동 220
(2011년 6월 3일 접수, 2011년 6월 29일 채택)

Study of CO₂ Absorption Characteristic and Synthesis of 1-(2-methoxyethyl)-3-methylimidazolium Methanesulfonate Ionic Liquid

Yu Ran Jin, Yoon Ho Jung, So Jin Park^{*,†} and Il Hyun Baek[†]

Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

*Department of chemical engineering, Chungnam National University, 220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

(Received 3 June 2011; accepted 29 June 2011)

요 약

본 연구에서는 화석 연료 사용시 발생하는 이산화탄소를 분리할 수 있는 신 흡수제로써 활용 가능성을 파악하기 위하여, sulfonate계 이온성 액체인 1-(2-methoxyethyl)-3-methylimidazolium methanesulfonate 흡수제에 대하여 합성하고, 성상 분석 및 이산화탄소 흡수능을 측정하였다. 1단 방법을 이용하여 저렴하게 이온성 액체를 합성하였다. 합성된 시료의 열적, 화학적 안정성을 DSC 및 TGA를 사용하여 측정하였으며, 화학적 구조는 ¹H-NMR spectrum으로 확인하였다. 또한, 가변부피투시창(Variable-volume view cell)이 장착된 고압용 상평형 장치를 사용하여 CO₂ 흡수능을 평가하였다. 실험 조건은 30, 50, 70 °C 온도에서 수행하였고, 압력 195 bar까지 측정하였다. 실험결과 압력이 증가하거나 온도가 감소할 때 CO₂ 흡수량이 증가하였으며, 30 °C, 13 bar에서 27.6 CO₂/IL(g/kg)의 CO₂ 흡수능을 보였다.

Abstract – In this study, 1-(2-methoxyethyl)-3-methylimidazolium methanesulfonate ionic liquid has been synthesized, characterized and tested with respect to carbon dioxide absorption with the aim to use it as advanced absorbent materials in fossil fuel processing. The ionic liquid was synthesized by a one step method, low cost. The thermal and chemical stability of selected ionic liquid has been investigated by DSC, TGA and the structure was verified by ¹H-NMR spectroscopy. The solubility of carbon dioxide in the methanesulfonate-based ionic liquids were measured using a high-pressure equilibrium apparatus equipped with a variable-volume view cell at 30, 50 and 70 °C and pressure up to 195 bar. The results show that carbon dioxide solubilities of 1-(2-methoxyethyl)-3-methylimidazolium methanesulfonate increased with pressure increasing and temperature decreasing, and the carbon dioxide absorption capacity showed 27.6 CO₂/IL(g/kg) at 30 °C, 13 bar.

Key words: Ionic liquid, CO₂ Absorption, 1-(2-methoxyethyl)-3-methylimidazolium Methanesulfonate

1. 서 론

전 세계 에너지원의 85% 이상을 화석연료를 사용하고 있으며, 다량의 화석연료 사용은 온실가스 발생을 증가시켜 지구온난화를 야기시키고 있다[1]. 따라서 지속가능한 발전을 위하여 온실가스의 배출을 혁신적으로 줄일 수 있는 새로운 기술개발은 매우 중요하다[2]. 그 대안의 하나로 화석연료를 사용할 때 배출하는 이산화탄소를 포집한 후 지하공간에 저장하는 이산화탄소 포집 및 저장(CCS, Carbon

Capture and Storage)이 대두되고 있다. 그러나 이와 같은 기술은 처리비용이 매우 높아 비용을 낮추기 위한 새로운 기술개발을 선진국을 중심으로 추진되고 있다. 특히 석탄연소 후 발생하는 이산화탄소를 대량으로 포집할 수 있는 흡수기술은 단시간에 상용화 기술로 활용할 수 있으나 아직 비용이 높아 새로운 대안을 찾고 있는 중이다. 흡수기술에서 핵심이 되고 있는 것은 흡수된 이산화탄소를 재생 시 공정에너지를 낮출 수 있는 신 흡수제 개발이 중요하다. 따라서 현재 이온성 액체(Ionic liquids, ILs)는 다양한 장점으로 인하여 차세대 흡수제로 대두되고 있다[3,4]. 이온성 액체(Ionic liquids, ILs)는 이온만으로 구성된 액체를 말하며, 양이온과 음이온으로 이루어져 있는

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ihbaek@kier.re.kr or sjpark@cnu.ac.kr

용융염(molten salt)이라 할 수 있는데, 이러한 구조는 결정구조의 격자에너지가 감소하게 되고 결과적으로 낮은 용점을 가지게 되는데, 특히 상온에서 액체로 존재하는 이온성 액체를 상온 이온성 액체(room temperature ionic liquid, RTIL)라 한다[5,6]. 또한 상온에서부터 300 °C 또는 400 °C까지의 매우 넓은 온도 범위에서도 액체 상태로 존재하면서도 증기압이 전혀 없으며, 증발하지 않기 때문에 휘발성 유기물질(VOCs)을 분리할 때 대기 중 용매를 배출하지 않는다[7].

이온성 액체는 분리하고자 하는 물리적, 화학적으로 결합하여 기체를 용해시키는 성질이 있으며 특히 용매 내에서 극성을 띄는 기체(CO , CO_2 , SO_2 , N_2O , H_2 , O_2 등)를 잘 용해시킨다[7]. 음이온 또는 양이온 치환기의 조합하여 용도에 맞게 설계한 특정 목적 이온성 액체를 흡수제로 사용하면 혼합기체로부터 특정 기체를 선택적으로 흡수, 분리할 수 있다. 특히 이온성 액체에 기능기를 부가함으로써 이산화탄소를 선택적으로 분리할 수 있는 능력을 크게 향상시킬 수 있음을 제시하고 있다[7,8]. 기능성 이온성 액체는 높은 온도에서도 증기압이 극히 낮아 고온의 혼합가스로부터 특정 기체를 분리하는 경우에 혼합가스를 오염시키지 않는다. 또한 열적 안정성을 가지고 있기 때문에 CO_2 흡수제로서 장기간 사용할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 따라서 이와 같은 흡수제는 이산화탄소를 흡수, 재생하는 과정에서 흡수제에 의한 오염, 흡수제 양의 감소, 물을 사용함으로써 발생하는 문제로부터 비교적 자유로운 동시에 기존의 흡수제 공정의 변화를 최소화하며 저에너지, 친환경 공정으로 이산화탄소를 분리할 수 있는 가능성을 갖는 물질이라고 할 수 있다[6].

대표적인 이온성 액체로 Imidazolium, pyridinium, phosphonium, ammonium, pyrrolidinium, guanidinium, triazolium이 연구되고 있으며[9], 이산화탄소 포집용 신흡수제로 이온성 액체는 아민기가 부가된 이미다졸 양이온을 기반으로 한 TSIL(Task Specific Ionic Liquid)이 대표적이다. 그러나 이러한 아민류 이온성 액체는 합성 과정이 다 단계로써 제조과정이 복잡하며, CO_2 흡수 시 점도가 증가하기 때문에 흡수제를 이용한 CO_2 포집공정 운전 시 어려움이 많다는 단점을 가지고 있다. 따라서 이러한 단점을 극복할 수 있는 새로운 이온성 액체가 요구되고 있으며, 그 중 하나가 sulfonate 이온성 액체이다. Sulfonate계 이온성 액체는 음이온을 변화시켜 이온성 액체 제조 시 중간물질로 사용되고 있으며 halide를 포함하고 있지 않고 저렴한 원료로 쉽게 합성 할 수 있다는 장점을 가지고 있다[10].

본 연구에서는 sulfonate 이온성 액체 중에서 대표적인 1-(2-methoxyethyl)-3-methylimidazolium methanesulfonate($[\text{C}_2\text{OCmim}][\text{MeSO}_3]$)를 이산화탄소 신흡수제로 활용하기 위하여 이에 대한 제조 및 이산화탄소 흡수 특성을 파악하고자 하였다. 따라서 sulfonate 이온성 액체를 합성하였으며, 합성된 물질에 대한 특성을 파악하기 위해 ^1H NMR, DSC 및 TGA 분석을 수행하였다. 최종적으로 가변부피투시창(Variable-volume view cell)이 장착된 고압용 상평형 장치를 이용하여 CO_2 흡수능을 평가하였다.

2. 실험 장치 및 방법

2-1. 시약

1-(2-methoxyethyl)-3-methylimidazolium methanesulfonate($[\text{C}_2\text{OCmim}][\text{MeSO}_3]$)를 합성하기 위하여 2-methoxyethyl methanesulfonate(Tokyo chemical industry Co., 97.0%)와 1-methylimidazolium(Aldrich chemistry, 99.8%)을 사용하였다. 합성하기 전 하루

동안 진공 오븐에서 상온 건조하여 미세 불순물을 제거하고자 하였다. 합성 시 dichloromethane(Aldrich chemistry, 99.8%)를 용매로 사용하였다.

2-2. 분석 방법

시료의 구조분석을 위하여 ^1H NMR spectrum(Bruker Co., AVANCE 400MHz)을 이용하였으며, 25 °C, 0.03% tetramethylsilane(TMS)를 함유하는 CDCl_3 를 용매로 사용하여 합성된 $[\text{C}_2\text{OCmim}][\text{MeSO}_3]$ 시료의 화학적 구조를 분석하였다. 점도계(Wells/Brookfield Co., LVDV-+PCP)를 사용하여 합성된 이온성 액체의 점도를 측정하였다. 측정에 사용된 시료의 양은 약 0.5 ml로 측속의 회전속도 0.6, 1.5, 3.0 rpm으로 한 후 25 °C로 조절된 항온조 내에서 점도를 측정하였다. 시료의 열적 특성은 DSC(TA Instruments Co., DSC 2910)와 TGA(Mettler Toledo Co., TGA/SDTA 851e)를 이용하였다. DSC(Differential Scanning Calorimetry) 분석은 시료 2.7~3.6 mg을 시료로 사용하였으며, 10 °C/min의 승온 속도로 질소 분위기에서 -100~150 °C 까지 측정하였다. 이때, 이온성 액체의 녹는점(T_m : melting temperature)과 결정화온도(T_c : crystallization temperature), 유리전이온도(T_g : glass transition temperature)를 분석하였다. TGA(Thermal Gravimetric Analysis)는 분해 온도(T_d : decomposition temperature) 및 열적 안정성을 측정하기 위해 이용하였다. 질소 분위기 하에서 승온 온도를 10 °C/min로 유지한 상태에서 30~800 °C 까지 측정하였으며, 시료는 7~15 mg을 사용하였다.

2-3. 이산화탄소 흡수능 측정

이산화탄소 흡수능을 측정하기 위하여 가변부피투시창(Variable-volume view cell)이 장착된 고압용 상평형 장치를 이용하였으며, 그 개략도는 Fig. 1에 나타내었다.

장치는 압력 공급 장치, 상평형 측정 장치, 기-액 평형 모니터링 장치로 구분할 수 있다. 압력 공급 장치는 압력 주입기(pressure generator; High pressure equipment Co., #50-6-15), 압력을 생성시키기 위한 물 실린더 및 상평형 측정 시스템 내 압력을 알아보기 위하여 Heise 압력 측정기(Heise pressure gauge; WIKA Co., P-30)가 장착되어 있다.

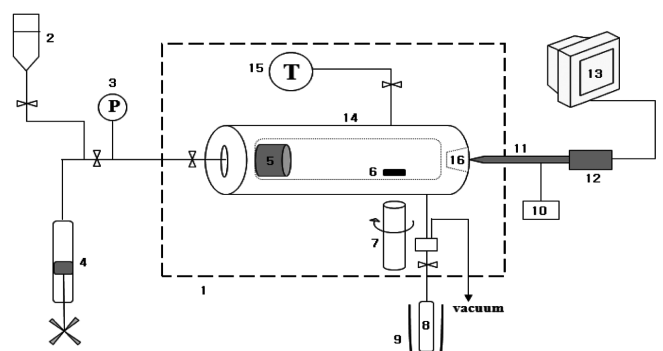


Fig. 1. A schematic diagram of the experimental apparatus.

- | | |
|---------------------------|-------------------------------|
| 1. Air Bath | 9. Dewar Flask |
| 2. Water Cylinder | 10. Light Source |
| 3. Heise Pressure Gauge | 11. Bore Scope |
| 4. Pressure Generator | 12. CCD Camera |
| 5. Piston | 13. Monitor |
| 6. Stirring Bar | 14. Variable-Volume View Cell |
| 7. Magnetic Stirrer | 15. Temperature Indicator |
| 8. CO_2 Cylinder | 16. Sapphire Window |

상평형 측정 장치는 평형 장치 내 일정한 온도를 유지하기 위하여 air bath(temperature range; $\leq 80^\circ\text{C}$)를 설치하였으며, 기-액 평형을 측정하기 위한 반응기(내경 16 mm, 외경 70 mm, 내부 부피 31 cm³)는 외부에서 내부를 욕안으로 관측할 수 있는 view cell이 부착된 실린더 형태로 구성되어 있다. 기-액 접촉을 증가시키기 위하여 내부에 마그네틱 바를 주입하고 외부에 마그네틱 바 회전기를 장착하였다. 또한 진공 펌프와 CO₂ 공급 실린더를 설치하여 반응기 내에 불순물 제거와 CO₂ 공급을 원활히 하였다. 최종적으로 기-액 평형 모니터링 장치에서는 bore scope를 이용하여 반응기 내부를 관측하여 영상으로 기-액 평형상태를 알 수 있었다.

실험방법으로 실험에 앞서 이온성 액체에 포함되어 있는 불순물을 제거하기 위하여 시료를 진공 펌프로 하루 동안 제거하였다. 시료 8~12 g을 반응 셀에 주입한 후 air bath 내부에 반응셀을 장착하였다. 장착 후 이온성 액체를 넣은 반응셀 내의 불순물을 제거하기 위하여 하루 동안 진공 펌프를 이용하여 내부 공기를 제거하였다. 반응셀 내에서 이온성 액체의 이산화탄소 흡수 반응을 위하여, CO₂ sample 실린더를 이용하여 일정량의 이산화탄소를 주입하였다. 반응셀 내 주입된 이산화탄소의 무게는 CO₂ sample 실린더의 CO₂ 주입 전후의 무게를 측정하여 계산하였다. 이때 정확한 이산화탄소 주입량을 알기 위해서 CO₂ sample 실린더를 액체 질소가 채워진 Dewar flask에 주입함으로써 CO₂ sample 실린더와 반응셀을 연결해 주는 라인 내의 이산화탄소를 CO₂ sample 실린더로 회수한 후 무게를 측정할 수 있었다.

압력 주입기(pressure generator)를 이용하여 반응셀 내에 주입된 이산화탄소의 압력을 서서히 증가시켰다. 또한 반응셀 내에 주입된 마그네틱 바를 이용하여 이산화탄소와 이온성 액체와의 접촉을 증가시켰다. 이때 반응셀의 온도를 설정된 값으로 올려주었다. 이온성 액체와 이산화탄소가 single-phase로 만든 다음, 5 bar/mim으로 압력을 서서히 줄이면서 처음 bubble이 생긴 시점에서의 압력을 측정하였다. 즉, 이 점이 온도와 압력에서 기-액 평형 상태이다. 모든 측정은 각각의 온도에서 두 번 반복하였다. 최종적으로 측정된 bubble pressure로 압력-온도 등온선을 만들었다[16-18].

3. 결과 및 고찰

3-1. 1-(2-methoxyethyl)-3-methylimidazolium methanesulfonate 이온성 액체 합성

2-methoxyethyl methanesulfonate 19.572 g(0.127 mol)와 1-methylimidazole 10.427 g(0.127 mol)을 비이커에 넣고 용매인 dichloromethane을 15 g 주입하였다. 혼합용액은 60 °C, 30시간 동안 220 rpm으로 일정하게 유지시켜 교반하였다. 교반이 끝난 후 혼합용액을 감압증류장치(rotary evaporator; EYELA, N-1000)를 사용해 감압상태에서 용매를 제거하였다. 용매를 충분히 제거한 혼합용액을 교반하면서 ethyl acetate로 2회 반복 세척하여 미 반응물들을 제거하였다. 세척 후, 층 분리된 용액을 separation funnel로 최종 합성용액을 채취하여 남아있는 ethyl acetate를 제거하기 위해 감압증류장치를 사용하였다. 최종적으로 glass filter 위에 celite 545(Samchun. Co.)를 약 10 cm 두께로 충전하고 합성용액을 여과시켜 순수한 용액을 얻었다. 정제된 이온성 액체에 남아 있는 수분을 제거하기 위해 진공오븐(vacuum oven)에서 70~75 °C 유지시키면서 하루정도 보관하였다. 이와 같이 [C₂OCmim][MeSO₃]의 합성은 Fig. 2에서 보는 바와 같이

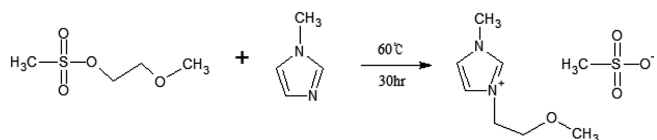


Fig. 2. Synthetic route for the synthesis of the sulfonate IL([C₂OCmim][MeSO₃]).

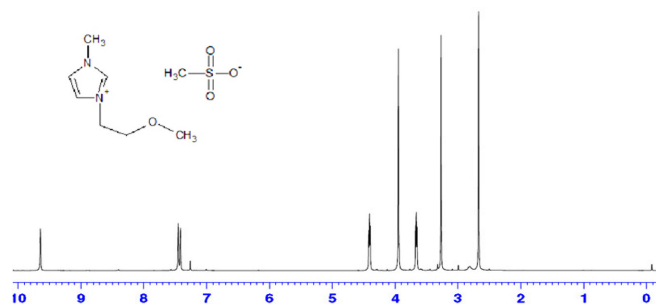


Fig. 3. ¹H NMR spectrum of compound [C₂OCmim][MeSO₃](400 MHz, CDCl₃).

전구체인 이미다졸 양이온과 methanesulfonate 음이온을 이용하여 1 단 방법에 의한 이온성 액체를 합성할 수 있었다.

Fig. 3은 합성한 [C₂OCmim][MeSO₃]의 화학적 구조로 400 Mhz ¹H NMR peak를 나타내고 있다. 그림에서 나타난 합성된 이온성 액체의 peak는 reference peak와 비교할 때 일치함을 보이고 있으며 [11], 구체적인 peak값은 아래와 같다.

[C₂OCmim][MeSO₃] ¹H NMR-(400 MHz, CDCl₃, 298 K, TMS) δ 2.67(s, 3H), 3.27(s, 3H), 3.66(t, 2H), 3.95(s, 3H), 4.41(t, 2H), 7.45(s, 1H), 7.42(s, 1H), 9.64(s, 1H).

3-2. 합성 이온성 액체의 물성 특성

항온조 내 온도를 25 °C로 유지하고 점도를 측정된 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 볼 수 있듯이, 같은 음이온을 가지는 이온성 액체의 경우 [bmim] > [C₂OCmim] > [mmim]와 같이 양이온의 순서로 점성이 증가하였다. 이는 양이온이 큰 알킬기를 가지고 있을수록 점성이 증가하는데, 양이온이 긴 사슬을 지닐수록 움직임이 자유롭지 못할 뿐만 아니라 분자간의 반데르 발스 인력이 증가하기 때문이다[12]. 그러나 이온성 액체는 온도나 불순물의 영향을 많이 받고, 공기 중의 수분을 잘 흡수하기 때문에 이로 인해 점성이 변할 수도 있다[13]. 일반적으로 점도가 높은 이온성 액체의 경우 유동성이 낮아서 흡수제가 CO₂ 흡수탑과 탈기탑 간을 이동하는 연속 공정에 적용하기 어렵다는 단점을 가지고 있다[19]. 상용 흡수제로 이용하고 있는 알카놀아민 계열의 monoethanolamine(MEA)와 methyldiethanolamine(MDEA)는 20 °C에서 각각 24.1 cP[14], 101 cP[14]를 나타내고 있으나, CO₂ 흡수제로 사용할 경우 물을 혼합하여 사용하기 때문에 점도를 낮출 수 있다. 이에 반해 IL [C₂OCmim][MeSO₃]의 점도는 25 °C에서 96 cP 정도로 점도를 낮추기 위하여 첨가제의 혼합이 요구된다.

Table 1. Viscosities of Sulfonate-series ILs

Cation	Anion	Viscosity(25°C/mPa·s)
[mmim] ⁺	[MeSO ₃] ⁻	32.9
[C ₂ OCmim] ⁺	[MeSO ₃] ⁻	96
[bmim] ⁺	[MeSO ₃] ⁻	111

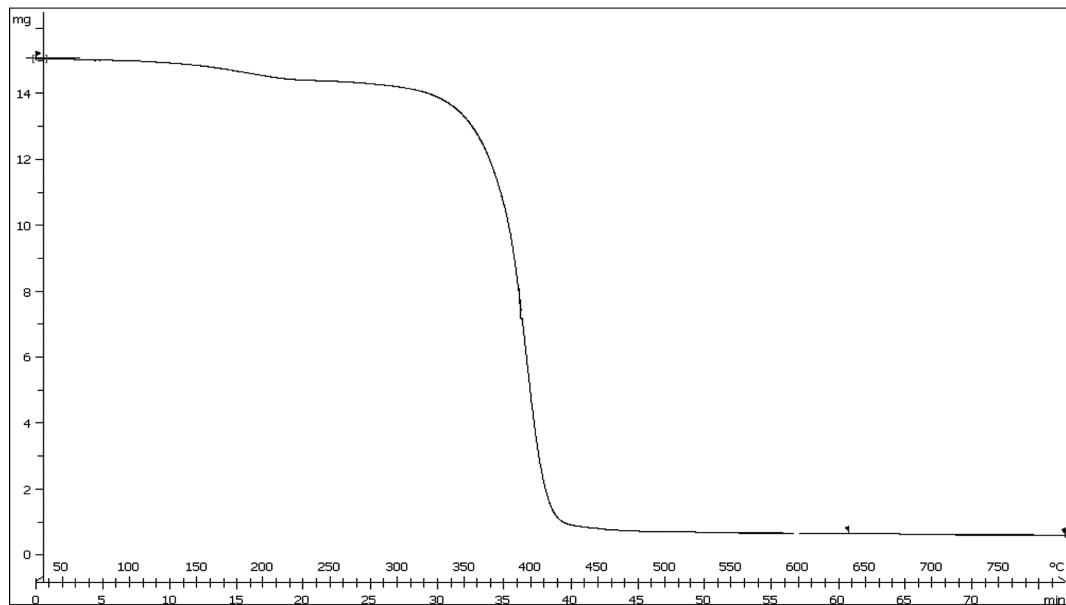


Fig. 4. TGA trace of sulfonate ILs $[C_2OCmim][MeSO_3]$.

Table 2. Physicochemical properties of sulfonate ILs

Cation	Anion	$T_g/(^{\circ}C)$	$T_c/(^{\circ}C)$	$T_m/(^{\circ}C)$	$T_d/(^{\circ}C)$
$[mmim]^+$	$[MeSO_3]^-$	36.8	–	93.2 ^[11]	425
$[C_2OCmim]^+$	$[MeSO_3]^-$	–58.1	65.2	70.1	400
$[bmim]^+$	$[MeSO_3]^-$	–38.7	–	77.1 ^[11]	380

합성된 sulfonate계 이온성 액체 $[C_2OCmim][MeSO_3]$ 의 열적 특성은 TGA를 통해 확인하였다. 질소 분위기에서 30~800 °C까지 10 °C/mim으로 측정된 특성 그래프는 Fig. 4에 나타냈다. TGA 분석 결과 350 °C 부터 분해가 되며 400 °C 이상의 온도에서는 무게변화가 거의 없는 것으로 보아 열적으로 안정함을 확인할 수 있었다. 열적 안정성은 ionic liquids의 구조와 연관성이 있으며, 일반적으로 질소와 같은 헤테로 원자와 탄소사이의 인력, 또는 헤테로 원자와의 수소 결합 세기에 의해 결정된다고 알려져 있다[13]. Table 2에서 양이온을 변화시킨 이온성 액체는 $[mmim] > [C_2OCmim] > [bmim]$ 순으로 높은 열적 안정도를 가지는 것을 볼 수 있었다.

이온성 액체 중 CO₂ 흡수능이 뛰어난 $[emim][Tf_2N]$ 과 $[hmim][BF_4]$ 의 분해 온도(T_d)는 각각 280 °C[15], 290 °C[15]인 반면 $[C_2OCmim][MeSO_3]$ 의 분해 온도(T_d)는 400 °C로써 열적으로 더 안정함을 알 수 있다.

Fig. 5에서와 같이 합성한 $[C_2OCmim][MeSO_3]$ 의 물리적, 화학적 성질을 알기 위해 DSC를 측정한 결과, 용융온도(T_m)가 70.1 °C에서 나타나고 유리전이온도(T_g) 및 결정화온도(T_c)는 각각 약 –58 °C, 약 65 °C에서 측정되었다. 이온성 액체의 side chain이 길수록 녹는점이 낮아진다고 알려져 있다[13]. 이는 음이온을 고정시킨 상태에서 양

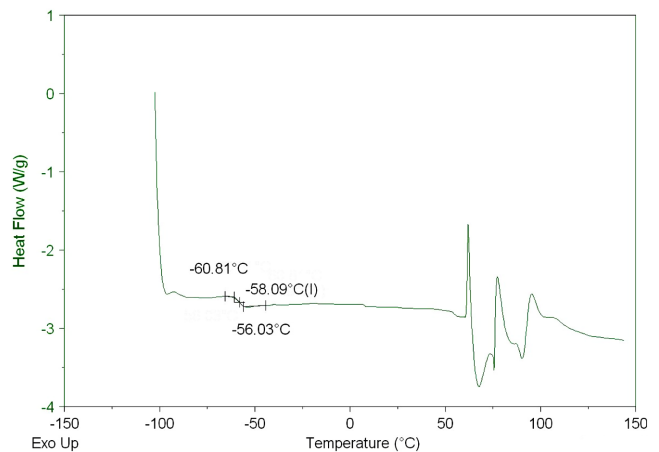


Fig. 5. DSC thermogram of $[C_2OCmim][MeSO_3]$.

이온을 바꾸어가며 측정한 결과 Table 2에서 확인할 수 있었다.

3-3. 이산화탄소 흡수능

합성한 $[C_2OCmim][MeSO_3]$ 의 CO₂ 용해도는 가변부피투시창이 장착된 고압 상평형 장치를 이용하여 온도 30, 50, 70 °C에서 압력 194 bar까지 측정하였다. 실험 데이터는 Table 3에 나타내었다.

그림에서 $[C_2OCmim][MeSO_3]$ 흡수제의 이산화탄소 흡수능은 이산화탄소의 분압에 따라 선형적으로 증가함을 보였다. Fig. 6은 압력과 온도 변화에 따른 CO₂ 흡수량을 몰분율(mole fraction) 형태로 나타낸 것이다. 일반적으로 기체의 용해도는 압력이 증가하거나 온도

Table 3. Experimental data of solubility of carbon dioxide in $[C_2OCmim][MeSO_3]$

303K			323K			343K		
P/bar	$m_{CO_2}(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	X_{CO_2}	P/bar	$m_{CO_2}(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	X_{CO_2}	P/bar	$m_{CO_2}(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	X_{CO_2}
13.8	0.62707	0.12896	19.4	0.62707	0.12896	26.6	0.62707	0.12896
26.7	1.14348	0.21258	36.9	1.14348	0.21258	49.9	1.14348	0.21258
45.2	2.01503	0.32238	68.8	2.01503	0.32238	94.3	2.01503	0.32238
67.6	2.99603	0.41430	119.5	2.99603	0.41430	194	2.99603	0.41430

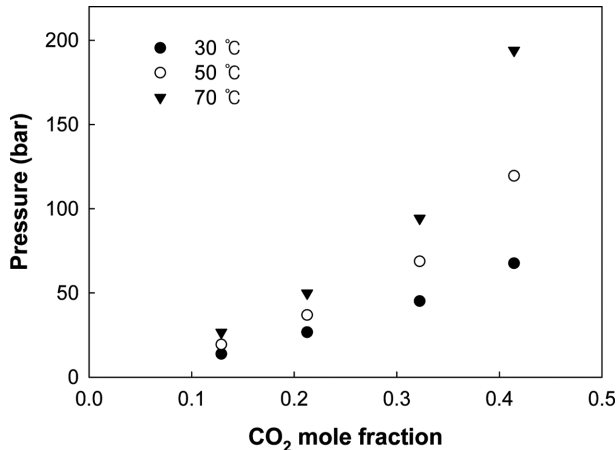


Fig. 6. Solubility of carbon dioxide in [C₂OCmim][MeSO₃]: ●, 30 °C; ○, 50 °C; ▼, 70 °C.

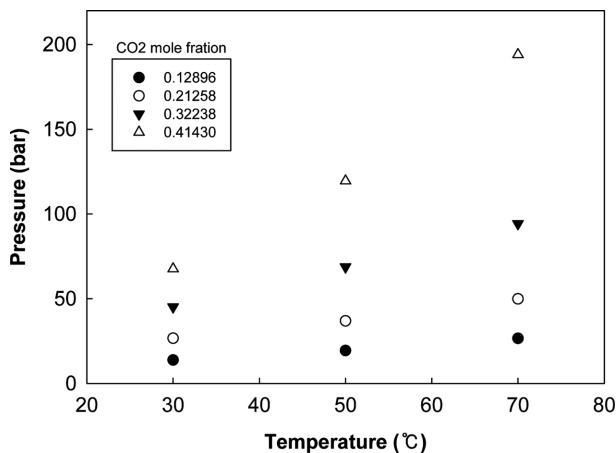


Fig. 7. P,T isopleths of the CO₂+ [C₂OCmim][MeSO₃] mixtures at different CO₂ mole fractions(x₁): ●, 0.12896; ○, 0.21258; ▼, 0.32238; ▽, 0.41430.

가 내려가면 증가한다[21]. Fig. 7에서 보듯이 압력이 증가하면 CO₂ 흡수량이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는 이온성 액체가 물리 흡수제로써 CO₂ 압력 증가에 비례하여 CO₂ 흡수량이 증가하는 현상을 보이게 된다. 그러나 온도가 증가함에 따라 CO₂ 흡수능은 감소하고 있음을 알 수 있다. CO₂ 용해도를 물분율로 나타내면, [C₂OCmim][MeSO₃]의 경우 이산화탄소의 흡수능은 30 °C, 45 bar 기준으로 0.32238 CO₂ mole fraction 값을 보였다. 상용 CO₂ 흡수 공정에서는 흡수제의 무게와 부피가 중요하므로 이온성 액체의 단위 무게당 CO₂ 흡수량은 최적의 흡수제 개발에 있어서 반드시 고려해야 하는 항목이다. 또한, 단위무게당 CO₂ 흡수량이 적은 이온성 액체에 CO₂ 흡수능이 높은 흡수제보다는 흡수장치를 크게 만들고 순환속도를 높여야 하기 때문에 CO₂ 흡수능이 높은 흡수제 개발이 무엇보다도 중요하다[19]. 따라서 이온성 액체의 단위 무게당 CO₂ 흡수량(무게비)로 변환할 경우 개발한 이온성 액체 [C₂OCmim][MeSO₃]의 흡수량은 30 °C, 13 bar일 때 27.6 CO₂/IL(g/kg) 값을 얻었다. 기존에 보고된 이온성 액체 중 CO₂ 흡수능이 우수한 [bmim][BF₄]와 [bmim][PF₆]의 흡수능은 25 °C, 13 bar일 때 각각 44 CO₂/IL(g/kg)[20], 31 CO₂/IL(g/kg)[20]이다. 이와 같이 sulfonate계 이온성 액체는 기존에 보고된 CO₂ 흡수능이 우수한 이온성 액체보다 비록 성능은 낮으나, 기존 이온성 액체는 합성시 2단계 과정이 필요하지만 sulfonate계 이온성

액체는 1단계 과정으로 합성할 수 있으므로 제조단가가 저렴하여 상업적으로 활용 시 유용함을 나타내고 있다.

4. 결 론

Sulfonate계 이온성 액체인 1-(2-methoxyethyl)-3-methylimidazolium methanesulfonate([C₂OCmim][MeSO₃])를 CO₂ 흡수제로 활용하기 위하여 합성, 성분 분석 및 CO₂ 흡수능을 측정하였다. 1단 방법으로 합성하고 정제과정을 거쳐 제조된 이온성 액체는 ¹H-NMR 분석 결과 잘 합성되었음을 알 수 있었다. 합성된 이온성 액체에 대한 성상을 분석 한 결과, 25 °C에서 96 cP로써 상용 흡수제 MDEA의 101 cP 보다 낮음을 보이고 있어 CO₂ 흡수제로써 사용 가능성을 보이고 있다. 또한 열적, 화학적 안정성을 파악하기 위하여 DSC 및 TGA를 분석한 결과 400 °C에서 열적으로 안정함을 알 수 있었으며, 녹는점(T_m)이 70.1 °C이며, 유리전이온도(T_g) 및 결정화온도(T_c)는 각각 -58 °C, 65 °C로써 CO₂ 흡수제로써 우수한 물성을 보이고 있다.

최종적으로 가변부피투시창이 장착된 고압 상평형 장치를 이용하여 온도와 압력을 변화시키면서 CO₂ 흡수능을 측정하였으며, 압력이 증가할수록 CO₂ 흡수능이 증가함을 보이고 있어 전형적인 물리 흡수제임을 알 수 있었다. 또한 [C₂OCmim][MeSO₃] sulfonate계 이온성 액체의 CO₂ 흡수능은 30 °C, 13 bar에서 27.6 g_{CO₂}/kg_{IL} 으으로써 기존에 보고된 성능이 우수한 [bmim][PF₆](25 °C, 13 bar에서 31 g_{CO₂}/kg_{IL})보다 낮은 흡수능을 나타내었다. 그러나 [C₂OCmim][MeSO₃] sulfonate계 이온성 액체는 1단으로 합성하므로 2단으로 합성하는 [bmim][PF₆]보다 제조방법이 간단하여 향후 상업적으로 이용할 경우에 경제적으로 CO₂ 흡수제를 제조할 수 있다는 장점을 가지고 있다.

감 사

본 연구는 과학기술부의 21세기 프론티어 연구개발사업인 이산화탄소 저감 및 처리 기술 개발 사업단의 연구비 지원(CE3-101)으로 수행되었습니다.

참고문헌

- Siriwardane, R. V., Shen, M.-S. and Fisher, E. P., "Adsorption of CO₂, N₂, and O₂ on Natural Zeolites," *Energy Fuels*, **17**, 571-576 (2003).
- Shiflett, M. B., Drew, D. W., Cantini, R. A. and Yokozeki, A., "Carbon Dioxide Capture Using Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Acetate," *Energy Fuels*, **24**, 5781-5789(2010).
- Wappel, D., Gronald, G., Kalb, R. and Draxler, J., "Ionic Liquids for Post-combustion CO₂ Absorption," *Int. J. Greenhouse Gas Control*, **4**, 486-94(2010).
- Winkel, A. and Wilhelm, R., "New Chiral Ionic Liquids Based on Enantiopure Sulfate and Sulfonate Anions for Chiral Recognition," *Eur. J. Org. Chem.*, 5817-5824(2010).
- Lee, H. J., Lee, J. S., Ahn, B. S. and Kim, H. S., "Technology Trend in Ionic Liquids," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **16**(5), 595-602(2005).
- Lee, H. J., Lee, J. S. and Kim, H. S., "Applications of Ionic Liquids: The State of Arts," *Appl. Chem. Eng.*, **21**(2), 129-136(2010).

7. Jang, W. J., "A study of Absorbent for Pre-combustion CO₂ Capture System," *Chung nam National University*(2009).
8. Zhang, F., Fang, C.-G., Wu, Y.-T., Wang, Y.-T., Li, A.-M. and Zhang, Z.-B., "Absorption of CO₂ in the Aqueous Solutions of Functionalized Ionic Liquids and MDEA," *Chem. Eng. J.*, **160**, 691-697(2010).
9. Fredlake, C. P., Crosthwaite, J. M., Hert, D. G., Aki, S. N. V. K. and Brennecke, J. F., "Thermophysical Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquids," *J. Chem. Eng. Data*, **49**, 954-964(2004).
10. Zhang, S., Chen, Y., Ren, R. X.-F., Zhang, Y., Zhang, J. and Zhang, X., "Solubility of CO₂ in Sulfonate Ionic Liquids at High Pressure," *J. Chem. Eng. Data*, **50**, 230-233(2005).
11. Cassol, C. C., Ebeling, G., Ferrera, B. and Duponta, J., "A Simple and Practical Method for the Preparation and Purity Determination of Halide-Free Imidazolium Ionic Liquids," *Adv. Synth. Catal*, **348**, 243-248(2006).
12. Wasserscheid, P. and Welton, T. (eds.), *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim(2003).
13. Hee, Y. S., "Synthesis of Chiral Imidazolium Ionic liquids," *Ewha Womans University*(2009).
14. Oh, S.-K., "A Study on Absorption Characteristics of Carbon Dioxide Using Alkanolamine Solutions," *Chungnam National University*(2008).
15. Jeong, S. K., Kim, D. H., Baek, I. H. and Lee, S. H., "CO₂ Absorption in Ionic Liquids," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONG-HAK)*, **46**(3), 492-497(2008).
16. Shin, E.-K. and Lee, B.-C., "High-pressure Phase Behavior of Carbon Dioxide with Ionic Liquids: 1-Alkyl-3-methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate," *J. Chem. Eng. Data*, **53**, 2728-2734(2008).
17. Lee, B.-C. and Outcalt, S. L., "Solubilities of Gases in the Ionic Liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonfyl)imide," *J. Chem. Eng. Data*, **51**, 892-897(2006).
18. Ahn, J.-Y., Lee, B.-C., Lim, J. S., Yoo, K.-P. and Kang, J. W., "High-pressure Phase Behavior of Binary and Ternary Mixtures Containing Ionic Liquid [C6-mim][Tf₂N], Dimethyl Carbonate and Carbon Dioxide," *Fluid Phase Equilibria*, **290**, 75-79(2010).
19. Cho, M. H., Lee, H. and Kim, H., "CO₂ Separation Techniques Using Ionic Liquids," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONG-HAK)*, **48**(1), 1-9(2010).
20. Anthony, J. L., Anderson, J. L., Maginn, E. J., Brennecke, J. F., "Anion Effects on Gas Solubility in Ionic Liquids," *J. Phys. Chem. B*, **109**, 6366-6374(2005).
21. Aki, S. N. V. K., Mellein, B. R., Saurer, E. M. and Brennecke, J. F., "High-pressure Phase Behavior of Carbon Dioxide with Imidazolium-based Ionic Liquids," *J. Phys. Chem. B*, **108**, 20355-20365(2004).