

1-Ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate와 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium trifluoromethanesulfonate 이온성 액체에 대한 황화수소와 메탄의 용해도

이병철†

한남대학교 화공신소재공학과
34054 대전광역시 유성구 유성대로 1646
(2016년 2월 12일 접수, 2016년 2월 16일 수정본 접수, 2016년 2월 23일 채택)

Solubility of Hydrogen Sulfide and Methane in Ionic Liquids: 1-Ethyl-3-methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate and 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium Trifluoromethanesulfonate

Byung-Chul Lee†

Department of Advanced Materials and Chemical Engineering, Hannam University, 1646, Yuseongdaero, Yuseong-gu, Daejeon, 34054, Korea
(Received 12 February 2016; Received in revised form 16 February 2016; accepted 23 February 2016)

요 약

동일한 음이온을 가진 두 가지 종류의 이온성 액체인 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate ([emim][TfO])와 1-butyl-1-methylpyrrolidinium trifluoromethanesulfonate ([bmpyr][TfO])를 대상으로 약 303 K로부터 약 343 K의 온도 범위와 약 30 MPa까지의 압력 범위에서 이온성 액체에 녹는 황화수소(H_2S)와 메탄(CH_4)의 용해도를 측정하였다. 가변부피투시창이 장착된 고압용 상평형 장치를 사용하여 온도를 변화시키면서 여러 가지 조성을 갖는 기체 + 이온성 액체 혼합물의 기포점 압력을 측정함으로써 이온성 액체에서의 기체의 용해도를 결정하였다. 이온성 액체에 대한 H_2S 의 용해도는 압력이 증가함에 따라 증가하였으며 온도가 증가함에 따라 감소하였다. 반면에 이온성 액체에 대한 CH_4 의 용해도는 압력이 증가함에 따라 크게 증가하였으나 온도의 영향은 거의 없었다. 동일한 음이온을 갖는 이온성 액체인 [emim][TfO]와 [bmpyr][TfO]에 대하여 H_2S 의 용해도는 몰랄 농도 기준으로 온도 및 압력 조건에 관계없이 거의 유사하였다. 이온성 액체 [emim][TfO]에 대한 H_2S 와 CH_4 의 용해도를 비교한 결과, H_2S 의 용해도가 CH_4 의 용해도보다 훨씬 컸다. 동일한 종류의 이온성 액체에 대하여 본 연구를 통해 얻은 H_2S 와 CH_4 의 용해도 데이터를 문헌으로부터 얻은 CO_2 의 용해도 데이터와 비교하였다. 같은 압력 및 온도 조건에서 비교할 때, CO_2 의 용해도는 H_2S 와 CH_4 의 용해도의 사이에 있었다.

Abstract – Solubility data of hydrogen sulfide (H_2S) and methane (CH_4) in two kinds of ionic liquids with the same anion: 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate ([emim][TfO]) and 1-butyl-1-methylpyrrolidinium trifluoromethanesulfonate ([bmpyr][TfO]) are presented at pressures up to about 30 MPa and at temperatures between 303 K and 343 K. The gas solubilities in ionic liquids were determined by measuring the bubble point pressures of the gas + ionic liquid mixtures with various compositions at different temperatures using a high-pressure equilibrium apparatus equipped with a variable-volume view cell. The H_2S solubilities in ionic liquid increased with the increase of pressure and decreased with the increase of temperature. On the other hand, the CH_4 solubilities in ionic liquid increased significantly with the increase of pressure, but there was little effect of temperature on the CH_4 solubility. For the ionic liquids [emim][TfO] and [bmpyr][TfO] with the same anion, the solubility of H_2S as a molality basis was substantially similar, regardless of the temperature and pressure conditions as a molar concentration basis. Comparing the solubilities of H_2S and CH_4 in the ionic liquid [emim][TfO], the solubilities of H_2S were much greater than those of CH_4 . For the same type of ionic liquid, the solubility data of H_2S and CH_4 obtained in this study were compared to the solubility data of CO_2 from the literature. When compared at the same pressure and temperature conditions, the CO_2 solubility was in between the solubility of H_2S and CH_4 .

Key words: Ionic Liquid, Hydrogen Sulfide, Methane, Solubility, Natural Gas, Sweetening

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: bclee@hannam.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

향후 중요한 에너지 원 중 하나로서의 천연가스의 전 세계 소비량은 최근 크게 증가하고 있다. 판매 천연가스는 연소 시 무시할만한 SO₂ 방출, 낮은 N₂O 농도, 석탄이나 석유와 비교하여 절반의 CO₂ 방출 때문에 가장 환경 친화적인 화석 연료로 간주된다. 그럼에도 불구하고, 천연가스 공정에 있어서 중요한 문제는 많은 원료 천연가스가 H₂S와 CO₂ 같은 원하지 않는 성분들로 오염이 된다는 것이며, 그 결과 원료 천연가스는 sour gas (H₂S 함량이 높음), acid gas (CO₂ 함량이 높거나 CO₂ + H₂S 함량이 높음), 그리고 sweet gas (H₂S와 CO₂ 함량이 낮음)라는 이름으로 분류된다[1]. 천연가스 수요의 증가는 가스 공급원으로부터 CO₂와 H₂S를 효과적으로 제거하기 위한 sour gas 또는 acid gas 정제 비용을 추가로 지불하더라도 H₂S의 함량이 높은 가스 공급원의 개발을 피할 수 없게 됐다[1]. 따라서 천연가스의 생산은 필연적으로 H₂S와 CO₂의 제거를 위한 분리 공정을 필요로 한다. H₂S는 독성 때문만이 아니라 연소 시 대기오염의 SO₂ 방출을 줄이기 위해서 제거되어야 하며, 판매되는 천연가스의 제품 규격에 H₂S의 함량을 천연가스 1 m³ 당 5.7 mg 이하로 정하고 있다[2]. 또한 천연가스의 액화와 수송 중 드라이아이스 형성을 방지시키고 판매 제품의 발열량 규격을 충족시키기 위해서는 원료 천연가스에 포함되어 있는 CO₂ 성분도 반드시 제거되어야 한다[3].

CO₂와 H₂S는 일반적으로 물리 흡수제 용매, 화학 흡수제 용매, 또는 이 두 가지를 혼합시킨 하이브리드 용매를 사용하는 흡수-탈거 공정을 이용하여 제거된다[1]. CO₂와 H₂S 제거를 위한 적절한 용매의 선택은 온도, 압력, 불순물의 조성 및 종류, 제품 가격과 같은 여러 가지 요소에 의존하기 때문에 쉬운 일이 아니다. 아민과 같은 화학 흡수제는 천연가스 산업에서 수십 년간 사용되어왔으며, 산성 가스를 제거하는데 매우 효과적인 것으로 밝혀졌다[4]. 아민을 사용하는 화학 흡수 기술은 미국 내 전체 gas sweetening의 95% 이상에서 사용되고 있다[1]. 그러나 아민 공정은 용매 재생을 위한 많은 에너지의 필요, 부식성 및 사용된 아민의 휘발성을 포함한 심각한 단점들을 가지고 있다[5,6]. 더욱이 흡수제로 monoethanolamine (MEA)를 사용할 때, 공급물에 carbonyl sulfide (COS) 성분이 존재하는 경우에는 COS가 MEA와 비가역적으로 반응하여 MEA를 분해시키기 때문에 흡수제로 MEA를 사용하지 말아야 한다[3].

따라서 아민 공정과 관련된 문제점들을 제거하기 위하여 여러 가지 대체 용매/공정이 제시되어 왔다[7]. 최근에 이온성 액체는 천연가스로부터 CO₂ 및 H₂S를 포집하기 위한 유망한 용매로 등장했다[8,9]. 용매 재생 시 에너지 소비나 용매 손실 측면에서 더 좋은 운전 조건을 가진 공정이 설계될 수 있는지 밝혀내기 위해 기존의 gas sweetening 용매를 이온성 액체로 대체시키는 장점들을 연구하는데 관심이 높아지고 있다[2]. 이온성 액체에 대한 이러한 각광은 무시할만한 증기압, 높은 화학적 및 열적 안정성, 높은 CO₂ 용해도와 같은 두드러진 특성에 기인한다고 볼 수 있다.

이온성 액체에 대한 순수 기체와 혼합 기체의 용해도 실험 데이터의 확보는 gas sweetening 공정에 적용하기에 효율적인 이온성 액체를 물색하기 위한 유용한 출발점이 된다. 그러나 용매의 분리

성능을 판단하는 중요한 매개 변수는 용해도보다는 대상 성분에 대한 선택도이다[9]. 최적의 공정 설계를 위해서는 CO₂ 및 H₂S에 대한 용해도 데이터뿐만 아니라 CH₄나 C₂H₆ 등과 같은 천연가스의 주성분에 대한 용해도 데이터도 역시 필요하다. 지금까지 이온성 액체에서의 CO₂의 용해도에 대한 엄청난 양의 데이터가 문헌에 보고되었지만[8,10-14], 이온성 액체에서의 CO₂/CH₄ 선택도에 대한 데이터는 비교적 많이 보고되어 있지 않다[8]. 최근에는 이온성 액체에서의 CO₂/CH₄의 선택도를 예측하는 모델이 개발되었으며[15,16], COSMO-RS 모델을 이용한 산성 가스 제거용 이온성 액체의 선별 방법도 개발되었다[17,18]. 또한 다양한 종류의 이온성 액체에서의 CO₂와 CH₄의 용해도를 측정 후 CO₂/CH₄ 선택도를 이온성 액체의 극성과 상관시키는 연구도 수행되었다[19-21]. 다양한 종류의 양이온과 음이온으로 구성된 이온성 액체에 대하여 CO₂/H₂S 선택도 데이터[22-27], 순수 H₂S 기체의 용해도 데이터[2,28-31], 순수 CH₄ 기체의 용해도 데이터[2,32-34]도 발표된 바 있다.

위에서 소개한 연구에서의 초점은 주로 CO₂/CH₄의 용해도와 선택도에 있지만 다른 천연 가스 구성 성분에 대한 용해도 데이터도 역시 상관성이 있다. 그러나 천연가스를 구성하는 성분들은 무수히 많을 수 있기 때문에, 천연가스의 모든 성분들 및 이들의 혼합물의 용해도를 실험적으로 측정하는 것은 실질적으로 불가능하다. 따라서 본 연구에서는 천연가스를 구성하는 대표 성분인 CH₄와 불순물인 H₂S를 대상으로 두 가지 종류의 이온성 액체에서의 기체의 용해도를 측정하였으며, 동일한 이온성 액체에 대하여 본 연구실에서 이미 문헌에 발표한 CO₂ 용해도 데이터와 비교하였다.

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 약 1일 동안 진공을 걸어 주어 시료에 남아 있을 수 있는 휘발성 물질이나 수분을 제거하였다. 실험에 사용된 이온성 액체에 대한 정보 및 특성치를 Table 1에 수록하였으며, 그 화학구조를 Fig. 1에 나타내었다. 실험에 사용된 H₂S와 CH₄ 가스는 99.5%의 높은 순도를 가졌다. 이온성 액체와 가스는 추가적인 정제 없이 그대로 사용하였다.

2-2. 실험 장치 및 방법

이온성 액체에 대한 기체의 용해도를 측정하기 위한 실험장치는 가변부피 투시 셀 (variable-volume view cell)이 장착되어 있는 고압 상거동 측정 장치로서 장치의 개략도를 Fig. 2에 나타내었다. 본 실험 장치와 실험 방법에 대한 상세한 묘사는 본 연구실에서 발표한 다른 논문에도 설명되어 있다[11,12,35-37]. 이 장치 중 가장 핵심적인 부분인 가변부피 투시 셀은 내경 16 mm와 외경 70 mm의 크기와 약 31 cm³의 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

Table 1. Ionic liquids studied in this work

Chemical name	Abbreviation	CAS number	Chemical formula	Molecular mass	Purity [mass %]
1-Ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate	[emim][TfO]	145022-44-2	C ₇ H ₁₁ F ₃ N ₂ O ₃ S	260.24	≥98.0
1-Butyl-1-methylpyrrolidinium trifluoromethanesulfonate	[bmpyr][TfO]	367522-96-1	C ₁₀ H ₂₀ F ₃ NO ₃ S	291.33	≥95.0

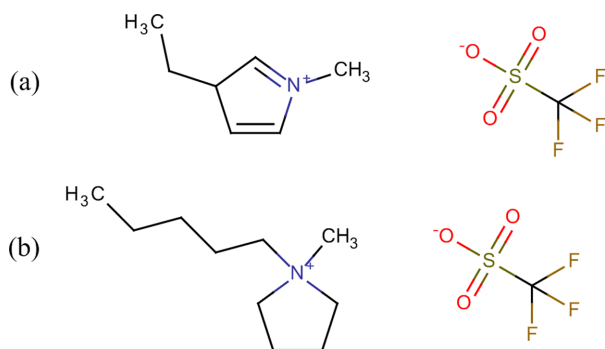


Fig. 1. Chemical structures of ionic liquids studied: (a) [emim][TfO]; (b) [bmpyr][TfO].

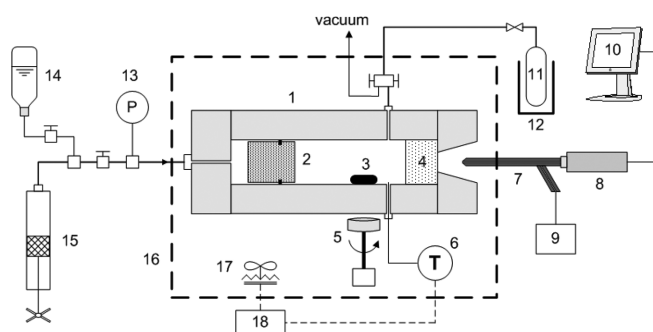


Fig. 2. A schematic diagram of the experimental apparatus.

- | | |
|------------------------------|----------------------------|
| 1. Variable-volume view cell | 10. Monitor |
| 2. Piston | 11. Gas sample cylinder |
| 3. Spin bar | 12. Dewar flask |
| 4. Sapphire window | 13. Heise pressure gauge |
| 5. Magnetic stirrer | 14. Water |
| 6. Temperature indicator | 15. Pressure generator |
| 7. Borescope | 16. Air bath |
| 8. CCD camera | 17. Heater and fan |
| 9. Light source | 18. Temperature controller |

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 ± 0.05 MPa의 정밀도를 가진 정밀 압력계(Dresser Heise model CC-12-G-A-02B)로 측정하였으며, 실험 온도는 셀 내부로 연결한 RTD (Pt-100 Ω)로 감지하여 ± 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 이온성 액체에 녹는 기체의 용해도를 측정하기 위한 실험방법은 기포점(bubble point) 측정 방법이다. 이 방법은 온도를 일정하게 유지시키면서 조성을 알고 있는 이온성 액체와 기체 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 9 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 ± 0.1 mg의 정밀도를 가지는 정밀저울(AND model HM-30)을 사용하여 측정하였다. 이온성 액체 내부에 있는지 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 H_2S (또는 CH_4) 기체가 들어간 샘플 실린더를 셀에 연결한 후 기체를 셀 안으로 주입한다. 정밀 저울을 사용하여 주입하기 전과 후의 기체 샘플 실린더의 무게를 측정하면 주입된 기체의 질량이 결정된다. 샘플 실린더의 무게는 ± 1 mg의 정밀도를 가지는 정밀저울(Precisa model 1212 M)을 사용하여 측정하였다. 기체 주입 시에 주입 라인에 남아 있는 기체의 손실을 방지하기 위하여, 기체를 주입한 후 샘플 실린더를 바로 액체 질소로 채워진 Dewar flask 안으로 실린더를 담가 주입 라인에 있는 기체를 다시 실린더 안으로 완전히 회수하였다. 이온성 액체와 기체 두 성분들의 질량을 측정할 때의 불확실도는 이온성 액체의 경우는 0.2 mg이었으며 기체의 경우는 2 mg이었다. 각 성분의 조성(몰분율)에 대한 불확실도 분석은 ISO 가이드라인에 따라 수행하였다[38].

시스템의 온도가 원하는 온도에서 일정하게 유지될 때, 시스템의 압력을 변화시키면서 조성이 일정하게 유지되는 이온성 액체와 기체 혼합용액의 상변화를 관찰하였다. 먼저 시스템의 압력을 계속 증가시키면 기체가 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 기체 기포들이 나오기 시작하는 압력에 도달하는데, 이때의 압력이 기포점 압력이다. 기포점 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 압력을 측정하여 주어진 기체 조성에서의 압력-온도(P-T) 선도를 완성하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. [emim][TfO]와 [bmpyr][TfO]에 대한 H_2S 와 CH_4 의 용해도

본 연구에서 수행한 이온성 액체와 기체의 이성분 혼합물에 대한 상거동 실험 결과를 Table 2~4에 나타내었다. 약 303 K부터 약 343 K까지의 온도 범위에서 기체의 조성을 변화시켜가면서 기체와 이온성 액체 혼합물에 대해 측정된 기포점 압력을 수록하였다. 각각의 표에 수록된 기체의 몰분율(mole fraction), x_1 이 그 몰분율에 대응하는 온도와 압력에서의 이온성 액체에 대한 기체의 용해도이다. 또한 이온성 액체에 대한 기체의 용해도를 몰랄농도(molality), 즉 이온성 액체 단위 kg 당 기체의 몰수를 기준으로 나타내었다. 이온성 액체의 큰 분자량에 의한 효과를 보여 주기 위해 기체의 용

Table 2. Experimental bubble point data for various mole fractions of H₂S in the H₂S + [emim][TfO] system

Mole fraction of gas, x_1	Uncertainty in x_1 , $U(x_1)$	Molality, m_1 [mol of gas/kg of IL]	T [K]	P [MPa]
0.1330	0.0020	0.5896	303.2	0.15
			313.3	0.20
			323.0	0.25
			333.1	0.30
			343.2	0.35
0.1806	0.0038	0.8468	303.4	0.30
			313.3	0.35
			323.2	0.40
			333.4	0.45
			343.1	0.50
0.2919	0.0068	1.5838	303.4	0.60
			313.2	0.65
			323.2	0.70
			333.1	0.75
			343.0	0.80
0.3316	0.0081	1.9068	303.3	0.70
			313.3	0.75
			323.2	0.80
			333.3	0.90
			343.2	1.00
0.3484	0.0096	2.0542	303.4	0.75
			313.3	0.80
			323.2	0.85
			333.2	0.95
			343.0	1.10
0.4924	0.0013	3.7274	303.4	1.10
			313.2	1.20
			323.1	1.35
			333.2	1.60
			343.3	1.85
0.5373	0.0025	4.4620	303.4	1.20
			313.3	1.30
			323.2	1.55
			333.2	1.90
			343.2	2.30
0.6012	0.0033	5.7939	303.3	1.35
			313.3	1.50
			323.4	1.80
			333.1	2.25
			343.1	2.85

해도를 몰분율 기준으로는 물론 몰랄 농도 기준으로도 비교할 필요가 있다. 액체에 대한 기체의 용해도는 액체의 분자량이 증가함에 따라 증가하는 경향이 있기 때문에, 분자량이 큰 이온성 액체의 몰분율 기준 기체 용해도를 분자량이 작은 일반적인 용매의 몰분율 기준 기체 용해도와 단순 비교하는 것은 타당하지 않다. 따라서 이온성 액체에서의 기체 용해도를 질량 기준(몰랄 농도)으로 비교하는 것이 보다 실용적이다. 실험 데이터에는 기체의 몰분율 측정에서의 불확실도 분석 결과도 각각의 포인트에 대해 수록되어 있다.

Table 2~4의 실험 데이터를 P-T 선도로 Fig. 3~5에 나타내었다. Fig. 3과 Fig. 4를 보면 알 수 있듯이, H₂S의 몰분율이 일정할 때 온도가 증가함에 따라 상평형 압력이 증가하였다. 또한 온도가 일정할 때는 H₂S의 몰분율이 증가함에 따라 상평형 압력이 급격하게 증가하였다. 일반적으로 이온성 액체에 대한 기체의 용해도는 압력의 증가에 따라 증가하며, 온도의 증가에 따라 감소하는 경향을 보인다. 특히 이러한 경향은 물리적 흡수에 의존하는 대부분의 이온성 액체에 공통적으로 적용되며[8,10-13,20-37], 본 연구를 통해서도 같은 경

Table 3. Experimental bubble point data for various mole fractions of H₂S in the H₂S + [bmpyr][TfO] system

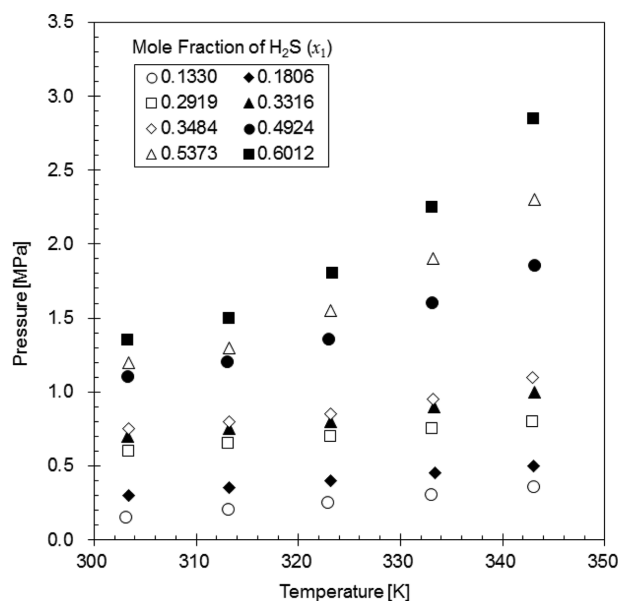
Mole fraction of gas, x_1	Uncertainty in x_1 , $U(x_1)$	Molality, m_1 [mol of gas/kg of IL]	T [K]	P [MPa]
0.1434	0.0025	0.5746	303.1	0.15
			313.2	0.18
			323.4	0.20
			333.2	0.22
			343.2	0.25
0.2087	0.0046	0.9054	303.2	0.25
			313.2	0.30
			323.3	0.33
			333.3	0.35
			343.0	0.40
0.2439	0.0067	1.1074	303.4	0.35
			313.3	0.38
			323.1	0.40
			333.3	0.45
			343.3	0.50
0.2856	0.0085	1.3721	303.4	0.45
			313.2	0.50
			323.4	0.55
			333.1	0.60
			343.3	0.70
0.3334	0.0101	1.7168	303.2	0.60
			313.2	0.65
			323.2	0.70
			333.3	0.80
			343.0	0.95
0.3803	0.0114	2.1069	303.4	0.70
			313.4	0.75
			323.2	0.85
			333.2	1.00
			343.1	1.20
0.4170	0.0127	2.4551	303.1	0.80
			313.3	0.85
			323.2	0.95
			333.4	1.15
			343.2	1.40
0.4443	0.0140	2.7441	303.1	0.90
			313.3	0.95
			323.3	1.10
			333.3	1.30
			343.3	1.60
0.4639	0.0153	2.9705	303.5	0.95
			313.3	1.00
			323.2	1.15
			333.3	1.40
			343.0	1.75
0.4950	0.0162	3.3640	303.2	1.05
			313.3	1.10
			323.3	1.30
			333.3	1.60
			343.1	1.90
0.5184	0.0171	3.6948	303.3	1.10
			313.2	1.20
			323.3	1.45
			333.3	1.75
			343.2	2.10

향을 확인할 수 있었다.

이온성 액체에 대한 기체의 용해도를 온도와 압력의 함수로 더 명확하게 나타내기 위하여 다음의 과정을 수행하였다. 먼저 Fig. 3~5의 P-T 선도에 보인 각각의 기체의 몰분율에 대하여 압력을 온도의

Table 4. Experimental bubble point data for various mole fractions of CH₄ in the CH₄ + [emim][TfO] system

Mole fraction of gas, x_1	Uncertainty in x_1 , $U(x_1)$	Molality, m_1 [mol of gas/kg of IL]	T [K]	P [MPa]
0.0146	0.0052	0.0570	303.3	1.40
			313.4	1.80
			323.5	1.85
			333.2	1.95
			343.3	2.05
0.0724	0.0049	0.3001	303.4	5.90
			314.1	6.15
			323.8	6.25
			333.2	6.45
			344.0	6.55
0.1351	0.0092	0.6002	304.2	13.50
			313.2	13.80
			323.2	14.05
			333.6	14.10
			343.6	14.30
0.1837	0.0131	0.8646	303.9	20.95
			313.5	21.30
			323.4	21.40
			333.2	21.45
			343.6	21.55
0.2282	0.0167	1.1361	303.5	31.45
			313.2	31.65
			323.7	31.80
			333.8	31.90
			343.1	31.95

**Fig. 3.** P-T isopleths of the H₂S + [emim][TfO] mixtures at different mole fractions of H₂S (x_1).

함수로 표현한 추세선 식(2차 다항식 또는 일부의 경우 3차 다항식)으로 나타내고, 그 추세선 식을 사용하여 다섯 개의 온도(303.2 K, 313.2 K, 323.2 K, 333.2 K, 343.2 K)를 대입하여 각 온도에 대한 압력을 구하였다. 그 다음, 각각의 온도에 대하여 기체의 용해도를 압력의 함수로 정리하여 선도 및 표에 나타내었다. Fig. 6은 303.2 K부터 343.2 K까지의 각각의 온도에 대하여 [emim][TfO]에서의 H₂S의 용해도 선도를 보여주고 있으며, 이를 Table 5에 수록하였다. 같은 방법으로 [bmpyr][TfO]에서의 H₂S의 용해도에 대해서는 Fig. 7과

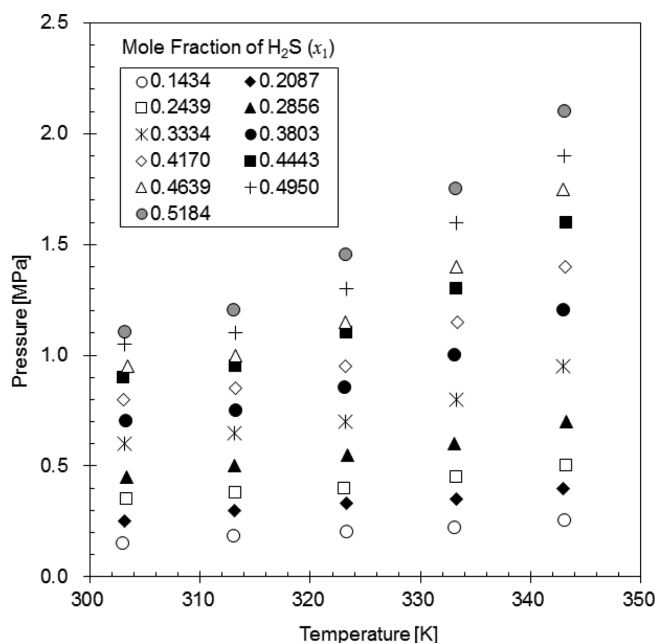
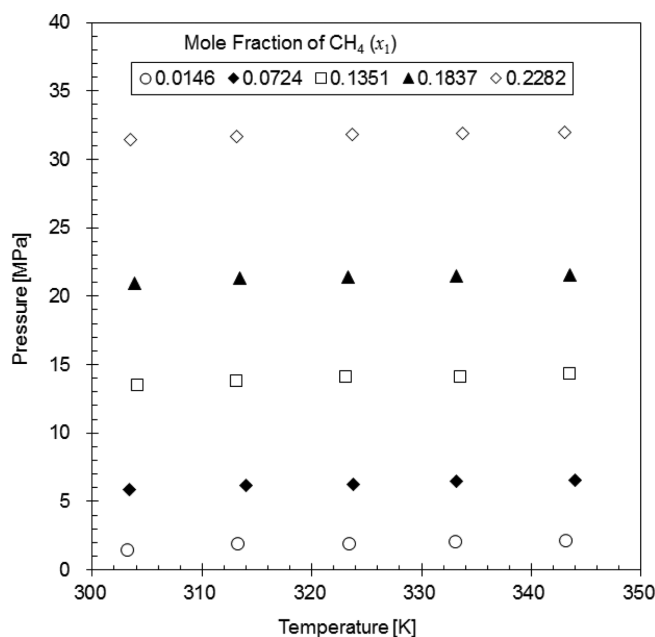
**Fig. 4.** P-T isopleths of the H₂S + [bmpyr][TfO] mixtures at different mole fractions of H₂S (x_1).**Fig. 5.** P-T isopleths of the CH₄ + [emim][TfO] mixtures at different mole fractions of CH₄ (x_1).

Table 5에 나타내었으며, [emim][TfO]에서의 CH₄의 용해도에 대해서는 Fig. 8과 Table 5에 나타내었다. Fig. 6-8에는 기체의 용해도를 두 가지의 단위(몰분율 및 몰랄농도)로 보이고 있다.

Fig. 6과 Fig. 7을 보면 알 수 있듯이, 이온성 액체에 용해되는 H₂S의 용해도는 주어진 온도에서 압력이 증가함에 따라 크게 증가하였으며, 주어진 압력에서 온도가 증가함에 따라 감소하였다. 이러한 용해도 거동 특성은 기체에 대해 물리 흡수 현상을 보이는 이온성 액체에서의 기체의 용해도가 온도와 압력에 따라 변화할 때 보여주는 전형적인 특성과 일치한다. [emim][TfO] 이온성 액체의 경우, 약 1 MPa 이하의 압력에서는 온도에 따른 용해도의 차이가 크지

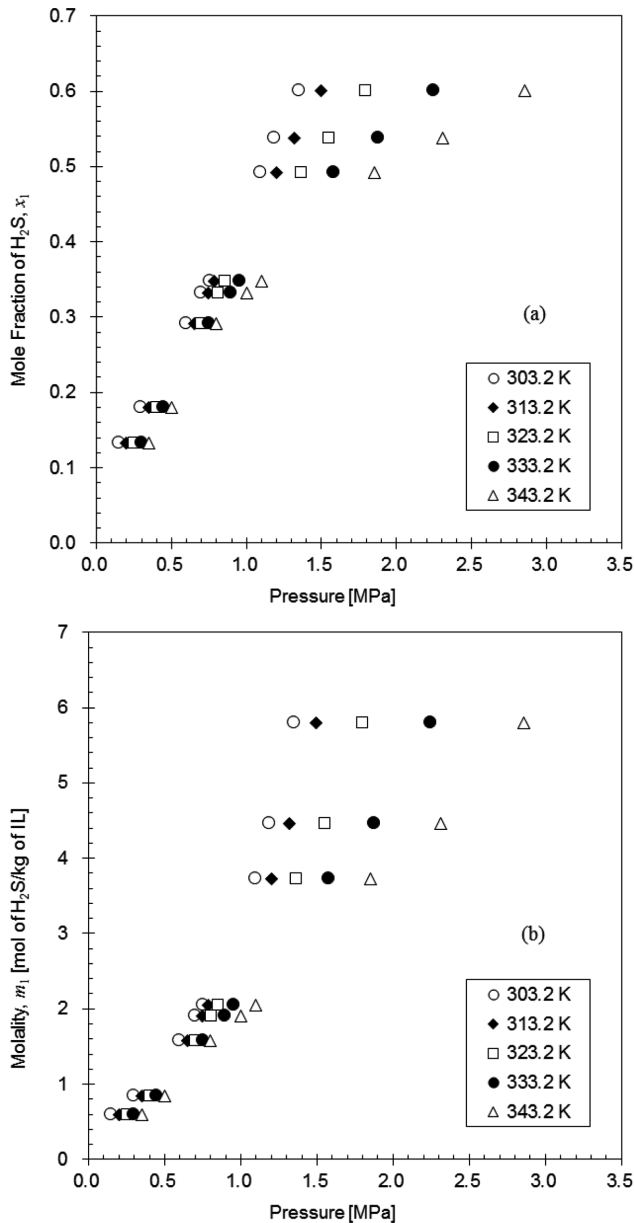


Fig. 6. H_2S solubility in [emim][TfO] ionic liquid as a function of pressure at different temperatures: (a) in mole fraction (x_1); (b) in molality (m_1).

않았다. [bmpyr][TfO] 이온성 액체에 대해서는 이러한 경향이 약 0.5 MPa 이하의 압력에서 관찰되었다. H_2S 의 용해도를 몰분율로 나타내었을 때와는 달리 몰랄농도로 표시하였을 때는 (Fig. 6(b)와 Fig. 7(b) 참고) 온도에 따른 H_2S 의 용해도의 차이가 높은 압력 영역에서는 더 뚜렷하였다. Fig. 8에 보인 바와 같이, [emim][TfO]에서의 CH_4 의 용해도에 미치는 압력과 온도의 영향을 관찰한 결과, CH_4 의 용해도는 압력이 증가함에 따라 비례적으로 증가하였다. 반면에 H_2S 의 경우와는 달리 CH_4 의 용해도는 온도에 의해 거의 영향을 받지 않았다. 즉 동일 압력에서 비교할 때 온도와 관계없이 CH_4 의 용해도는 거의 일정하였다. 여러 연구자들에 의해 다른 종류의 이온성 액체에 대하여 CH_4 의 용해도 데이터를 보고한 문헌[32-34]을 분석한 결과, CH_4 용해도의 온도 의존성에 대한 동일한 경향이 관찰되었다.

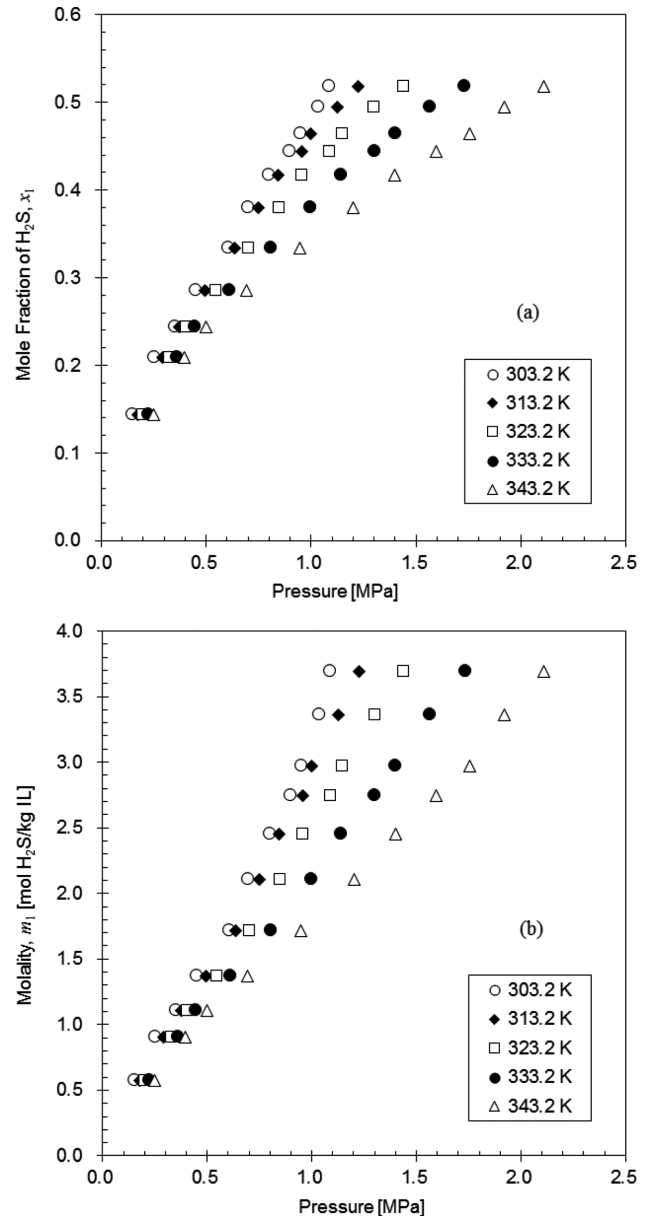


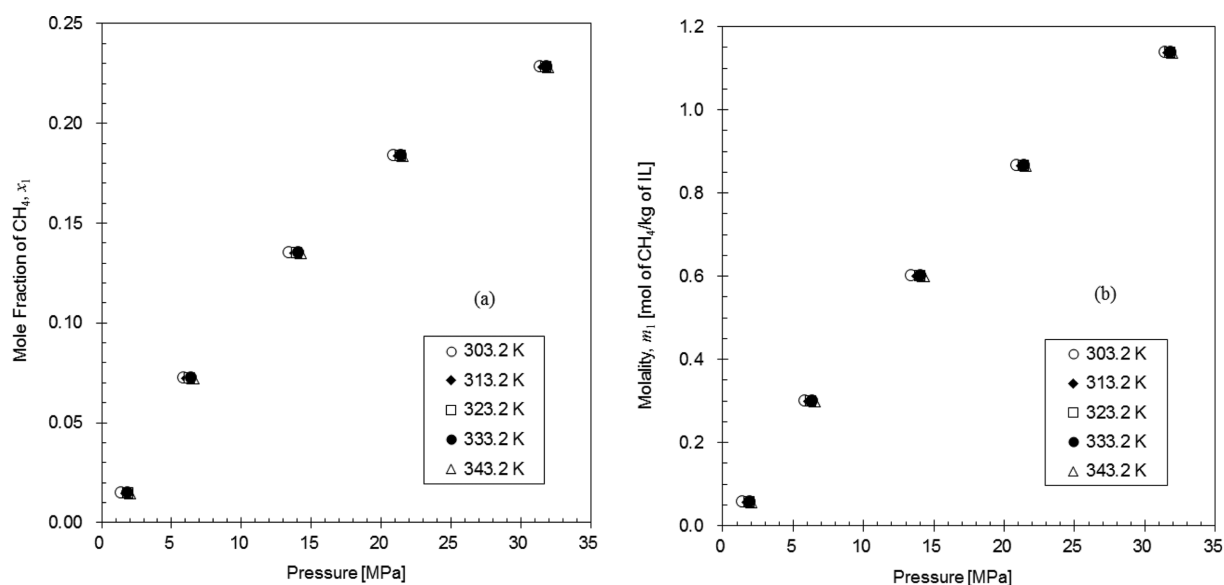
Fig. 7. H_2S solubility in [bmpyr][TfO] ionic liquid as a function of pressure at different temperatures: (a) in mole fraction (x_1); (b) in molality (m_1).

3-2. 기체 용해도의 비교

Fig. 9는 음이온이 같은 두 가지의 이온성 액체인 [emim][TfO]와 [bmpyr][TfO]에 대하여 H_2S 의 용해도를 몰분율 기준과 몰랄 농도 기준으로 비교한 것이다. 따라서 이 그래프는 323.2 K의 온도에서 이온성 액체가 갖는 양이온의 구조가 H_2S 용해도에 어떤 영향을 미치는지를 보여주는 것이다. Fig. 9에서 볼 수 있듯이, 323.2 K에서 [emim][TfO]와 [bmpyr][TfO]가 가지는 H_2S 용해도는 약 2 MPa까지의 범위에서 압력에 관계없이 그래프 상으로는 큰 차이가 없는 것으로 관찰되었다. 이러한 경향은 다른 온도에서도 유사하게 관찰되었다. 이 두 가지의 이온성 액체가 보이는 H_2S 의 용해도 결과를 보다 면밀하게 비교하기 위하여 1 MPa의 압력 조건에서 두 이온성 액체의 H_2S 용해도를 추산하였다. 본 연구에서는 Fig. 6과 Fig. 7의 데이터를 압력에 대한 다항식으로 맞춰 추세선 식을 구한 후, 압력을

Table 5. Interpolated isothermal solubility data for gas in ionic liquid

Mole fraction of gas, x_1	Molality, m_1 [mol of gas/kg of IL]	Pressure [MPa] at following temperature [K]				
		303.2	313.2	323.2	333.2	343.2
H ₂ S in [emim][TfO]						
0.1330	0.5896	0.15	0.20	0.25	0.30	0.35
0.1806	0.8468	0.30	0.35	0.40	0.45	0.50
0.2919	1.5838	0.60	0.65	0.70	0.75	0.80
0.3316	1.9068	0.70	0.74	0.81	0.89	1.00
0.3484	2.0542	0.76	0.79	0.85	0.96	1.10
0.4924	3.7274	1.10	1.20	1.36	1.58	1.85
0.5373	4.4620	1.19	1.32	1.55	1.88	2.31
0.6012	5.7939	1.35	1.50	1.80	2.25	2.86
H ₂ S in [bmpyr][TfO]						
0.1434	0.5746	0.15	0.18	0.20	0.22	0.25
0.2087	0.9054	0.25	0.29	0.33	0.36	0.39
0.2439	1.1074	0.35	0.37	0.41	0.45	0.50
0.2856	1.3721	0.45	0.49	0.55	0.61	0.69
0.3334	1.7168	0.61	0.64	0.70	0.81	0.95
0.3803	2.1069	0.70	0.75	0.85	1.00	1.20
0.4170	2.4551	0.80	0.84	0.96	1.14	1.40
0.4443	2.7441	0.90	0.95	1.09	1.30	1.60
0.4639	2.9705	0.95	1.00	1.15	1.40	1.76
0.4950	3.3640	1.04	1.12	1.30	1.57	1.92
0.5184	3.6948	1.09	1.22	1.44	1.73	2.11
CH ₄ in [emim][TfO]						
0.0146	0.0570	1.40	1.77	1.89	1.92	2.05
0.0724	0.3001	5.90	6.11	6.28	6.43	6.55
0.1351	0.6002	13.44	13.83	14.01	14.12	14.28
0.1837	0.8646	20.91	21.29	21.41	21.44	21.54
0.2282	1.1361	31.45	31.65	31.80	31.90	31.95

Fig. 8. CH₄ solubility in [emim][TfO] ionic liquid as a function of pressure at different temperatures: (a) in mole fraction (x_1); (b) in molality (m_1).

1 MPa로 설정하여 이 압력에서의 두 이온성 액체에 대한 H₂S 용해도를 추산하였으며, 그 결과를 온도별로 그리고 두 가지의 용해도 단위별로 Table 6에 나타내었다. 1 MPa에서의 [emim][TfO]에 대한 CH₄의 용해도 값도 같은 방법으로 구하였으며, 그 결과도 역시 Table 6에 나타내었다. Table 6에서 볼 수 있듯이 [bmpyr][TfO]가 [emim][TfO]보다 약간 더 큰 H₂S 용해도를 주었으나, 그 차이는 크지 않았다. 한편 [emim][TfO]에 대한 CH₄의 용해도는 H₂S에 비해 현저하게 작다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 10은 323.2 K의 온도에서 [emim][TfO] 이온성 액체에서의 세 가지 기체(H₂S, CH₄, CO₂)의 용해도를 압력의 함수로 도식적으로 비교하고 있다. [emim][TfO]에 대한 CO₂ 용해도 데이터는 본 연구실에서 전에 이미 발표한 문헌[37]에서 얻은 것이다. 동일한 압력 조건에서 비교할 때, H₂S의 용해도가 가장 크며 CH₄의 용해도는 가장 작다는 것을 알 수 있다. 한편 CO₂의 용해도는 H₂S의 용해도보다는 작지만 CH₄의 용해도보다는 역시 훨씬 크다고 볼 수 있다. 이러한 경향은 323.2 K 외의 다른 온도에서도 관찰되었다. CH₄가

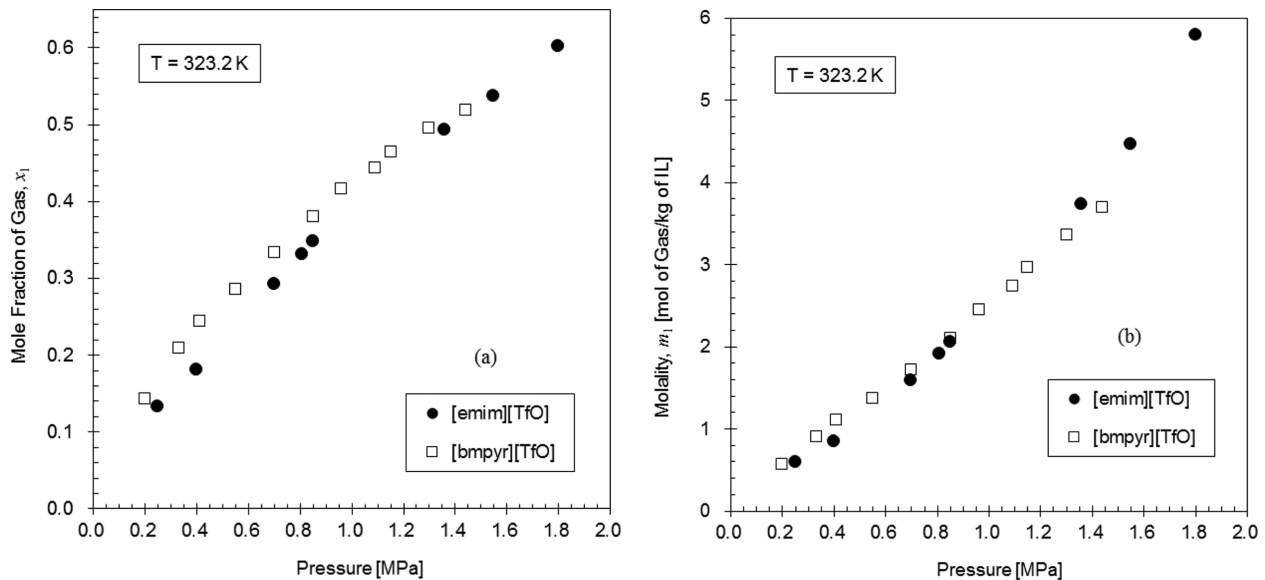


Fig. 9. Comparison of H₂S solubilities in mole fraction for the [TfO] anions-based ionic liquids with different cations at 323.2 K: (a) in mole fraction; (b) in molality.

이온성 액체에 대하여 H₂S나 CO₂보다 훨씬 더 작은 용해도를 보이는 이러한 경향은 이온성 액체에서의 저분자 또는 경질 탄화수소(CH₄, C₂H₆, C₃H₈ 등)의 용해도 데이터를 보고하는 다른 문헌[2,19-21]에서도 똑같이 관찰되었다. 이온성 액체에 대한 CO₂와 CH₄의 용해도가 큰 차이를 보이는 것은 이온성 액체에 대한 CO₂의 용해도는 주로 자유 부피(free volume) 효과에 의해 구동되지만, CH₄의 용해도는 비극성-비극성 분산 작용(nonpolar-nonpolar dispersive interaction)에 의해 지배되기 때문이라고 볼 수 있다[3].

서론에서 언급하였듯이, 물리 흡수 용매로 이온성 액체를 사용하여 혼합 기체를 분리하는 공정의 분리 성능을 판정하는 주요 매개 변수는 용해도 데이터 자체가 아니라 오히려 선택도(selectivity)이다[20]. 따라서 본 연구에서는 Table 6에 수록한 [emim][TfO] 이온성 액체에 대한 H₂S 용해도 및 CH₄ 용해도 데이터와 문헌으로부터 얻은 CO₂ 용해도 데이터를 사용하여 H₂S/CH₄, H₂S/CO₂ 및 CO₂/CH₄ 선택도 분석을 수행하여 비교하였다. 압력은 Table 6의 결과를

얻을 때와 같이 1 MPa로 설정하였으며, 몰분율과 몰랄 농도 기준으로 다섯 가지의 온도에서 두 기체를 한 쌍으로 취해 각 기체의 용해도를 서로 나눔으로써 비율을 계산하여 세 가지 종류의 선택도 값들을 구하였고, 그 결과를 Table 7에 나타내었다. Fig. 10을 통해 이미 살펴봤듯이, H₂S/CH₄ 선택도가 가장 컸고 CO₂/CH₄ 선택도, H₂S/CO₂ 선택도 순으로 감소하였다. 또한 CH₄ 기준의 H₂S/CH₄ 선택도와 CO₂/CH₄ 선택도는 온도가 증가함에 따라 거의 선형적으로 감소하였다. 한편 H₂S/CO₂ 선택도는 온도가 증가함에 따라 거의 선형적으로 증가하였으나 그 증가폭은 매우 작았다. 본 연구를 통해 얻은 선택도 분석 결과를 가지고 판단해볼 때, [emim][TfO] 이온성 액체는 Selexol, Purisol, Rectisol, Fluor Solvent, sulfolane와 같은 전통적인 용매의 분리 성능[20]과 비교되는 우수한 성능을 가진 흡수 용매라고 볼 수 있으며, H₂S와 CO₂로 오염되어 있는 원료 천연가스로부터 H₂S와 CO₂를 효과적으로 제거하여 정제할 수 있는 용매로 사용될 수 있다고 본다.

Table 6. Comparison of solubilities of H₂S and CH₄ estimated at 1 MPa for the ionic liquids studied in this work

T [K]	H ₂ S Solubility in [emim][TfO]		H ₂ S Solubility in [bmpyr][TfO]		CH ₄ Solubility in [emim][TfO]	
	on x_1 -basis	on m_1 -basis	on x_1 -basis	on m_1 -basis	on x_1 -basis	on m_1 -basis
303.2	0.451	3.163	0.484	3.215	0.012	0.047
313.2	0.422	2.806	0.461	2.930	0.012	0.046
323.2	0.390	2.455	0.425	2.540	0.012	0.045
333.2	0.358	2.142	0.384	2.144	0.011	0.044
343.2	0.325	1.851	0.345	1.807	0.011	0.044

Table 7. Comparison of gas selectivities estimated at 1 MPa for the [emim][TfO] ionic liquid

T [K]	H ₂ S/CH ₄		CO ₂ /CH ₄ *		H ₂ S/CO ₂ *	
	on x_1 -basis	on m_1 -basis	on x_1 -basis	on m_1 -basis	on x_1 -basis	on m_1 -basis
303.2	37.6	67.3	17.2	21.2	2.2	3.2
313.2	35.2	61.0	14.7	17.8	2.4	3.4
323.2	32.5	54.6	12.9	15.6	2.5	3.5
333.2	32.5	48.7	12.7	14.3	2.6	3.4
343.2	29.5	42.1	10.9	11.9	2.7	3.5

*The selectivity values including CO₂ are based on the CO₂ solubility data obtained from the reference 37

감 사

본 연구는 한남대학교 2015학년도 교비학술연구비의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

1. Karadas, F., Atilhan, M. and Aparicio, S., "Review on the Use of Ionic Liquids (ILs) as Alternative Fluids for CO₂ Capture and Natural Gas Sweetening," *Energy Fuels*, **24**, 5817-5828(2010).
2. Mortazavi-Manesh, S., Satyro, M. A. and Marriott, R. A., "Screening Ionic Liquids as Candidates for Separation of Acid Gases: Solubility of Hydrogen Sulfide, Methane, and Ethane," *AIChE J.*, **59**(8), 2993-3005(2013).
3. Ramdin, M., Balaji, S. P., Torres-Knoop, A., Dubbeldam, D., de Loos, T. W. and Vlucht, T. J. H., "Solubility of Natural Gas Species in Ionic Liquids and Commercial Solvents: Experiments and Monte Carlo Simulations," *J. Chem. Eng. Data*, **60**, 3039-3045(2015).
4. Lee, J. H. and Shim, S.-B., "Analysis of the Gas Feed Distribution at the Gas Sweetening Absorber Using CFD," *Korean Chem. Eng. Res.*, **52**(3), 314-320(2014).
5. D'Alessandro, D. M., Smit, B. and Long, J. R., "Carbon Dioxide Capture: Prospects for New Materials," *Angew. Chem., Int. Ed.*, **49**, 6058-6082(2010).
6. Khakharia, P., Huizinga, A., Jurado Lopez, C., Sanchez, C., de Miguel Mercader, F., Vlucht, T. J. H. and Goetheer, E., "Acid Wash Scrubbing as a Countermeasure for Ammonia Emissions from a Postcombustion CO₂ Capture Plant," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**, 13195-13204(2014).
7. MacDowell, N., Florin, N., Buchard, A., Hallett, J., Galindo, A., Jackson, G., Adjiman, C. S., Williams, C., Shah, N. and Fennell, P., "An Overview of CO₂ Capture Technologies," *Energy Environ. Sci.*, **3**, 1645-1669(2010).
8. Lei, Z., Dai, C. and Chen, B., "Gas Solubility in Ionic Liquids," *Chem. Rev.*, **114**, 1289-1326(2014).
9. Ramdin, M., de Loos, T. W. and Vlucht, T. J. H., "State-of-the-Art of CO₂ Capture with Ionic Liquids," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51**, 8149-8177(2012).
10. Kim, J. E., Kang, J. W. and Lim, J. S., "Measurement of CO₂ Solubility in Cyanide Anion Based Ionic Liquids; [c₄mim][SCN], [c₄mim][N(CN)₂], [c₄mim][C(CN)₃]," *Korean J. Chem. Eng.*, **32**(8), 1678-1687(2015).
11. Lee, B.-C. and Nam, S.-G., "High-Pressure Solubility of Carbon Dioxide in Pyrrolidinium-Based Ionic Liquids: [bmpyr][dca] and [bmpyr][Tf₂N]," *Korean J. Chem. Eng.*, **32**(3), 521-533(2015).
12. Nam, S.-G. and Lee, B.-C., "Solubility of Carbon Dioxide in Ammonium-Based Ionic Liquids: Butyltrimethylammonium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide and Methyltriethylammonium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide," *Korean J. Chem. Eng.*, **30**(2), 474-481(2013).
13. Jin, Y. R., Jung, Y. H., Park, S. J. and Baek, I. H., "Study of CO₂ Absorption Characteristic and Synthesis of 1-(2-Methoxyethyl)-3-methylimidazolium Methanesulfonate Ionic Liquid," *Korean Chem. Eng. Res.*, **50**(1), 35-40(2012).
14. Cho, M. H., Lee, H. and Kim, H., "CO₂ Separation Techniques Using Ionic Liquids," *Korean Chem. Eng. Res.*, **48**(1), 1-9(2010).
15. Camper, D., Bara, J., Koval, C. and Noble, R., "Bulk-Fluid Solubil-

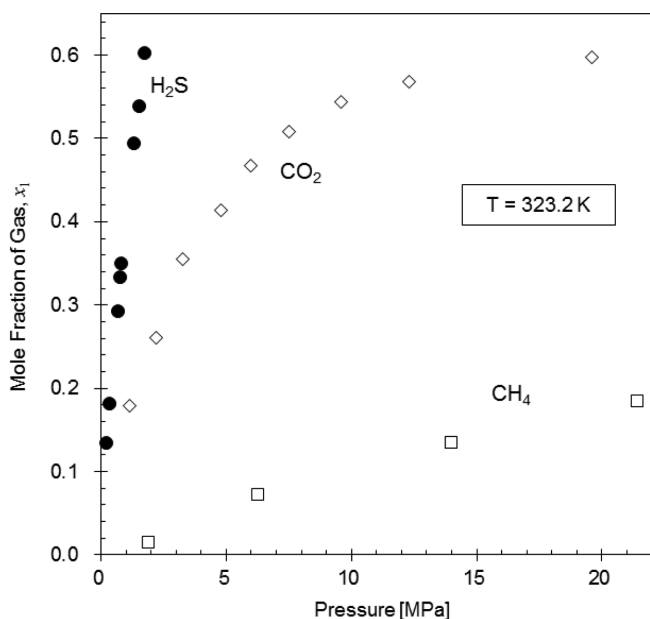


Fig. 10. Comparison of solubilities of H₂S, CH₄, and CO₂ in the ionic liquid [emim][TfO] at 323.2 K. The data for CO₂ are from reference 37.

4. 결 론

본 연구에서는 가변부피 투시 셀이 장착된 고압 평형 장치를 사용하여 [Tf₂N] 음이온으로 갖는 두 가지 종류의 이온성 액체인 [emim][TfO]와 [bmpyr][TfO]를 대상으로 H₂S와 CH₄의 용해도 데이터를 측정하였다. 두 가지 종류의 이온성 액체에 용해되는 H₂S의 용해도는 주어진 온도에서 압력이 증가함에 따라 크게 증가하였으며, 주어진 압력에서 온도가 증가함에 따라 감소하였다. [emim][TfO]에서의 CH₄의 용해도는 압력이 증가함에 따라 비례적으로 증가하였으나, 온도에 의해 거의 영향을 받지 않고 거의 일정하였다. 약 2 MPa까지의 압력 범위에서 [bmpyr][TfO]가 [emim][TfO]보다 약간 더 큰 H₂S 용해도를 주었으나, 그 차이는 크지 않았다. 한편 [emim][TfO]에 대한 CH₄의 용해도는 H₂S에 비해 현저하게 작았다. [emim][TfO] 이온성 액체에서의 세 가지 기체(H₂S, CH₄, CO₂)의 용해도를 비교한 결과, 동일한 압력 조건에서 비교할 때 H₂S의 용해도가 가장 컸으며 CH₄의 용해도는 가장 작았다. 한편 CO₂의 용해도는 H₂S의 용해도보다는 작았지만 CH₄의 용해도보다는 역시 훨씬 컸다. 물리 흡수제로 [emim][TfO] 이온성 액체를 사용하여 천연가스를 구성하는 주요 성분(CH₄)과 불순물(H₂S와 CO₂)을 분리하는 공정의 분리 성능을 시험하기 위하여 H₂S/CH₄, H₂S/CO₂ 및 CO₂/CH₄ 선택도 분석을 수행하여 비교하였다. 1 MPa의 압력 조건에서 비교할 때, H₂S/CH₄ 선택도가 가장 컸고 CO₂/CH₄ 선택도, H₂S/CO₂ 선택도 순으로 감소하였다. 또한 H₂S/CH₄ 선택도와 CO₂/CH₄ 선택도는 온도가 증가함에 따라 거의 선형적으로 감소하였다. 반면에 H₂S/CO₂ 선택도는 온도가 증가함에 따라 거의 선형적으로 증가하였으나 그 증가폭은 매우 작았다. 결론적으로, [emim][TfO] 이온성 액체는 원료 천연가스로부터 불순물인 H₂S와 CO₂ 성분을 효과적으로 포집하여 제거할 수 있는 대체 용매로 사용될 수 있으며, 본 연구를 통해 얻은 용해도 및 선택도 데이터는 물리 흡수제로 이온성 액체를 사용하는 천연가스 정제를 위한 흡수 공정의 개발을 위한 기초 자료로 활용될 수 있다.

- ity and Membrane Feasibility of Rmim-Based Room-Temperature Ionic Liquids," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 6279-6283(2006).
16. Scovazzo, P., "Determination of the Upper Limits, Benchmarks, and Critical Properties for Gas Separations Using Stabilized Room Temperature Ionic Liquid Membranes (SILMs) for the Purpose of Guiding Future Research," *J. Membr. Sci.*, **343**, 199-211(2009).
 17. Sumon, K. Z. and Henni, A., "Ionic Liquids for CO₂ Capture Using COSMO-RS: Effect of Structure, Properties and Molecular Interactions on Solubility and Selectivity," *Fluid Phase Equilib.*, **310**, 39-55(2011).
 18. Mortazavi-Manesh, S., Satyro, M. A. and Marriott, R. A., "Screening Ionic Liquids as Candidates for Separation of Acid Gases: Solubility of Hydrogen Sulfide, Methane, and Ethane," *AIChE J.*, **59**, 2993-3005(2013).
 19. Carvalho, P. J. and Coutinho, J. A. P., "The Polarity Effect upon the Methane Solubility in Ionic Liquids: a Contribution for the Design of Ionic Liquids for Enhanced CO₂/CH₄ and H₂S/CH₄ Selectivities," *Energy Environ. Sci.*, **4**, 4614-4619(2011).
 20. Ramdin, M., Amlianitis, A., Bazhenov, S., Volkov, A., Volkov, V., Vlught, T. J. H. and de Loos, T. W., "Solubility of CO₂ and CH₄ in Ionic Liquids: Ideal CO₂/CH₄ Selectivity," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**, 15427-15435(2014).
 21. Ramdin, M., Amlianitis, A., de Loos, T. W. and Vlught, T. J. H., "Solubility of CO₂/CH₄ Gas Mixtures in Ionic Liquids," *Fluid Phase Equilib.*, **375**, 134-142(2014).
 22. Heintz, Y. J., Sehabiaue, L., Morsi, B. I., Jones, K. L., Luebke, J. D. and Pennline, H. W., "Hydrogen Sulfide and Carbon Dioxide Removal from Dry Fuel Gas Streams Using an Ionic Liquid as a Physical Solvent," *Energy Fuels*, **23**(15), 4822-4830(2009).
 23. Shokouhi, M., Adibi, M., Jalili, A. H., Hosseini-Jenab, M. and Mehdizadeh, A., "Solubility and Diffusion of H₂S and CO₂ in the Ionic Liquid 1-(2-Hydroxyethyl)-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate," *J. Chem. Eng. Data*, **55**(4), 1663-1668(2010).
 24. Jalili, A. H., Mehdizadeh, A., Shokouhi, M., Ahmadi, A. N., Hosseini-Jenab, M. and Fateminassab, F., "Solubility and Diffusion of CO₂ and H₂S in the Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium Ethylsulfate," *J. Chem. Thermodyn.*, **42**(10), 1298-1303(2010).
 25. Jalili, A. H., Safavi, M., Ghotbi, C., Mehdizadeh, A., Hosseini-Jenab, M. and Taghikhani, V., "Solubility of CO₂, H₂S, and Their Mixture in the Ionic Liquid 1-Octyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethyl)sulfonylimide," *J. Phys. Chem. B*, **116**(9), 2758-2774(2012).
 26. Shiflett, M. B., Niehaus, A. M. S. and Yokozeki, A., "Separation of CO₂ and H₂S Using Room-Temperature Ionic Liquid [bmim][MeSO₄]," *J. Chem. Eng. Data*, **55**(11), 4785-4793(2010).
 27. Shiflett, M. B. and Yokozeki, A., "Separation of CO₂ and H₂S Using Room-Temperature Ionic Liquid [bmim][PF₆]," *Fluid Phase Equilib.*, **294**, 105-113(2010).
 28. Sakhaeina, H., Jalili, A. H., Taghikhani, V. and Safekordi, A. A., "Solubility of H₂S in Ionic Liquids 1-Ethyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate ([emim][PF₆]) and 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis (trifluoromethyl)sulfonylimide ([emim][Tf₂N]);" *J. Chem. Eng. Data*, **55**(12), 5839-5845(2010).
 29. Jalili, A. H., Rahmati-Rostami, M., Ghotbi, C., Hosseini-Jenab, M. and Ahmadi, A. N., "Solubility of H₂S in Ionic Liquids [bmim][PF₆], [bmim][BF₄], and [bmim][Tf₂N];" *J. Chem. Eng. Data*, **54**(6), 1844-1849(2009).
 30. Rahmati-Rostami, M., Ghotbi, C., Hosseini-Jenab, M. and Ahmadi, A. N., "Solubility of H₂S in Ionic Liquids [hmim][PF₆], [hmim][BF₄], and [hmim][Tf₂N];" *J. Chem. Thermodyn.*, **41**(9), 1052-1055(2009).
 31. Sakhaeina, H., Taghikhani, V., Jalili, A. H., Mehdizadeh, A. and Safekordi, A. A., "Solubility of H₂S in 1-(2-Hydroxyethyl)-3-methylimidazolium Ionic Liquids with Different Anions," *Fluid Phase Equilib.*, **298**(2), 303-309(2010).
 32. Kumelan, J., Kamps, A. P., Tuma, D. and Maurer, G., "Solubility of the Single Gases Methane and Xenon in the Ionic Liquid [bmim][CH₃SO₄]," *J. Chem. Eng. Data*, **52**(6), 2319-2324(2007).
 33. Kumelan, J., Kamps, A. P., Tuma, D. and Maurer, G., "Solubility of the Single Gases Methane and Xenon in the Ionic Liquid [hmim][Tf₂N];" *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**(24), 8236-8240(2007).
 34. Raeissi, S. and Peters, C. J., "High Pressure Phase Behaviour of Methane in 1-Butyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide," *Fluid Phase Equilib.*, **294**, 67-71(2010).
 35. Shin, E. K., Lee, B.-C. and Lim, J. S., "High-Pressure Solubilities of Carbon Dioxide in Ionic Liquids: 1-Alkyl-3-methylimidazolium Bis (trifluoromethylsulfonyl)-imide," *J. Supercrit. Fluids*, **45**, 282-292(2008).
 36. Jung, Y.-H., Jung, J.-Y., Jin, Y.-R., Lee, B.-C. and Baek, I.-H., "Solubility of Carbon Dioxide in Imidazolium-Based Ionic Liquids with a Methanesulfonate Anion," *J. Chem. Eng. Data*, **57**, 3321-3329(2012).
 37. 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**(12), 2728-2734(2008).
 38. Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, International Organization of Standardization (ISO), Geneva, Switzerland(1995).