

# UNIFAC-Lei모형을 리용한 이온액체+헥산/헵탄+벤졸계의 상평형추산

박영남, 리영생

현재 이온액체를 리용한 추출분리공정에 요구되는 상평형자료를 얻기 위한 연구는 실험적수법[1-3]에 많이 집중되고있다.

우리는 Aspen Plus v8.4로 이온액체+헥산/헵탄+벤졸로 이루어진 3성분계의 액체-액체평형을 UNIFAC-Lei모형을 리용하여 추산하고 그 정확성을 평가하였다.

## 1. 이온액체계에 적용하기 위한 UNIFAC-Lei모형

UNIFAC-Lei모형에서는 양이온과 음이온을 하나의 기능단처럼 취급하며 알킬사슬을  $\text{CH}_2$ 기와  $\text{CH}_3$ 기로 분해한다. 이 모형은 전통적인 UNIFAC모형에 비하여 계산량이 훨씬 적다. 연구대상으로 삼은 이온액체들의 기능단들은 표 1과 같다.

표 1. 연구대상으로 삼은 이온액체들의 기능단들

이온액체화학명	이온액체락어	기능단분해
1-에틸-3-메틸이미다졸리움비스 (트리플루오로메틸술포닐)이미드	[EMIM][NTf <sub>2</sub> ]	[MIM][NTf <sub>2</sub> ]+CH <sub>2</sub> +CH <sub>3</sub>
1-부틸-3-메틸이미다졸리움비스 (트리플루오로메틸술포닐)이미드	[BMIM][NTf <sub>2</sub> ]	[MIM][NTf <sub>2</sub> ]+3CH <sub>2</sub> +CH <sub>3</sub>
1-옥틸-3-메틸이미다졸리움비스 (트리플루오로메틸술포닐)이미드	[OMIM][NTf <sub>2</sub> ]	[MIM][NTf <sub>2</sub> ]+7CH <sub>2</sub> +CH <sub>3</sub>
1-데킬-3-메틸이미다졸리움비스 (트리플루오로메틸술포닐)이미드	[DMIM][NTf <sub>2</sub> ]	[MIM][NTf <sub>2</sub> ]+9CH <sub>2</sub> +CH <sub>3</sub>
1-부틸-3-메틸피리디니움비스 (트리플루오로메틸술포닐)이미드	[BMPY][NTf <sub>2</sub> ]	[MPY][NTf <sub>2</sub> ]+3CH <sub>2</sub> +CH <sub>3</sub>
1-옥틸-3-메틸이미다졸리움클로리드	[OMIM][Cl]	[MIM][Cl]+7CH <sub>2</sub> +CH <sub>3</sub>
1-헥실-3-메틸이미다졸리움 테트라플루오로붕산염	[HMIM][BF <sub>4</sub> ]	[MIM][BF <sub>4</sub> ]+5CH <sub>2</sub> +CH <sub>3</sub>

기능단파라미터  $R_k$ ,  $Q_k$ 와 벤졸과 헵탄/헥산, 이온액체 혼합물에서 매 기능단들사이의 호상작용파라미터( $a_{nm}$ ,  $a_{mn}$ )들은 표 2, 3과 같다.

표 2.  $R_k$  와  $Q_k$ 의 값

기능단	$R_k$	$Q_k$
CH <sub>3</sub>	0.901	1.0848
CH <sub>2</sub>	0.674	0.540
[MIM][NTf <sub>2</sub> ]	8.314	7.392
[MPY][NTf <sub>2</sub> ]	6.724	5.579
[MIM][Cl]	5.707	4.974
[MIM][BF <sub>4</sub> ]	6.566	4.005

표 3. UNIFAC-Lei모형의 기능단호상작용파라미터

$m$	$n$	$a_{mn}$	$a_{nm}$
CH <sub>2</sub>	[MIM][NTf <sub>2</sub> ]	400.89	145.80
CH <sub>2</sub>	[MPY][NTf <sub>2</sub> ]	327.30	301.96
CH <sub>2</sub>	[MIM][Cl]	2 093.97	1 129.0
CH <sub>2</sub>	[MIM][BF <sub>4</sub> ]	1 108.51	588.74
CH <sub>3</sub>	[MIM][NTf <sub>2</sub> ]	602.87	-163.26
CH <sub>3</sub>	[MPY][NTf <sub>2</sub> ]	998.04	-131.54
CH <sub>3</sub>	[MIM][Cl]	418.17	526.13
CH <sub>3</sub>	[MIM][BF <sub>4</sub> ]	1 494.39	85.64

## 2. 상평형추산결과

알맞는 이온액체용매를 선택하여 헥산이나 헵탄으로부터 벤졸을 추출하는데서 중요한 파라미터인 선택도( $S$ )를 UNIFAC-Lei모형으로 평가하였다.

$$S = \frac{x_1^I \cdot x_2^{II}}{x_1^{II} \cdot x_2^I}$$

여기서  $x$ 는 몰분율이고 웃첨수 I 과 II 는 지방족탄화수소가 많은(헥산/헵탄) 상과 용매가 많은(이온액체) 상들을 나타내며 밑첨수 1과 2는 각각 불활성물질(헥산이나 헵탄)과 용질(벤졸)을 나타낸다. 헥산/헵탄, 벤졸, 이온액체([EMIM][NTf<sub>2</sub>], [BMIM][NTf<sub>2</sub>], [OMIM][NTf<sub>2</sub>], [DMIM][NTf<sub>2</sub>], [BMPY][NTf<sub>2</sub>], [OMIM][Cl], [HMIM][BF<sub>4</sub>])로 된 14개의 3성분계들의 추산된 선택도값을 그림 1에 보여주었다.

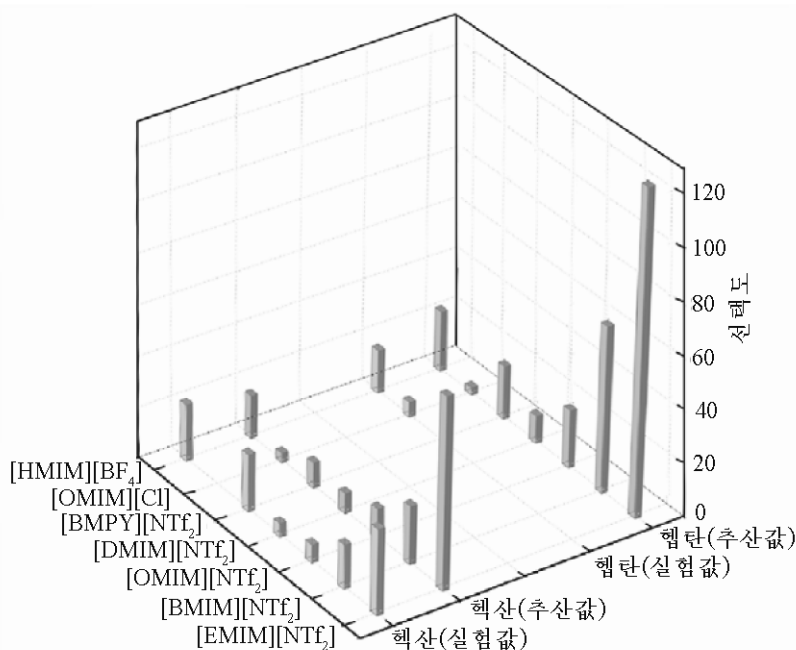


그림 1. 헥산/헵탄, 벤졸, 이온액체로 된 14개의 3성분계들의 추산된 선택도값

그림 1에서는 3성분계들에서 선택도값과 실험값[1-4]들을 비교하였다. 헥산, 벤졸, 이온액체 3성분계에서 추산한 선택도값은 [NTf<sub>2</sub>음이온을 가진 이온액체들에 대하여 [EMIM][NTf<sub>2</sub>] > [BMIM][NTf<sub>2</sub>] > [OMIM][NTf<sub>2</sub>] > [DMIM][NTf<sub>2</sub>]의 순서로 감소한다.

이 경향성은 실험결과와 잘 일치한다. 이온액체 [EMIM][NTf<sub>2</sub>]의 선택도값은 다른 이온액체 [BMPY][NTf<sub>2</sub>], [OMIM][Cl], [HMIM][BF<sub>4</sub>]들보다 더 높다. 헵탄과 벤졸, 이온액체의 3성분계들에서도 이와 같은 특성이 얻어진다.

헥산/헵탄+벤졸혼합물의 추출분리에 리용한 7가지 이온액체들중에서 선택도값이 비교적 큰 2개의 이온액체 즉 [EMIM][NTf<sub>2</sub>]과 [BMIM][NTf<sub>2</sub>]을 합리적인 용매로 선택할 때의 이온액체+헥산/헵탄+벤졸의 상평형거동은 그림 2와 같다.

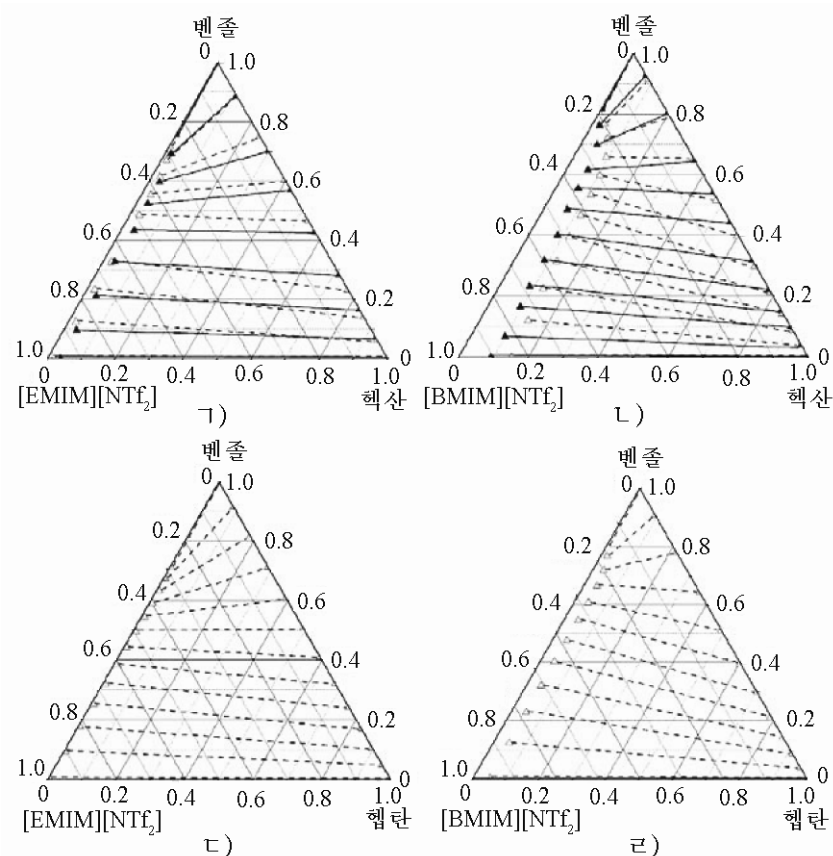


그림 2. 이온액체+헥산/헵탄+벤졸의 상평형거동  
 a) 헥산+벤졸+[EMIM][NTf<sub>2</sub>], b) 헥산+벤졸+[BMIM][NTf<sub>2</sub>],  
 c) 헵탄+벤졸+[EMIM][NTf<sub>2</sub>], d) 헵탄+벤졸+[BMIM][NTf<sub>2</sub>]

## 맺는 말

UNIFAC-Lei모형을 리용하여 이온액체계의 상평형을 추산한 결과 헥산, 벤졸, 이온액체 3성분계에서 선택도값은 [NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>음이온을 가진 이온액체들에 대하여 [EMIM][NTf<sub>2</sub>] > [BMIM][NTf<sub>2</sub>] > [OMIM][NTf<sub>2</sub>] > [DMIM][NTf<sub>2</sub>]의 순서로 감소하였다.

## 참고 문헌

- [1] Alberto Arce et al.; J. Phys. Chem., B 111, 4732, 2007.
- [2] T. M. Letcher, et al.; J. Chem. Thermodynamics, 35, 67, 2003.
- [3] Letcher et al.; J. Chem. Thermodyn., 37, 415, 2008.

주제108(2019)년 4월 5일 원고접수

## **Prediction of Phase Equilibrium of Ionic Liquid+Hexane/Heptane+Benzene System by Using UNIFAC-Lei Model**

*Pak Yong Nam, Ri Yong Saeng*

The capability of UNIFAC-Lei model to predict the liquid-liquid phase equilibrium of ternary system was evaluated. UNIFAC-Lei model can allow the fast and correct result for ionic liquid + hexane/heptane + benzene system.

Key words: UNIFAC-Lei model, phase equilibrium