



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0101359
(43) 공개일자 2009년09월25일

(51) Int. Cl.

C09K 5/04 (2006.01) C01C 1/10 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7015480

(22) 출원일자 2007년12월19일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2009년07월22일

(86) 국제출원번호 PCT/US2007/025952

(87) 국제공개번호 WO 2008/082561

국제공개일자 2008년07월10일

(30) 우선권주장

11/615,394 2006년12월22일 미국(US)

(71) 출원인

이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니

미합중국 테라웨이주 (우편번호 19898) 월밍تون
마아켓트 스트리이트 1007

(72) 별명자

시프레트, 마크, 브랜든

미국 19806 텔라웨이주 월밍تون 러버링 애비뉴
1310

요코제키, 아키미치

미국 19807 텔라웨이주 월밍تون 아파트먼트 씨 콩
그레셔널 드라이브 109

(74) 대리인

김영, 양영준, 양영환

전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 암모니아와 이온성 액체의 혼합물

(57) 요 약

흡수식 사이클에서 흡수식 냉각 유체로서 그리고 암모니아 저장원으로서 사용하기에 적합한 암모니아와 이온성 액체의 혼합물이 제공된다.

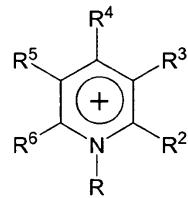
특허청구의 범위

청구항 1

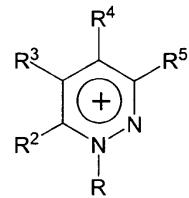
약 100 내지 약 11000 kPa (약 1 내지 약 110 bar)의 압력에서 약 -40 내지 약 130°C의 온도 범위에 걸쳐 약 1 내지 약 99 몰%의 암모니아를 포함하는, 암모니아와 적어도 하나의 이온성 액체를 포함하는 조성물.

청구항 2

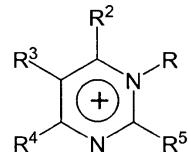
제1항에 있어서, 상기 적어도 하나의 이온성 액체는



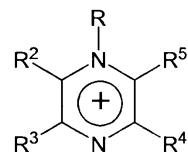
페리디늄



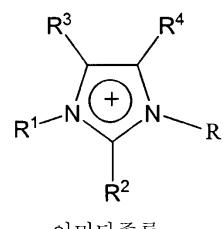
페리다지늄



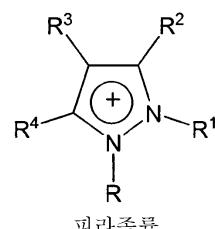
페리미디늄



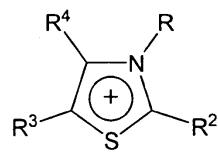
페라지늄



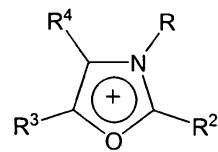
이미다졸륨



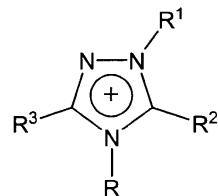
페라졸륨



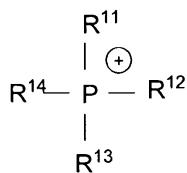
티아졸륨



옥사졸륨

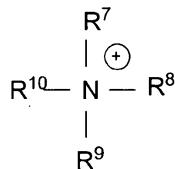


트라이아졸륨



포스포늄

및



암모늄

[여기서 R, R¹, R⁷, R⁸, R⁹, 및 R¹⁰은

(i) 수소

(ii) Cl, Br, F, I, OH, NH₂ 및 SH로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 구성원으로 선택적으로 치환된, -CH₃, -C₂H₅, 또는 C₃ 내지 C₂₅ 직쇄, 분지형 또는 환형 알칸 또는 알켄,

(iii) O, N 및 S로 이루어진 군으로부터 선택된 1 내지 3개의 혼테로원자를 포함하며 Cl, Br, F, I, OH, NH₂ 및 SH로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 구성원으로 선택적으로 치환된, -CH₃, -C₂H₅, 또는 C₃ 내지 C₂₅ 직쇄, 분지형 또는 환형 알칸 또는 알켄,

(iv) C₆ 내지 C₂₀ 비치환 아릴, 또는 O, N 및 S로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 3개의 혼테로원자를 가진 C₃ 내지 C₂₅ 비치환 혼테로아릴, 및

(v) C₆ 내지 C₂₅ 치환 아릴, 또는 O, N 및 S로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 3개의 혼테로원자를 가진 C₃ 내지 C₂₅ 치환 혼테로아릴 (여기서, 상기 치환 아릴 또는 치환 혼테로아릴은

(1) Cl, Br, F, I, OH, NH₂ 및 SH로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 구성원으로 선택적으로 치환된, -CH₃, -C₂H₅, 또는 C₃ 내지 C₂₅ 직쇄, 분지형 또는 환형 알칸 또는 알켄,

(2) OH,

(3) NH₂, 및

(4) SH로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 3개의 치환기를 가짐)로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되며;

R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , 및 R^6 은 R 과 할로겐으로부터 독립적으로 선택되며;

R^{11} , R^{12} , R^{13} , 및 R^{14} 은 R 로부터 독립적으로 선택되되, 단 R^{11} , R^{12} , R^{13} , 및 R^{14} 은 수소가 아니며;

선택적으로, R , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , 및 R^{14} 중 적어도 둘은 함께 환형 또는 바이사이클릭 알칸일 또는 알켄일 기를 형성할 수 있음]으로 이루어진 군으로부터 선택된 양이온;

및

$[CH_3CO_2]^-$, $[HSO_4]^-$, $[CH_3OSO_3]^-$, $[C_2H_5OSO_3]^-$, $[AlCl_4]^-$, $[CO_3]^{2-}$, $[HCO_3]^-$, $[NO_2]^-$, $[NO_3]^-$, $[SO_4]^{2-}$, $[PO_4]^{3-}$, $[HPO_4]^{2-}$, $[H_2PO_4]^-$, $[HSO_3]^-$, $[CuCl_2]^-$, Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , 및 플루오르화 음이온으로 이루어진 군으로부터 선택된 음이온을 갖는 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서, R , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , 및 R^{14} 중 적어도 하나는 하나 이상의 불소(들)를 포함하는 조성물.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 적어도 하나의 이온성 액체는 플루오르화 음이온을 포함하며, 플루오르화 음이온은 $[BF_4]^-$, $[BF_3CF_3]^-$, $[BF_3C_2F_5]^-$, $[PF_6]^-$, $[PF_3(C_2F_5)_3]^-$, $[SbF_6]^-$, $[CF_3SO_3]^-$, $[HCF_2CF_2SO_3]^-$, $[CF_3HFCCF_2SO_3]^-$, $[HCC1FCF_2SO_3]^-$, $[(CF_3SO_2)_2N]^-$, $[(CF_3CF_2SO_2)_2N]^-$, $[(CF_3SO_2)_3C]^-$, $[CF_3CO_2]^-$, $[CF_3OCFHCFC_2SO_3]^-$, $[CF_3CF_2OCFHCFC_2SO_3]^-$, $[CF_3CFHOCF_2CF_2SO_3]^-$, $[CF_2HCF_2OCF_2CF_2SO_3]^-$, $[CF_2ICF_2OCF_2CF_2SO_3]^-$, $[CF_3CF_2OCF_2CF_2SO_3]^-$, $[(CF_2HCF_2SO_2)_2N]^-$, $[(CF_3CFHFC_2SO_2)_2N]^-$, 및 F^- 로 이루어진 군으로부터 선택되는 조성물.

청구항 5

제2항에 있어서, 양이온은 이미다졸륨을 포함하며, 음이온은 $[BF_4]^-$, $[BF_3CF_3]^-$, $[BF_3C_2F_5]^-$, $[PF_6]^-$, $[PF_3(C_2F_5)_3]^-$, $[SbF_6]^-$, $[CF_3SO_3]^-$, $[HCF_2CF_2SO_3]^-$, $[CF_3HFCCF_2SO_3]^-$, $[HCC1FCF_2SO_3]^-$, $[(CF_3SO_2)_2N]^-$, $[(CF_3CF_2SO_2)_2N]^-$, $[(CF_3SO_2)_3C]^-$, $[CF_3CO_2]^-$, $[CF_3OCFHCFC_2SO_3]^-$, $[CF_3CF_2OCFHCFC_2SO_3]^-$, $[CF_3CFHOCF_2CF_2SO_3]^-$, $[CF_2ICF_2OCF_2CF_2SO_3]^-$, $[CF_3CF_2OCF_2CF_2SO_3]^-$, $[(CF_2HCF_2SO_2)_2N]^-$, $[(CF_3CFHFC_2SO_2)_2N]^-$, 및 $[CH_3OSO_3]^-$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서, 양이온은 1-부틸-3-메틸이미다졸륨인 조성물.

청구항 7

제5항에 있어서, 양이온은 1-에틸-3-메틸이미다졸륨인 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서, 음이온은 $[(CF_3CF_2SO_2)_2N]^-$, $[PF_6]^-$, 및 $[HCF_2CF_2SO_3]^-$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 조성물.

청구항 9

제5항에 있어서, 양이온은 1,3-다이메틸이미다졸륨을 포함하는 조성물.

청구항 10

제2항에 있어서, 음이온은 $[\text{CH}_3\text{CO}_2]^-$ 인 조성물.

청구항 11

제10항에 있어서, 양이온은 N,N-다이메틸암모늄 에탄올인 조성물.

청구항 12

제1항에 있어서, 약 5 내지 95 mol%의 암모니아를 포함하는 조성물.

청구항 13

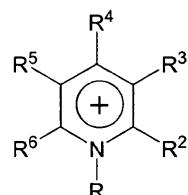
제1항에 있어서, 이온성 액체는 25°C에서의 점도가 0.1 Pa·s (100 cp) 미만인 조성물.

청구항 14

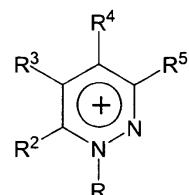
약 100 내지 약 11000 kPa(약 1 내지 약 110 bar)의 압력에서 약 -40 내지 약 130°C의 온도 범위에 걸쳐 약 1 내지 약 99 몰%의 암모니아를 포함하는, 암모니아와 적어도 하나의 이온성 액체를 포함하는 조성물을 포함하는 흡수식 사이클.

청구항 15

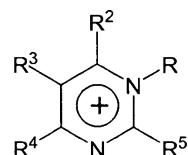
제14항에 있어서, 상기 적어도 하나의 이온성 액체는



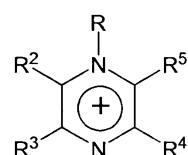
피리디늄



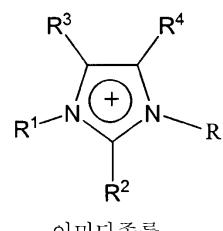
피리다지늄



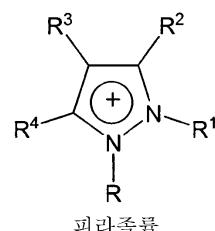
피리미디늄



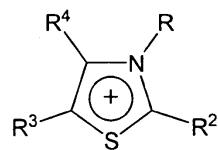
피라지늄



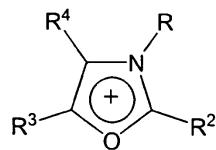
이미다졸륨



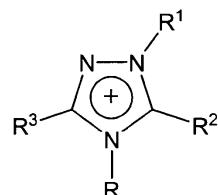
피라졸륨



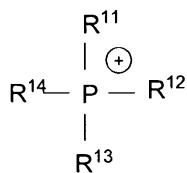
티아졸륨



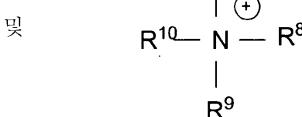
옥사졸륨



트라이아졸륨



포스포늄



암모늄

[여기서 R, R¹, R⁷, R⁸, R⁹, 및 R¹⁰은

(i) 수소,

(ii) Cl, Br, F, I, OH, NH₂ 및 SH로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 구성원으로 선택적으로 치환된, -CH₃, -C₂H₅, 또는 C₃ 내지 C₂₅ 직쇄, 분지형 또는 환형 알칸 또는 알켄,

(iii) O, N 및 S로 이루어진 군으로부터 선택된 1 내지 3개의 혼테로원자를 포함하며 Cl, Br, F, I, OH, NH₂ 및 SH로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 구성원으로 선택적으로 치환된, -CH₃, -C₂H₅, 또는 C₃ 내지 C₂₅ 직쇄, 분지형 또는 환형 알칸 또는 알켄,

(iv) C₆ 내지 C₂₀ 비치환 아릴, 또는 O, N 및 S로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 3개의 혼테로원자를 가진 C₃ 내지 C₂₅ 비치환 혼테로아릴, 및

(v) C₆ 내지 C₂₅ 치환 아릴, 또는 O, N 및 S로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 3개의 혼테로원자를 가진 C₃ 내지 C₂₅ 치환 혼테로아릴 (여기서, 상기 치환 아릴 또는 치환 혼테로아릴은

(1) Cl, Br, F, I, OH, NH₂ 및 SH로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 구성원으로 선택적으로 치환된, -CH₃, -C₂H₅, 또는 C₃ 내지 C₂₅ 직쇄, 분지형 또는 환형 알칸 또는 알켄,

(2) OH,

(3) NH₂, 및

(4) SH로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 3개의 치환기를 가짐)

로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되며;

R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , 및 R^6 는 R 과 할로겐으로부터 독립적으로 선택되며;

R^{11} , R^{12} , R^{13} , 및 R^{14} 는 R 로부터 독립적으로 선택되되, 단 R^{11} , R^{12} , R^{13} , 및 R^{14} 은 수소가 아니며;

선택적으로, R , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} , 및 R^{14} 중 적어도 둘은 함께 환형 또는 바이사이클릭 알칸일 또는 알켄일 기를 형성할 수 있음]으로 이루어진 군으로부터 선택된 양이온;

및

$[CH_3CO_2]^-$, $[HSO_4]^-$, $[CH_3OSO_3]^-$, $[C_2H_5OSO_3]^-$, $[AlCl_4]^-$, $[CO_3]^{2-}$, $[HCO_3]^-$, $[NO_2]^-$, $[NO_3]^-$, $[SO_4]^{2-}$, $[PO_4]^{3-}$,

$[HPO_4]^{2-}$, $[H_2PO_4]^-$, $[HSO_3]^-$, $[CuCl_2]^-$, Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , 및 플루오르화 음이온으로 이루어진 군으로부터 선택되는 음이온을 갖는 흡수식 사이클.

청구항 16

제15항에 있어서, 출구를 가진 흡수기 측 및 출구를 가진 발생기 측을 포함하며, 흡수기 측은 출구에서의 이온성 액체의 농도가 상기 조성물의 중량을 기준으로 약 70%보다 크며, 발생기 측은 출구에서의 이온성 액체의 농도가 상기 조성물의 중량을 기준으로 약 80%보다 큰 흡수식 사이클.

청구항 17

제16항에 있어서, 흡수기 측은 출구에서의 이온성 액체의 농도가 상기 조성물의 중량을 기준으로 약 80%보다 크며, 발생기 측은 출구에서의 이온성 액체의 농도가 상기 조성물의 중량을 기준으로 약 90%보다 큰 흡수식 사이클.

청구항 18

제17항에 있어서, 이온성 액체는 이미다졸륨 양이온을 포함하는 흡수식 사이클.

청구항 19

제16항에 있어서, 이온성 액체는 N,N-다이메틸암모늄 에탄올 양이온을 포함하는 흡수식 사이클.

청구항 20

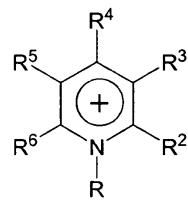
이온성 액체에 암모니아를 흡수시켜 약 100 내지 약 11000 kPa (약 1 내지 약 110 bar)의 압력에서 약 -40 내지 약 130°C의 온도 범위에 걸쳐 약 1 내지 약 99 몰%의 암모니아를 포함하는 조성물을 제공하는 단계를 포함하는 암모니아 저장 방법.

청구항 21

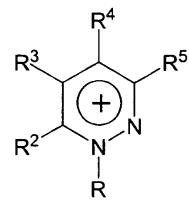
제20항에 있어서, 조성물은 약 10 내지 95 몰%의 암모니아를 포함하는 암모니아 저장 방법.

청구항 22

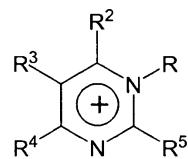
제20항에 있어서, 이온성 액체는



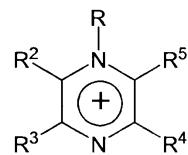
피리디늄



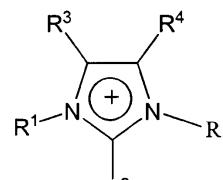
피리다지늄



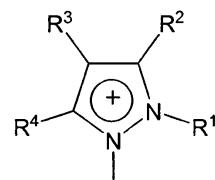
피리미디늄



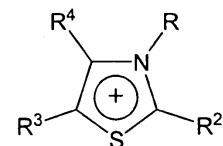
피라지늄



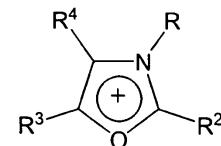
이미다졸륨



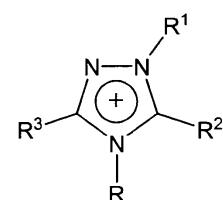
피라졸륨



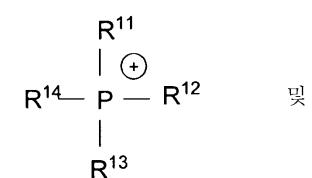
티아졸륨



옥사졸륨

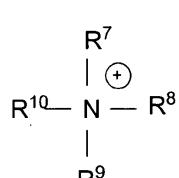


트라이아졸륨



포스포늄

및



암모늄

[여기서, R , R^1 , R^7 , R^8 , R^9 , 및 R^{10} 은

(i) 수소,

(ii) Cl, Br, F, I, OH, NH₂ 및 SH로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 구성원으로 선택적으로 치환된, -CH₃, -C₂H₅, 또는 C₃ 내지 C₂₅ 직쇄, 분지형 또는 환형 알칸 또는 알켄,

(iii) O, N 및 S로 이루어진 군으로부터 선택된 1 내지 3개의 헤테로원자를 포함하며 Cl, Br, F, I, OH, NH₂ 및 SH로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 구성원으로 선택적으로 치환된, -CH₃, -C₂H₅, 또는 C₃ 내지 C₂₅ 직쇄, 분지형 또는 환형 알칸 또는 알켄,

(iv) C₆ 내지 C₂₀ 비치환 아릴, 또는 O, N 및 S로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 3개의 헤테로원자를 가진 C₃ 내지 C₂₅ 비치환 헤테로아릴, 및

(v) C₆ 내지 C₂₅ 치환 아릴, 또는 O, N, 및 S로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 3개의 헤�테로원자를 가진 C₃ 내지 C₂₅ 치환 헤�테로아릴 (여기서, 상기 치환 아릴 또는 치환 헤�테로아릴은

(4) Cl, Br, F, I, OH, NH₂ 및 SH로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 구성원으로 선택적으로 치환된, -CH₃, -C₂H₅, 또는 C₃ 내지 C₂₅ 직쇄, 분지형 또는 환형 알칸 또는 알켄,

(5) OH,

(6) NH₂, 및

(4) SH로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 3개의 치환기를 가짐)로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되며;

R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , 및 R^6 는 R과 할로겐으로부터 독립적으로 선택되며;

R^{11} , R^{12} , R^{13} , 및 R^{14} 는 R로부터 독립적으로 선택되며, 단 R^{11} , R^{12} , R^{13} , 및 R^{14} 는 수소가 아니며;

선택적으로, R, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, 및 R¹⁴ 중 적어도 둘은 함께 환형 또는 바이사이클릭 알칸일 또는 알켄일 기를 형성할 수 있음]으로 이루어진 군으로부터 선택된 양이온;

및

[CH₃CO₂]⁻, [HSO₄]⁻, [CH₃OSO₃]⁻, [C₂H₅OSO₃]⁻, [AlCl₄]⁻, [CO₃]²⁻, [HCO₃]⁻, [NO₂]⁻, [NO₃]⁻, [SO₄]²⁻, [PO₄]³⁻,

[HPO₄]²⁻, [H₂PO₄]⁻, [HSO₃]⁻, [CuCl₂]⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, SCN⁻, 및 플루오르화 음이온으로 이루어진 군으로부터 선택된 음이온을 갖는 암모니아 저장 방법.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 흡수식 냉각 유체로서 그리고 암모니아 저장원(storage)으로서 사용하기 위한 암모니아와 이온성 액체의 혼합물에 관한 것이다.

배경기술

<2> 흡수식 냉동 사이클은 100년 이상 된 기술이다. 증기 압축 사이클이 대부분의 공기 조화 및 냉동 용도를 이어 받았음에도 불구하고, 공지된 냉매-흡수기 시스템 (H₂O/LiBr 및 NH₃/H₂O)이 일부 용도, 특히 산업적 용도 또는 대규모 수 냉각기 시스템에서 여전히 사용되고 있다. 최근에는, NH₃/H₂O 시스템을 이용한 폐열의 회수에 대해 보다 많은 관심이 집중되고 있다(문현[Erickson DC, et al., "Heat-activated dual-function absorption cycle", ASHRAE Trans. 2004, 110] 참고). LiBr 및 NH₃를 냉매로서 이용할 때의 고유의 단점은 LiBr의 부식성

및 NH_3 의 독성과 가연성을 포함한다. 1950년대 후반에, 일부 개척자적인 연구는 유기 흡수제를 가진 플루오로알кан 냉매를 이용하여 흡수식 사이클용의 새로운 냉매-흡수제 쌍을 제안하였다 (문헌[Eiseman BJ, "A comparison fluoroalkane absorption refrigerants", ASHRAE J. 1959, 1, 45] 및 문헌[Mastrangelo SVR, "Solubility of some chlorofluorohydrocarbons in tetraethylene glycol ether", ASHRAE J. 1959, 1, 64] 참고). 그러한 연구는 특히 학문적 기관에서 현재에도 활발하게 계속되고 있다. 플루오르화 탄화수소를 냉매로서 이용할 때의 한 가지 단점은 그들의 사용으로부터 기인할 수 있는 잠재적으로 해로운 환경적 영향이다. 새로운 냉매-흡수기 시스템이 필요하다.

<3> 실온 이온성 액체(RTIL)는 융점이 100°C 미만인 새로운 부류의 용매와 용융 염이다. 무시할만한 증기압 때문에, 이들은 보통의 휘발성 유기 화합물(VOC)과 비교하여 (친환경적인) "그린 용매"(green solvent)로 종종 불린다. 과거 몇 년 동안, 순수 RTIL 및 다양한 화학물질과의 그 혼합물의 열역학적 및 수송 특성에 대한 전 세계적인 연구가 실시되었다. 측정불가한 증기압을 가진 새로운 유형의 용매로서, 실온 이온성 액체가 다양한 냉매를 가진 흡수기로서 고려되고 있다. 예를 들어, 쉬플렛(Shiflett) 등의 미국 특히 출원 공개 제2006/0197053 A1호는 흡수식 사이클에서 냉매로서 플루오르화 탄화수소를 가진 흡수제로서 이온성 액체의 이용을 개시한다. 암모니아의 가능성을 비롯하여 몇몇 다른 냉매가 언급되지만, 그 가능성을 가능하게 하는 예나 데이터는 개시되지 않았다. 용매 상 거동에 대해 아는 것은 이들 용도 뿐만 아니라 흡수식 냉각 또는 가열과 같은 새로운 용도에서 이온성 액체를 이용하는 이점을 결정하는 데 매우 중요하다.

<4> 필요로 하는 다른 것은 휘발성 물질을 저장하고 수송하기 위한 매질이다. 예를 들어, 암모니아는 전형적으로 고압 실린더 내에 또는 수산화암모늄으로서 물 속에 저장된다. 그러나, 실온에서 상당한 증기압을 가진 매질인 물이 허용될 수 없는 용도에서는, 수산화암모늄은 암모니아를 저장하기 위한 적합한 매질이 아니다. 표면-개질 활성 탄소 및 이온-교환 제올라이트와 같은 종래의 흡착제가 암모니아의 저장을 위해 사용되어 왔다. 그러나, 암모니아 저장 용량은, 예를 들어, Y-제올라이트의 Cu 형태의 경우 매우 높지는 않으며, 저장 용량은 그램당 약 5 밀리몰 암모니아이다 (문헌[Ind. Eng. Chem. Res. 2004, 43, 7484-7491] 참고).

<5> 알칼리 토금속 할로겐화물 및 그들의 수화 형태, MgClOH , CaCl_2 , CaBr_2 및 SrBr_2 는 25 내지 40 mmol/g 정도의 더 높은 용량을 갖는 것으로 밝혀졌다 (즉, MgClOH 는 26 mmol/g임). 알칼리 토금속 할로겐화물에 관한 한 가지 문제는, 고체를 재생하도록 표면으로부터 암모니아를 완전히 제거하기 위해 흡착은 열을 필요로 한다는 것이다. 예를 들어, 298 K에서 $\text{MgCl}_2\text{-CaCl}_2$ 는 80 kPa에서 고체 1 그램당 약 46 밀리몰(mmol)의 암모니아를 흡착하며, 압력의 추가 증가는 흡착된 암모니아의 추가 증가로 이어지지 않는다. 압력 해제 및 흡착제 배출(evacuation) 후의 두번째 흡착 측정은 훨씬 적은 암모니아가 흡착될 수 있음을 보여 준다. 예를 들어, 두번째 흡착 측정은 동일한 온도 (24.9°C (298 K)) 및 압력 (80 kPa)에서 고체 1 그램당 14 mmol의 암모니아를 생성하였다. 이는 흡수 과정이 첫번째 흡착 실험으로부터의 모든 암모니아를 제거하기 위한 1 시간의 배기 후에도 비가역적임을 나타낸다. 상당량의 암모니아를 가역으로 저장할 수 있고 또한 증기압 자체가 매우 낮거나 전혀 없는 매질이 필요하다.

개요

<6> 본 발명의 일 태양은 암모니아와 적어도 하나의 이온성 액체를 포함하는 조성물이며, 여기서 조성물은 약 100 내지 약 11000 kPa(1 내지 약 110 bar)의 압력에서 약 -40 내지 약 130°C의 온도 범위에 걸쳐 약 1 내지 약 99 몰%의 암모니아를 포함한다.

<7> 본 발명의 다른 태양은 가열 또는 냉각에 유용한 본 발명의 조성물을 포함하는 흡수식 사이클이다.

<8> 본 발명의 다른 태양은 암모니아의 저장 방법이며, 이 방법은 이온성 액체에 암모니아를 흡수시켜 약 100 내지 약 11000 kPa (약 1 내지 약 110 bar)의 압력에서 약 -40 내지 약 130°C의 온도 범위에 걸쳐 약 1 내지 약 99 몰%의 암모니아를 포함하는 조성물을 제공하는 단계를 포함한다.

발명의 상세한 설명

<9> 본 명세서에 인용되는 모든 특허와 특허 출원은 참고로 본 명세서에 포함된다. 본 명세서에서 모든 상표는 대문자로 표시된다.

<10> 본 명세서에서, 다수의 용어가 이용되는데, 이를 위해 하기의 정의가 제공된다.

<15> "알칸"은 일반 화학식 C_nH_{2n+2} 을 갖는 포화 탄화수소이며, 직쇄, 분지형 또는 환형일 수 있다.

<16> "알켄"은 하나 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 포함한 불포화 탄화수소이며, 직쇄, 분지형 또는 환형일 수 있다. 알켄은 최소 두 개의 탄소를 필요로 한다. 환형 화합물은 최소 세 개의 탄소를 필요로 한다.

<17> "방향족"은 벤젠 및 화학적 거동이 벤젠과 유사한 화합물이다.

<18> "플루오르화 이온성 액체"는 양이온 또는 음이온 중 어느 하나에 적어도 하나의 불소를 가진 이온성 액체이다. "플루오르화 양이온" 또는 "플루오르화 음이온"은 각각 적어도 하나의 불소를 포함하는 양이온 또는 음이온이다.

<19> "할로겐"은 브롬, 요오드, 염소 또는 불소이다.

<20> "헵테로아릴" 기는 헵테로원자를 가진 알킬기이다.

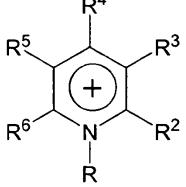
<21> "헵테로원자"는 알칸일, 알켄일, 환형 또는 방향족 화합물의 구조가 탄소 또는 수소 외의 원자이다.

<22> "이온성 액체"는 약 100°C 이하에서 유체인 유기 염이며, 문헌[Science (2003) 302:792-793]에 더 구체적으로 설명된 바와 같다.

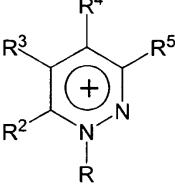
<23> 알칸, 알켄, 알콕시, 플루오로알콕시, 퍼플루오로알콕시, 퍼플루오로알킬, 퍼플루오로알킬, 아릴 또는 헵테로아릴을 칭할 때 "~(으)로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 구성원으로 선택적으로 치환된"은 탄소 사슬상의 하나 이상의 수소가 상기 군의 하나 이상의 구성원 중 하나 이상으로 독립적으로 치환될 수 있음을 의미한다. 예를 들어, 치환된 C_2H_5 는 제한 없이 CF_3CF_3 , CH_2CH_2OH 또는 CF_2CF_2I 일 수 있다.

<24> 이온성 액체는 합성되거나, 또는 머크 케이지에이에이(Merck KGaA) (독일 다름슈타트 소재) 또는 바스프(BASF) (미국 뉴저지주 마운트 올리브 소재)와 같은 몇몇 회사로부터 구매 가능하다. 본 발명의 조성물에 유용한 몇몇 이온성 액체의 합성은 쉬플렛 등의 미국 특허 출원 공개 제2006/0197053 A1호에 개시된다.

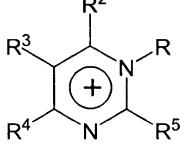
<25> 본 발명의 일 실시 형태에서, 이온성 액체는



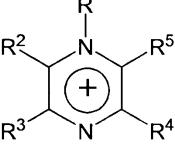
피리디늄



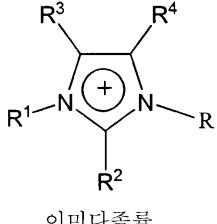
피리다지늄



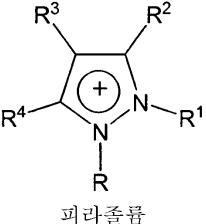
피리미디늄



피라지늄

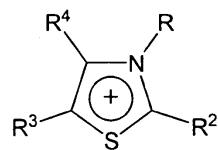


이미다졸륨

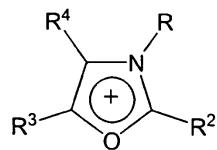


피라졸륨

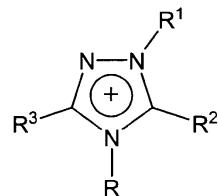
<26>



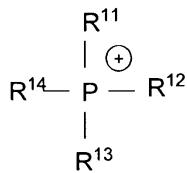
티아졸륨



옥사졸륨

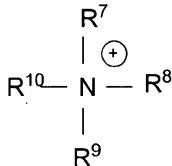


트라이아졸륨



포스포늄

및



암모늄

<27>

<28> [여기서, R, R¹, R⁷, R⁸, R⁹ 및 R¹⁰은

<29> (i) 수소

<30> (ii) Cl, Br, F, I, OH, NH₂ 및 SH로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 구성원으로 선택적으로 치환된, -CH₃, -C₂H₅, 또는 C₃ 내지 C₂₅ 직쇄, 분지형 또는 환형 알칸 또는 알켄;<31> (iii) O, N 및 S로 이루어진 군으로부터 선택된 1 내지 3개의 혼테로원자를 포함하며 Cl, Br, F, I, OH, NH₂ 및 SH로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 구성원으로 선택적으로 치환된, -CH₃, -C₂H₅, 또는 C₃ 내지 C₂₅ 직쇄, 분지형 또는 환형 알칸 또는 알켄;<32> (iv) C₆ 내지 C₂₀ 비치환 아릴, 또는 O, N 및 S로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 3개의 혼테로원자를 가진 C₃ 내지 C₂₅ 비치환 혼테로아릴; 및<33> (v) C₆ 내지 C₂₅ 치환 아릴, 또는 O, N, 및 S로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 3개의 혼테로원자를 가진 C₃ 내지 C₂₅ 치환 혼테로아릴 (여기서, 상기 치환 아릴 또는 치환 혼테로아릴은<34> (1) Cl, Br, F, I, OH, NH₂ 및 SH로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 구성원으로 선택적으로 치환된 -CH₃, -C₂H₅, 또는 C₃ 내지 C₂₅ 직쇄, 분지형 또는 환형 알칸 또는 알켄,

<35> (2) OH,

<36> (3) NH₂ 및

<37> (4) SH

<38>로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 1 내지 3개의 치환기를 가짐)로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선

택되며, R^2 , R^3 , R^4 , R^5 및 R^6 는 R 및 할로겐으로부터 독립적으로 선택되며;

<39> R^{11} , R^{12} , R^{13} 및 R^{14} 는 R 로부터 독립적으로 선택되며, 단 R^{11} , R^{12} , R^{13} 및 R^{14} 는 수소가 아니며;

<40> 선택적으로, R , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} 및 R^{14} 중 적어도 둘은 함께 환형 또는 바이사이클리 알칸일 또는 알켄일 기를 형성할 수 있음]으로 이루어진 군으로부터 선택된, 본 명세서에서 그룹 A 양이온으로 정의되는 양이온; 및

<41> $[CH_3CO_2]^-$, $[HSO_4]^-$, $[CH_3OSO_3]^-$, $[C_2H_5OSO_3]^-$, $[AlCl_4]^-$, $[CO_3]^{2-}$, $[HCO_3]^-$, $[NO_2]^-$, $[NO_3]^-$, $[SO_4]^{2-}$, $[PO_4]^{3-}$, $[HPO_4]^{2-}$, $[H_2PO_4]^-$, $[HSO_3]^-$, $[CuCl_2]^-$, Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , 및 플루오르화 음이온으로 이루어진 군으로부터 선택된, 본 명세서에서 그룹 A 음이온으로 정의되는 음이온을 갖는다.

<42> 다른 실시 형태에서, 본 발명에 유용한 이온성 액체는 플루오르화 양이온을 포함하며, 여기서 R , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} 및 R^{14} 으로부터 선택된 적어도 하나의 구성원은 하나 이상의 불소를 포함한다. 플루오르화 양이온이 이들 물질에 포함되며, 여기서 하나 이상의 R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , 및 R^6 가 불소일 수 있으며, 하나 이상의 R , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} 및 R^{14} 은 퍼플루오르화 알킬, 알켄일 및 방향족 기를 비롯한, 하나 이상의 플루오르화 탄소 원자를 포함하는 알킬, 알켄일 또는 방향족 기일 수 있다.

<43> 본 명세서에서 그룹 B 음이온으로 정의된 본 발명의 조성물에 바람직한 플루오르화 음이온은 $[BF_4]^-$, $[BF_3CF_3]^-$, $[BF_3C_2F_5]^-$, $[PF_6]^-$, $[PF_3(C_2F_5)_3]^-$, $[SbF_6]^-$, $[CF_3SO_3]^-$, $[HCF_2CF_2SO_3]^-$, $[CF_3HFCC_2SO_3]^-$, $[HCC_1FCF_2SO_3]^-$, $[(CF_3SO_2)_2N]^-$, $[(CF_3CF_2SO_2)_2N]^-$, $[(CF_3SO_2)_3C]^-$, $[CF_3CO_2]^-$, $[CF_3OCFHC_2SO_3]^-$, $[CF_3CF_2OCFHCF_2SO_3]^-$, $[CF_3CFHOCF_2CF_2SO_3]^-$, $[CF_2HCF_2OCF_2CF_2SO_3]^-$, $[CF_2ICF_2OCF_2CF_2SO_3]^-$, $[CF_3CF_2OCF_2CF_2SO_3]^-$, $[(CF_2HCF_2SO_2)_2N]^-$, $[(CF_3CFHCF_2SO_2)_2N]^-$ 및 F^- 로 이루어진 군으로부터 선택된다.

<44> 다른 실시 형태에서, 본 발명에 유용한 이온성 액체는 상기에 정의된 그룹 A 양이온, 및 상기에 정의된 그룹 B 음이온을 포함한다.

<45> 다른 실시 형태에서, 본 발명에 유용한 이온성 액체는 상기에 정의된 그룹 A 양이온 및 상기에 정의된 그룹 A 음이온으로부터 선택된 음이온을 포함하며, 여기서 R , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} 및 R^{14} 으로부터 선택된 적어도 하나의 구성원은 하나 이상의 불소를 포함한다. 바람직한 실시 형태에서, 본 발명에 유용한 이온성 액체는 상기에 정의된 그룹 A 양이온 및 상기에 정의된 그룹 A 음이온으로부터 선택된 음이온으로 본질적으로 이루어지며, 여기서 R , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} 및 R^{14} 으로부터 선택된 적어도 하나의 구성원은 하나 이상의 불소를 포함한다.

<46> 다른 실시 형태에서, 본 발명에 유용한 이온성 액체는 상기에 정의된 그룹 A 양이온을 포함하며, 여기서 R , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} 및 R^{14} 으로부터 선택된 적어도 하나의 구성원은 하나 이상의 불소를 포함하며; 그리고 음이온은 상기에 정의된 그룹 B 음이온을 포함한다.

<47> 다른 실시 형태에서, 본 발명에 유용한 바람직한 이온성 액체는 양이온으로서 이미다졸륨, 및 상기에 정의된 그룹 B 음이온, 및 $[CH_3OSO_3]^-$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 음이온을 포함한다. 바람직한 실시 형태에서, 본 발명에 유용한 이온성 액체는 양이온으로서 이미다졸륨, 및 상기에 정의된 그룹 B 음이온, 및 $[CH_3OSO_3]^-$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 음이온으로 본질적으로 이루어진다.

<48> 다른 실시 형태에서, 본 발명에 유용한 바람직한 이온성 액체는 양이온으로서 1-부틸-3-메틸이미다졸륨, 및 상

기애 정의된 그룹 B 음이온, 및 $[\text{CH}_3\text{OSO}_3^-]$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 음이온을 포함한다.

<49> 다른 실시 형태에서, 본 발명에 유용한 바람직한 이온성 액체는 양이온으로서 1-에틸-3-메틸이미다졸륨, 및 상기애 정의된 그룹 B 음이온, 및 $[\text{CH}_3\text{OSO}_3^-]$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 음이온을 포함한다.

<50> 다른 실시 형태에서, 본 발명에 유용한 바람직한 이온성 액체는 양이온으로서 1-에틸-3-메틸이미다졸륨, 및 음이온으로서 $[(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$, $[\text{PF}_6^-]$, 또는 $[\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3^-]$ 를 포함한다.

<51> 다른 실시 형태에서, 본 발명에 유용한 바람직한 이온성 액체는 양이온으로서 1,3-다이메틸이미다졸륨, 및 상기에 정의된 그룹 B 음이온, 및 $[\text{CH}_3\text{OSO}_3^-]$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 음이온을 포함한다.

<52> 다른 실시 형태에서, 본 발명에 유용한 바람직한 이온성 액체는 상기에 정의된 그룹 A 양이온을 포함하며, 음이온은 $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]$ 이다. 이러한 그룹 내의 더 바람직한 이온성 액체는 양이온이 암모늄 양이온인 액체들이다. 바람직한 실시 형태에서, 본 발명에 유용한 이온성 액체는 암모늄 양이온으로 본질적으로 이루어지며, 음이온은 $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]$ 이다. 특히 바람직한 이온성 액체는 양이온이 N,N-다이메틸암모늄 에탄올인 것이다.

<53> 이온성 액체의 혼합물은 또한 암모니아의 저장을 위해, 흡수식 냉각 사이클에 사용하기 위한 암모니아와의 혼합에 유용할 수 있다.

<54> 본 발명에 유용한 이온성 액체의 특성화를 위한 유용한 방법은 문헌["Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids and the Calculation of Dynamic Viscosity", ASTM Method D445-88]에 개시된 바와 같이 소정의 온도 범위(10 내지 100°C (283.15 내지 373.15 K))에 걸쳐 모세관 점도계(캐논-매닝(Cannon-Manning) 세미-마이크로 점도계)를 이용하여 점도를 측정하는 것이다. 바람직하게는 본 발명에 유용한 이온성 액체는 ASTM 방법 D445-88에 의해 측정할 때 25°C에서의 점도가 0.1 Pa·s (100 센티푸아즈(cp)) 미만이다. 이온성 액체의 점도가 낮을수록, 흡수식 사이클을 통해 조성물을 이동시키는 데 요구되는 펌핑 출력이 낮아지게 된다. 낮은 펌핑 출력은 흡수식 사이클의 전체 효율을 증가시킨다. 실시예에 개시되는 바와 같이, 계산된 성능 계수(coefficient of performance) (COP)는 펌핑 출력 요구를 고려하지 않는다. 표 A는 본 발명에 유용한 몇몇 이온성 액체의 점도를 열거한다.

표 A

25°C에서의 이온성 유체의 절도 (Pa·s (cp))

명칭	Pa·s (cp)
1-부틸-3-메틸이미다졸륨 헥사플루오로포스페이트	0.351 (351)
1-에틸-3-메틸이미다졸륨 비스(펜타플루오로에틸설포닐)이미드	0.085 (85)
3-메틸-1-프로필이미다졸륨 비스(트라이플루오로메틸설포닐)이미드	0.06 (60)
1-헥실-3-메틸이미다졸륨 트리스(펜타플루오로에틸)트라이플루오로포스페이트	0.092 (92)
1,2-다이메틸-3-프로필이미다졸륨 트리스(트라이플루오로메틸설포닐)메티드	0.636 (636)
1-에틸-3-메틸이미다졸륨 비스(트라이플루오로메틸설포닐)이미드	0.031 (31)
1-에틸-3-메틸이미다졸륨 아세테이트	0.093 (93)
1-부틸-3-메틸이미다졸륨 1,1,2,3,3,3- 헥사플루오로포로판설포네이트	0.267 (267)
1-부틸-3-메틸이미다졸륨 1,1,2-트라이플루오로-2- (페플루오로에톡시)에탄설포네이트	0.311 (311)
1-부틸-3-메틸이미다졸륨 1,1,2-트라이플루오로-2- (트라이플루오로메톡시)에탄설포네이트	0.217 (217)
테트라데실(트라이헥실)포스포늄 1,1,2,- 트라이플루오로-2-(페플루오로에톡시)에탄설포네이트	0.448 (448)
트라이부틸(테트라데실)포스포늄 1,1,2,3,3,3- 헥사플루오로페닐설포네이트	0.774 (774)
1-부틸-3-메틸이미다졸륨 테트라플루오로보레이트	0.122 (122)
1-부틸-3-메틸페릴리디늄 비스(트라이플루오로메틸설포닐)이미드	0.08 (80)
1-부틸-3-메틸이미다졸륨 비스(트라이플루오로메틸설포닐)이미드	0.047 (47)
1-부틸-3-메틸이미다졸륨 1,1,2,2- 테트라이플루오로에탄설포네이트	0.146 (146)
1-부틸-3-메틸이미다졸륨 다이시안아미드	< 0.1 (< 100)
1-에틸-3-메틸이미다졸륨 테트라플루오로보레이트	< 0.1 (< 100)
1-부틸-1-메틸페릴리디늄 다이시안아미드	< 0.1 (< 100)
1-에틸-3-메틸이미다졸륨 티오시아네이트	< 0.1 (< 100)
1-부틸-3-메틸이미다졸륨 트라이시아노메티드	< 0.1 (< 100)
N-부틸-3-메틸페릴리디늄 다이시안아미드	< 0.1 (< 100)

<55>

<56>

암모니아와 이온성 액체를 포함하는 조성물은, 칭량된 양의 이온성 유체를 밀봉가능한 용기에 첨가하고 이어서 필요하다면 가열하면서 진공을 가하여 임의의 잔류 물을 제거하여 제조할 수 있다. 용기의 무게를 재고, 이어서 암모니아 기체를 첨가할 수 있다. 용기를 밀봉하고, 혼합물을 가끔씩 교반하면서 평형화시켜 이온성 액체 중의 암모니아의 용액을 제공한다.

<57>

암모니아 용액을 무수 암모니아를 위한 저장 매질로 사용할 수 있다. 암모니아-이온성 액체 혼합물의 가열은 암모니아를 증기상으로 만들기 충분하여, 사실상 측정가능한 증기압을 갖지 않는 이온성 액체를 남긴다. 암모니아-이온성 액체 조성물은 약 200°C, 또는 약 150°C, 또는 바람직하게는 약 100°C, 또는 그 미만으로 가열되어, 용액으로부터 암모니아를 방출시킬 수 있다.

<58>

조성물은 또한 가열 또는 냉각을 위한 흡수식 사이클에 유용하다. 본 발명의 일 실시 형태는 암모니아와 적어도 하나의 이온성 액체를 포함하는 조성물을 포함하는 흡수식 사이클이며, 여기서 조성물은 약 100 내지 약 11000 kPa (1 내지 약 110 bar)의 압력에서 약 -40 내지 약 130°C의 온도 범위에 걸쳐 약 1 내지 약 99 몰%의 암모니아를 포함한다. 간단한 흡수식 사이클에 대한 개략도가 도 1에 도시되어 있다. 시스템은 보통의 증기 압축 사이클과 유사하게 팽창 밸브를 가진 응축기 및 증발기 유닛으로 구성되지만, 흡수기-발생기 용액 회로가 압축기를 대신한다. 회로는 흡수기, 발생기, 열교환기, 압력 조절 장치, 및 용액 순환을 위한 펌프로 구성될

수 있다.

<59> 일 실시 형태는 이온성 액체가 상기에 정의된 그룹 A 양이온 및 상기에 정의된 그룹 A 음이온을 포함하는 흡수식 사이클이다.

<60> 다른 실시 형태에서 흡수식 사이클은 출구를 가진 흡수기 측 및 출구를 가진 발생기 측을 포함하며, 여기서 흡수기 측은 출구에서의 이온성 액체의 농도가 상기 조성물의 중량을 기준으로 약 70%보다 크며, 발생기 측은 출구에서의 이온성 액체의 농도가 상기 조성물의 중량을 기준으로 약 80%보다 크다. 이러한 실시 형태에서, 바람직한 이온성 액체는 N,N-다이메틸암모늄 에탄올 양이온을 포함한다.

<61> 다른 실시 형태에서, 흡수식 사이클에서, 흡수기 측은 출구에서의 이온성 액체의 농도가 상기 조성물의 중량을 기준으로 약 80%보다 크며, 발생기 측은 출구에서의 이온성 액체의 농도가 상기 조성물의 중량을 기준으로 약 90%보다 크다. 이러한 실시 형태에서, 바람직한 이온성 액체는 이미다졸륨 양이온을 포함한다.

<62> 이온성 액체와 암모니아의 출발 부피는 흡수식 사이클에서 사용되는 특정 시스템 성분에 좌우될 것이다.

<63> 흡수식 사이클을 이해하고 사이클 성능을 평가하기 위하여, 온도-압력-농도(TPX)와 엔탈피-온도(HT) 다이아그램과 같은 열역학적 특성 차트가 필요하다. 이들 차트는 증기 압축 사이클 분석에서 친숙한 PH (압력-엔탈피) 또는 TS (온도-엔트로피) 다이아그램에 상응한다. 그러나, 이들 차트의 이용은 압축기를 가진 증기 압축만큼 직접적이 아닐 수 있으며, 압축 과정은 이론적으로는 하나의 등엔트로피 경로이지만 흡수식 사이클은 소위 발생기-흡수기 용액 회로를 이용하며 몇몇 열역학적 과정이 관련된다.

<64> 증기 압축 사이클에서 PH 또는 TS 다이아그램은 상태 방정식(EOS)을 이용하여 구성되며, 사이클 성능과 모든 열역학적 특성은 쉬플렛 등의 미국 특허 출원 공개 제2006/0197053 A1호에 개시된 논의와 식에 따라 계산될 수 있다. 본 발명의 몇몇 조성물에 대한 이들 계산 결과는 표 9 (실시예 9)에 열거된다. 공지의 냉매-흡수제 쌍, 즉 NH₃/H₂O 또한 계산하였으며 비교를 위한 것이다. NH₃/H₂O의 경우에, 흡수제 H₂O는 발생기 출구에서 무시할 수 없는 증기압을 가지며, 실제 용도에서는 흡수제 물로부터 냉매를 분리하기 위하여 정류기 (증류) 유닛이 필요하게 된다. 증기압의 효과 및 정류기로 인한 가외의 출력 요건을 무시하였으므로, 계산된 COP는 본 성능 비교를 위해서는 과대 평가된다. COP 값이 나타내는 것처럼, 몇몇 조성물은 종래의 암모니아-물 흡수식 사이클과 유사한 특성을 갖는다.

<65> 흡수식 사이클과 저장 공정을 위한 바람직한 조성물은 약 5 몰% 내지 약 95 몰% 암모니아, 약 10 몰% 내지 약 95 몰% 암모니아, 및 약 25 몰% 내지 약 85 몰% 암모니아를 갖는다.

실 시 예

<66> 일반적 방법 및 재료

<67> 고순도의 무수 암모니아(순도 \geq 99.999%, 반도체 등급, CAS 번호 2664-41-7)를 엠지 인더스트리즈(MG Industries)(미국 펜실베이니아주 필라델피아 소재)로부터 입수하였다. 하기의 이온성 액체를 실시예에 사용하였다: 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 헥사플루오로포스페이트 ([bmim][PF₆], 분석 \geq 96%, CAS 번호 174501-64-5), 1-헥실-3-메틸이미다졸륨 클로라이드 ([hmim][Cl], 분석 \geq 97%, CAS 번호 171058-17-6), 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 비스(트라이플루오로메틸설포닐)이미드 ([emim][Tf₂N], 분석 \geq 97%, CAS 번호 174899-82-2), 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 테트라플루오로보레이트 ([bmim][BF₄], 분석 \geq 97%, CAS 번호 174501-65-6), 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 아세테이트 ([emim][CH₃COO], 분석 \geq 90%, CAS 번호 143314-17-4), 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 에틸설페이트 ([emim][EtOSO₃], 분석 \geq 95%, CAS 번호 343573-75-5) 및 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 티오시아네이트 ([emim][SCN], 분석 \geq 95%, CAS 번호 331717-63-6). 이들은 플루카(Fluka)(스위스 부흐스 소재)로부터 입수하였으며 미국의 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich)로부터도 공급되었다. N,N-다이메틸에탄올암모늄 에타노에이트 (아세테이트로도 불림, 분석 \geq 99%)는 바이오닉스(Bioniqs) (영국 요크 소재)로부터 입수하였다.

<68> 이온성 액체 샘플을 보로실리케이트 유리 튜브에 두고 약 3시간 동안 다이아프램 펌프 (파이퍼(Pfeiffer), 모델 MVP055-3)로 코스 진공(course vacuum)을 가함으로써, N,N-다이메틸에탄올암모늄 에타노에이트를 제외하고는 모든 이온성 액체 샘플을 건조시키고 탈기시켰다. 이어서, 샘플을 약 4×10^{-7} kPa의 압력에서 건조시키면서 48시간 동안 약 74.9°C (348 K)의 온도에서 이온성 액체를 동시에 가열 및 교반하였다.

<69>

구매할 수 없는 음이온 (포타슘 1,1,2,2-테트라플루오로에탄설포네이트, 포타슘-1,1,2-트라이플루오로-2-(퍼플루오로에톡시)에탄설포네이트, 포타슘-1,1,2-트라이플루오로-2-(트라이플루오로메톡시)에탄설포네이트, 및 소듐 1,1,2,3,3,3-헥사플루오로판설포네이트) 및 이온성 액체 (1-부틸-2,3-다이메틸이미다졸륨 1,1,2,2-테트라플루오로에탄설포네이트, 1-부틸-2-메틸이미다졸륨 1,1,2,2-테트라플루오로에탄설포네이트, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 1,1,2,3,3,3-헥사플루오로판설포네이트, 1-헥실-3-메틸이미다졸륨 1,1,2,2-테트라플루오로에탄설포네이트, 1-도데실-3-메틸이미다졸륨 1,1,2,2-테트라플루오로에탄설포네이트, 1-헥사데실-3-메틸이미다졸륨 1,1,2,2-테트라플루오로에탄설포네이트, 1-옥타데실-3-메틸이미다졸륨 1,1,2,2-테트라플루오로에탄설포네이트, 1-프로필-3-(1,1,2,2-TFES) 이미다졸륨 1,1,2,2-테트라플루오로에탄설포네이트, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 1,1,2,3,3,3-헥사플루오로판설포네이트, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 1,1,2-트라이플루오로-2-(퍼플루오로에톡시)에탄설포네이트, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 1,1,2-트라이플루오로-2-(트라이플루오로메톡시)에탄설포네이트, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 1,1,2,2-테트라플루오로-2-(펜타플루오로에톡시)설포네이트, 및 테트라부틸포스포늄 1,1,2-트라이플루오로-2-(퍼플루오로에톡시)에탄설포네이트)의 합성은 쉬플렛 등의 미국 특허 출원 공개 제 2006/0197053 A1호에 개시된다.

<70>

하기의 방법을 이용하여 암모니아와 이온성 액체의 혼합물이 가용성인지의 여부를 결정하였다. 6개의 정적 상평형 셀(static phase equilibrium cell)을 도 2에 도시된 바와 같이 구성하였다. 각 셀은 스와지록(SWAGELOK) 피팅, 2개의 스와지록 볼 밸브(SS-426S4), 스테인레스강 투브, 및 압력 센서(드와이어 인스트루먼츠(Dwyer Instruments), 모델 682-5)를 이용하여 제조하였다. 각 셀의 내부 부피는 셀을 완전히 충전하는 데 필요한 메탄올의 질량을 측정함으로써 계산하였다. 충전 온도에서의 메탄올의 밀도를 알게 되어, 부피를 계산하였다. 각 셀의 내부 부피 (V_T)는 약 13.4 내지 15.3 ± 0.1 cm^3 의 범위였다. 도 2에 도시된 바와 같이 셀의 하부 반부(A 부분)를 이용하여 NH_3 /이온성 액체 혼합물을 제조하였다. 이온성 액체는 (0.5 내지 2 g) 질량만큼 로딩하였으며, 질소 퍼지된 드라이 박스(dry box) 내에서 0.1 mg의 정밀도(resolution)로 분석용 저울에서 청량하였다. 개방 볼 밸브(밸브 1)를 통과하기에 적합한 스테인레스강 니들(needle)을 구비한 시린지(포퍼 앤드 선, 임크.(Popper (null) Son, Inc.) 모델 7937, 18 × 152.4 mm 피펫팅 니들)를 이용하여 이온성 액체로 셀을 충전시켰다. 볼 밸브를 닫고, 드라이 박스로부터 셀을 제거하였다. 셀을 다이아프램 펌프에 연결하여 잔류 질소를 제거하고 다시 청량하여 초기 이온성 액체 질량을 얻었다.

<71>

고압 기체 실린더로부터 NH_3 기체를 (0.02 내지 0.8 g) 질량만큼 로딩하였다. 2-단계 기체 조절기(메이트슨 가스 프로덕츠(Matheson Gas Products))를 이용하여 NH_3 기체 압력을 약 500 kPa 로 조절하였다. 기체 조절기와 셀 사이의 샘플 투브는 NH_3 기체로 충전시키기 전에 비워졌다. 셀을 분석용 저울에 두고, 원하는 질량의 NH_3 가 얻어질 때까지 기체를 천천히 첨가하였다. 0.1 g 초과의 NH_3 를 필요로 하는 샘플의 경우, 셀을 드라이아이스 내에서 냉각시켜 셀 내의 NH_3 기체를 응축시켰다. 셀에 첨가된 NH_3 의 최종 질량을 얻기 위하여, 샘플 밸브(밸브 1)를 닫고, 셀을 기체 실린더로부터 떼어내고 분석용 저울에서 청량하였다. 압력 센서를 포함하는 셀의 상부 반부(B 부분)를 스와지록 피팅으로 하부 반부(A 부분)에 연결시켰다. B 부분의 내부 부피를 다이아프램 펌프를 이용하여 밸브 2를 통해 비웠다. 밸브 2를 닫고 뚜껑을 닫은 후, 밸브 1을 개방시켰다. 6개의 샘플 셀을 탱크 내에 두고, 탱크에 침지된 구리 코일을 통과하여 순환하는 외부 온도 조절 배스, 즉 워터 배스(water bath)(브이더블유알 인터내셔널(VWR International), 모델 1160S) 또는 오일 배스(oil bath)(탐슨 인스트루먼츠(Tamson Instruments) TV4000LT 고온 오일 배스) 중의 어느 하나로 온도를 조절하였다. 온도를 처음에는 약 9.9°C (283 K)로 설정하였다. 샘플 셀을 격렬하게 진탕시켜, 탱크에 침지시키기 전에 혼합을 도왔다. 탱크 내의 물 또는 오일 수준은 압력 센서의 바닥 2 cm 를 비롯한 전체 셀이 유체 아래에 있도록 조정하였다. 셀을 탱크에서 앞뒤로 흔들어 혼합을 향상시켰다. 압력 변화가 측정되지 않을 때까지 매시간마다 압력을 기록하였다. 샘플이 평형 상태이며 적절히 혼합되었음을 확실히 하기 위하여, 셀을 잠시 탱크로부터 제거하여 다시 격렬하게 진탕시켰다. 셀을 다시 탱크에 두고, 압력 변화가 측정되지 않을 때까지 이 과정을 반복하였다. 모든 경우에, 셀은 4 내지 8시간 내에 평형에 도달하였다. 약 15°C (298 K), 50°C (323 K) 및 75°C (348 K)의 더 높은 온도에서 이 과정을 반복하였다. $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ 및 $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$ 실시예를 위해 82°C (355 K)에서의 추가 측정을 하였으며, 그리고 $([\text{emim}][\text{EtOSO}_3], [\text{emim}][\text{SCN}]$ 및 N,N-다이메틸에탄올암모늄 에타노에이트를 위해 100°C (373 K) 측정을

하였다.

<72> 드와이어 압력 센서를 파로사이언티픽(Paroscientific) 모델 760-6K 압력 센서(범위 0 내지 41.5 MPa, 시리얼 번호 62724)에 대해 교정하였다. 이러한 기기는 풀-스케일(full scale)의 0.008%의 판독가능한 정밀도(traceable accuracy)를 가진 NIST 인증 2차 압력 표준(NIST certified secondary pressure standard)이다. 또한, 압력 센서가 워터 배스 또는 오일 배스에 침지되었다는 사실로 인하여, 압력 교정은 또한 온도 효과에 대해 보정하였다. 표준 백금 저항 온도계(SPRT 모델 5699, 하트 사이언티픽(Hart Scientific), 범위 73 내지 933 K) 및 판독기(SPRT 모델 2560을 가진 블랙스택(Blackstack) 모델 1560)를 이용하여 플루크(Fluke) 온도계를 교정하였다. 블랙스택 기기와 SPRT는 또한 ± 0.005°C (± 0.005 K)까지의 NIST 판독가능한 정밀도를 가진 인증된 2차 온도 표준이다. 온도 및 압력 불확실성(uncertainty)은 ± 0.1°C (0.1 K) 및 ± 0.13 % 풀-스케일 (0 - 7 MPa)이었다. 액체상 NH₃ 물 분율은 제조된 공급 조성물 및 샘플 용기의 부피에 기초하여 계산하며, 상세한 방법은 하기의 서브섹션(subsection)에 개시된다.

<73> NH₃ + RTIL의 혼합물이 NH₃ 물 (M_1)과 RTIL 물 (M_2)을 이용하여 용기 (부피 V_T)에서 제조되었음을 가정하여, 주어진 시스템 온도와 압력(즉, 평형 T와 P)에서 액체상 중의 NH₃의 물 분율 (x_1)을 찾도록 하기의 원리를 이용하였다.

<74> 본 방법은 N-성분 시스템을 위한 하기의 액체 물 부피 식에 기초한다:

$$\overline{V_L} = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N (V_1^0 + V_2^0)(1 - m_{ij})x_i x_j, \quad m_{ii} = 0 \quad \text{및} \quad m_{ij} = m_{ji}. \quad (1)$$

<75> 이것은 2원 상호작용 파라미터(binary interaction parameter)를 가진 일반적인 3차 EOS에서 부피 파라미터(b)에 대한 혼합 규칙(mixing rule)과 동일한 형태이다. 2원 시스템의 경우 ($N = 2$),

$$\overline{V_L} = V_1^0 x_1 + V_2^0 x_2 - m_{12} (V_1^0 + V_2^0) x_1 x_2, \quad (2)$$

<77> 이고,

$$x_1 = \frac{M_{L1}}{M_{L1} + M_2}, \quad \text{및} \quad x_2 = 1 - x_1, \quad (3)$$

<78> 여기서 x_1 은 액체상 중의 NH₃ 물이다.

<79> (M_{L1} 은 액체상 중의 NH₃ 물이다).

<80> 식 1과 식 2는 $m_{12} = 0$ (또는 $m_{ij} = 0$)일 때, 즉 잉여 부피가 0일 때 완전 방정식이 된다.

<81> 물리적 액체 부피, V_L 는 하기에 의해 주어진다:

$$V_L = (M_{L1} + M_2) \overline{V_L}. \quad (4)$$

<82> 그러면, 기체상이 순수 NH₃일 때 질량 평형 방정식(mass balance equation)은 하기와 같이 주어진다:

$$M_{L1} = D_g (V_T - V_L) + M_{L1}. \quad (5)$$

<83> 식 2와 식 3을 이용하여 식 4를 식 5에 대입하고, 이어서 그 식을 재배열하면, M_{L1} 에 대한 하기의 2차 방정식을 얻을 수 있으며,

$$AM_{L1}^2 + BM_{L1} + C = 0, \quad (6)$$

<84> 그 해(solution)는

$$M_{L1} = \frac{-B + \sqrt{B^2 - 4AC}}{2A} \quad (7)$$

<85> 여기서 A, B, 및 C는 하기와 같이 주어지고, 즉

$$A \equiv 1 - D_g V_1^0 \quad (8),$$

<91> $B \equiv D_g \{V_r - M_2 (V_1^0 + V_2^0)(1 - m_{12})\} + M_2 - M_1 \quad (9)$,

<92> $C \equiv D_g M_2 (V_r - M_2 V_2^0) - M_1 M_2, \quad (10)$,

<93> 여기서, D_g 는 시스템 T 및 P에서의 NH_3 기체 몰 밀도 (mol/cc)이고,

<94> V_1^0 는 시스템 T에서의 NH_3 포화 액체 몰 부피 (cc/mol)이고,

<95> V_2^0 는 시스템 T에서의 RTIL 포화 액체 몰 부피 (cc/mol)이고,

<96> m_{12} 는 혼합물 부피에 대한 2원 상호작용 파라미터이다.

<97> D_g 및 V_1^0 는 REFPROP (NIST 기준)에서의 방정식처럼 정확한 상태 방정식에 따라 계산되는 한편, V_2^0 는 RTIL의 액체 밀도와 분자량으로부터 얻는다. 액체 밀도 (ρ_2)는 선형 T 함수를 이용하여 실험 데이터에 피팅하였다.

<98> $\rho_2 = a_0 + a_1 T \quad (11)$

<99> 이어서, m_{12} 에 적절한 값을 설정함으로써, 식 7의 해는 식 3으로부터 x_1 을 준다. x_1 에 대한 이러한 정보는 본 목적에는 충분하지만, 하기의 관계를 보여주는 것이 유익하다. 액체 부피 (식 4) 및 액체 (몰) 품질 계수 a를 또한 계산할 수 있다:

<100> $\alpha = \frac{M_{L1} + M_2}{M_1 + M_2}. \quad (12)$

<101> 또한, 잉여 몰 부피, \bar{V}^E 는 식 2에 기초하여 $\bar{V}^E = -m_{12}(V_1^0 + V_2^0)x_1x_2$ 로 주어진다. 잉여 몰 부피가 50/50 몰% 혼합물에서 전체 몰 부피의 10%일 때, m_{12} 는 ± 0.2 일 것이다. 이어서, 만일 $m_{12} = 0$ 을 $m_{12} = \pm 0.2$ 대신 사용한다면, x_1 의 최대 오차(error)는 최고 T 및 최고 x_1 에서 약 0.3 몰%이며, 전형적인 오차는 0.1 몰% 이하이다. 본 연구에서는, 298 K에서 NH_3 (약 47-50 몰%) 및 [bmim][Tf₂N] 혼합물에 대한 잉여 몰 부피 측정에 기초하여 m_{12} 를 0.2로 개산하였으며; \bar{V}^E 는 $-15 \pm 5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ 이다.

실시예 1

<103> [bmim][PF₆] 중 암모니아에 대한 실험적 용해도(TPx) 데이터를 표 1에 요약한다.

표 1

NH ₃ (1) + [bmim][PF ₆] (2)		
T / K	P / MPa	100x ₁ / mol %
283.4	0.138	37.1 ± 1.4
283.4	0.194	47.1 ± 1.0
283.4	0.259	58.4 ± 0.5
283.4	0.517	86.2 ± 0.4
298.0	0.174	35.1 ± 3.0
298.0	0.272	43.5 ± 1.7
298.0	0.362	55.7 ± 1.1
298.0	0.609	74.0 ± 0.6
298.0	0.796	85.4 ± 0.4
324.6	0.274	29.2 ± 2.5
324.6	0.423	38.9 ± 1.5
324.6	0.583	49.2 ± 1.0
324.6	1.083	68.1 ± 0.6
324.6	1.567	82.8 ± 0.4
347.2	0.345	25.3 ± 2.1
347.2	0.546	33.4 ± 1.3
347.2	0.772	43.1 ± 0.9
347.2	1.492	61.7 ± 0.5
347.2	2.385	79.1 ± 0.4
355.8	0.371	23.9 ± 2.0
355.8	0.585	31.8 ± 1.3
355.8	0.835	41.1 ± 0.9
355.8	1.623	59.6 ± 0.5
355.8	2.700	77.3 ± 0.4
298.6	0.184	34.4 ± 2.9
298.6	0.275	43.4 ± 1.7
298.6	0.372	55.4 ± 1.1
298.6	0.635	73.7 ± 0.6
298.6	0.822	85.3 ± 0.4

<104>

실시예 2

<106>

[bmim][BF₄]의 암모니아에 대한 실험적 용해도 (TPx) 데이터를 표 2에 요약한다.

표 2

NH ₃ (1) + [bmim][BF ₄] (2)		
T / K	P / MPa	100x ₁ / mol %
282.2	0.091	20.1 ± 16.5
282.2	0.134	30.3 ± 6.8
282.2	0.187	40.4 ± 3.4
282.2	0.290	58.2 ± 1.4
282.2	0.396	70.9 ± 0.8
282.2	0.497	84.4 ± 0.4
298.4	0.128	17.3 ± 14.2
298.4	0.196	26.6 ± 6.0
298.4	0.272	36.7 ± 3.1
298.4	0.437	54.8 ± 1.3
298.4	0.613	68.3 ± 0.8
298.4	0.818	83.3 ± 0.4
323.6	0.196	12.2 ± 10.1
323.6	0.308	19.9 ± 4.5
323.6	0.432	29.2 ± 2.5
323.6	0.713	47.3 ± 1.2
323.6	1.049	62.2 ± 0.7
323.6	1.535	80.5 ± 0.4
347.5	0.257	8.0 ± 6.6
347.5	0.409	14.0 ± 3.2
347.5	0.582	21.9 ± 1.9
347.5	0.977	39.1 ± 1.0
347.5	1.493	54.2 ± 0.7
347.5	2.375	75.9 ± 0.4
355.1	0.275	6.8 ± 5.6
355.1	0.445	11.7 ± 2.7
355.1	0.629	19.5 ± 1.7
355.1	1.058	36.4 ± 1.0
355.1	1.626	51.6 ± 0.6
355.1	2.570	74.9 ± 0.4
298.6	0.127	17.4 ± 14.3
298.6	0.196	26.7 ± 6.0
298.6	0.271	36.7 ± 3.1
298.6	0.437	54.8 ± 1.3
298.6	0.616	68.3 ± 0.8
298.6	0.807	83.4 ± 0.4

<107>

<108> 실시예 3

<109>

[emim][Tf₂N] 중 암모니아에 대한 실험적 용해도 (TPx) 데이터를 표 3에 요약한다.

표 3

NH ₃ (1) + [emim][Tf ₂ N] (2)		
T / K	P / MPa	100x ₁ / mol %
283.3	0.114	22.0 ± 18.1
283.3	0.222	50.4 ± 4.3
283.3	0.330	63.4 ± 2.3
283.3	0.479	81.1 ± 1.0
283.3	0.606	93.1 ± 0.5
283.3	0.618	94.8 ± 0.4
299.4	0.136	17.1 ± 14.2
299.4	0.287	43.0 ± 3.6
299.4	0.434	56.8 ± 2.1
299.4	0.698	76.8 ± 1.0
299.4	0.969	92.1 ± 0.5
299.4	0.994	94.3 ± 0.4
323.4	0.171	8.9 ± 7.5
323.4	0.379	30.5 ± 2.6
323.4	0.582	44.4 ± 1.6
323.4	1.019	67.3 ± 0.9
323.4	1.711	88.8 ± 0.5
323.4	1.840	92.6 ± 0.4
347.6	0.196	4.5 ± 4.1
347.6	0.457	19.8 ± 1.7
347.6	0.709	32.3 ± 1.2
347.6	1.285	55.8 ± 0.8
347.6	2.488	81.8 ± 0.5
347.6	2.860	88.6 ± 0.4
298.4	0.145	13.7 ± 11.4
298.4	0.288	42.7 ± 3.6
298.4	0.427	57.3 ± 2.1
298.4	0.683	77.2 ± 1.0
298.4	0.940	92.2 ± 0.5
298.4	0.958	94.4 ± 0.4

<110>

<111>

실시예 4

<112>

[hmim][Cl] 중 암모니아에 대한 실험적 용해도 (TPx) 데이터를 표 4에 요약한다.

표 4

NH ₃ (1) + [hmim][Cl] (2)		
T / K	P / MPa	100x ₁ / mol %
283.1	0.044	9.5 ± 8.2
283.1	0.094	25.4 ± 3.5
283.1	0.151	36.3 ± 1.9
283.1	0.252	56.2 ± 1.0
283.1	0.415	74.5 ± 0.5
283.1	0.511	83.7 ± 0.4
297.8	0.059	8.6 ± 7.3
297.8	0.133	23.1 ± 3.2
297.8	0.216	33.7 ± 1.8
297.8	0.377	53.7 ± 1.0
297.8	0.647	72.8 ± 0.5
297.8	0.816	82.8 ± 0.4
324.3	0.103	6.0 ± 5.1
324.3	0.198	19.4 ± 2.7
324.3	0.327	29.4 ± 1.6
324.3	0.633	47.9 ± 0.9
324.3	1.186	68.1 ± 0.5
324.3	1.600	79.9 ± 0.4
347.9	0.102	6.5 ± 5.5
347.9	0.246	17.2 ± 2.4
347.9	0.436	25.3 ± 1.3
347.9	0.883	41.9 ± 0.8
347.9	1.727	62.4 ± 0.5
347.9	2.490	75.6 ± 0.4
298.1	0.053	9.0 ± 7.7
298.1	0.111	24.6 ± 3.4
298.1	0.190	34.9 ± 1.8
298.1	0.373	53.6 ± 1.0
298.1	0.649	72.8 ± 0.5
298.1	0.819	82.8 ± 0.4

<113>

실시예 5

<114>

[emim][CH₃COO] 중 암모니아에 대한 실험적 용해도 (TPx) 데이터를 표 5에 요약한다.**표 5**

NH ₃ (1) + [emim][CH ₃ COO] (2)		
T / K	P / MPa	100x ₁ / mol %
282.5	0.321	62.4 ± 1.2
282.5	0.435	74.9 ± 0.8
282.5	0.488	80.2 ± 0.4
282.5	0.525	83.4 ± 0.4
282.5	0.535	84.7 ± 0.4
282.5	0.550	87.7 ± 0.4
298.3	0.470	59.9 ± 2.0
298.3	0.667	73.0 ± 1.2
298.3	0.765	78.8 ± 0.8
298.3	0.820	82.5 ± 0.8
298.3	0.850	83.9 ± 0.8
298.3	0.898	87.1 ± 0.4
324.5	0.792	53.8 ± 4.0
324.5	1.178	68.3 ± 3.2
324.5	1.420	75.0 ± 2.4
324.5	1.568	79.5 ± 1.6
324.5	1.633	81.4 ± 1.6
324.5	1.774	85.2 ± 1.2
348.5	1.098	47.3 ± 6.8
348.5	1.710	62.0 ± 6.0
348.5	2.134	69.4 ± 5.2
348.5	2.423	75.1 ± 4.0
348.5	2.569	77.3 ± 3.6
348.5	2.891	81.9 ± 2.8
298.2	0.463	60.1 ± 2.0
298.2	0.662	73.1 ± 1.2
298.2	0.759	78.9 ± 0.8
298.2	0.818	82.5 ± 0.8
298.2	0.845	83.9 ± 0.8
298.2	0.896	87.1 ± 0.4

<115>

실시예 6

<118>

[emim][EtOSO₃] 중 암모니아에 대한 실험적 용해도 (TPx) 데이터를 표 6에 요약한다.

표 6

NH ₃ (1) + [emim][EtOSO ₃] (2)	T / K	P / MPa	100x ₁ / mol %
282.7	0.287	53.6 ± 0.9	
282.7	0.427	70.7 ± 0.6	
282.7	0.517	80.5 ± 0.3	
282.7	0.544	83.9 ± 0.2	
282.7	0.586	87.5 ± 0.1	
297.6	0.418	51.8 ± 1.4	
297.6	0.651	69.4 ± 0.9	
297.6	0.802	79.8 ± 0.5	
297.6	0.855	83.3 ± 0.4	
297.6	0.916	87.1 ± 0.2	
322.3	0.706	47.7 ± 2.6	
322.3	1.166	66.1 ± 1.9	
322.3	1.510	77.8 ± 1.2	
322.3	1.641	81.8 ± 0.9	
322.3	1.771	86.2 ± 0.5	
347.5	1.051	42.4 ± 4.4	
347.5	1.819	61.3 ± 3.8	
347.5	2.500	74.4 ± 2.6	
347.5	2.790	79.0 ± 2.1	
347.5	3.091	84.4 ± 1.3	
372.3	2.461	56.2 ± 6.2	
372.3	3.593	69.7 ± 5.1	
372.3	4.118	74.7 ± 4.5	
372.3	4.777	81.2 ± 3.2	
298.1	0.421	51.8 ± 1.4	
298.1	0.653	69.4 ± 0.9	
298.1	0.812	79.8 ± 0.5	
298.1	0.869	83.3 ± 0.4	
298.1	0.933	87.1 ± 0.2	

<119>

실시예 7

<120>

[emim][SCN] 중 암모니아에 대한 실험적 용해도 (TPx) 데이터를 표 7에 요약한다.

표 7

NH ₃ (1) + [emim][SCN] (2)	T / K	P / MPa	100x ₁ / mol %
283.2	0.244	45.1 ± 0.7	
283.2	0.364	65.2 ± 0.5	
283.2	0.447	73.1 ± 0.4	
283.2	0.502	78.6 ± 0.2	
283.2	0.547	81.9 ± 0.2	
283.2	0.590	87.6 ± 0.1	
298.1	0.307	44.4 ± 0.9	
298.1	0.536	64.2 ± 0.7	
298.1	0.672	72.3 ± 0.5	
298.1	0.747	78.1 ± 0.4	
298.1	0.815	81.5 ± 0.3	
298.1	0.911	87.4 ± 0.1	
322.6	0.535	41.6 ± 1.6	
322.6	0.961	61.8 ± 1.4	
322.6	1.241	70.4 ± 1.1	
322.6	1.420	76.6 ± 0.8	
322.6	1.562	80.4 ± 0.6	
322.6	1.777	86.9 ± 0.3	
348.0	0.840	37.8 ± 2.7	
348.0	1.553	58.1 ± 2.6	
348.0	2.045	67.3 ± 2.2	
348.0	2.419	74.1 ± 1.7	
348.0	2.711	78.4 ± 1.4	
348.0	3.174	85.8 ± 0.8	
372.8	1.149	34.0 ± 4.4	
372.8	2.144	54.2 ± 4.1	
372.8	2.958	63.3 ± 3.5	
372.8	3.576	70.8 ± 3.2	
372.8	4.120	75.4 ± 2.8	
372.8	5.007	83.9 ± 1.7	
298.1	0.314	44.3 ± 0.9	
298.1	0.540	64.2 ± 0.7	
298.1	0.666	72.4 ± 0.5	
298.1	0.772	78.0 ± 0.4	
298.1	0.831	81.5 ± 0.3	
298.1	0.930	87.4 ± 0.1	

<122>

<123>

실시예 8

<124>

N,N-다이메틸에탄올암모늄 에타노에이트 $[(\text{CH}_3)_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}][\text{CH}_3\text{COO}]$ 중 암모니아에 대한 실험적 용해도 (TPx) 데이터를 표 8에 요약한다.

豆 8

T / K	P / MPa	100 x ₁ / mol %
283.2	0.136	47.7 ± 3.7
283.2	0.198	62.0 ± 2.4
283.2	0.288	71.6 ± 1.8
283.2	0.316	76.8 ± 1.2
283.2	0.415	81.9 ± 0.8
283.2	0.491	86.5 ± 0.5
298.1	0.163	47.5 ± 3.8
298.1	0.278	61.6 ± 2.4
298.1	0.431	71.3 ± 1.8
298.1	0.500	76.5 ± 1.2
298.1	0.641	81.6 ± 0.8
298.1	0.769	86.4 ± 0.5
322.7	0.277	46.6 ± 4.2
322.7	0.463	60.9 ± 2.3
322.7	0.786	70.4 ± 1.7
322.7	0.980	75.7 ± 1.1
322.7	1.250	80.9 ± 0.7
322.7	1.521	86.0 ± 0.5
348.0	0.433	45.4 ± 4.7
348.0	0.693	60.0 ± 3.1
348.0	1.335	69.1 ± 2.0
348.0	1.680	74.5 ± 1.3
348.0	2.164	79.9 ± 1.0
348.0	2.689	85.3 ± 0.6
372.8	1.994	67.5 ± 2.2
372.8	2.529	73.1 ± 1.3
372.8	3.305	78.5 ± 0.7
372.8	4.249	84.4 ± 0.5
298.1	0.401	71.4 ± 2.0
298.1	0.496	76.5 ± 1.2
298.1	0.637	81.6 ± 0.8
298.1	0.791	86.4 ± 0.5

<125>

<126>

<127>

문헌["Theoretical performances of various refrigerant-absorbent pairs in a vapor-absorption refrigeration cycle by the use of equations of state", 2005, Applied Energy, 80, 383-399]에서 요코제키 (Yokozeki) 의해 개발된 컴퓨터 코드를 이용하여 본 발명의 조성물을 위한 흡수식 사이클 계산을 개발하였다. 사이클 계산에서 이루어진 상세한 가정은 상기 문헌에, 그리고 쉬플렛 등의 미국 특허 출원 공개 제 2006/0197053 A1호에, 특히 문단 0063 내지 0094에 기재되어 있다. 상태 방정식에 대한 적절한 2원 상호작용 파라미터는 본 PTx 데이터를 이용하여 결정하였다. 사이클 성능에 대한 본 발명의 결과는 공지의 암모니아-물 시스템과 함께 표 9에서 비교한다. 성능 계수(COP)로도 불리는 에너지 효율적 성능은 상기의 문헌에서 상세히 설명된다. 암모니아-RTIL COP는 암모니아-물 시스템의 COP보다 다소 낮다. 그러나, 이러한 계산에서, 상당한 증기압을 갖는 물을 응축시키는 데 필요한 정류기 유닛에 대해 필요한 가외의 에너지 비용은 암모니아-물의 경우에 고려되지 않았다. 이온성 액체는 측정가능한 증기압을 갖지 않으므로, 정류기는 이 사이클에 필요하지 않다. 실제 용도에서는, 암모니아 + 이온성 액체 쌍은 암모니아와 물을 이용하는 전통적인 흡수식 사이클의 사이클 성능과 경쟁할 수 있다. 부가적인 효과는 흡수제를 위한 정류기가 필요하지 않으므로 사이클 장비의 비용이 감소된다는 것이다.

표 9

열역학적 흡수식 사이클의 비교^{*)}.

실시예 번호 - 시스템 (1)/(2)	f	x_{gen} (질량 %)	x_{abs} (질량 %)	COP
1 - $\text{NH}_3/[\text{bmim}][\text{PF}_6]$	17.27	94.5	89.0	0.575
2 - $\text{NH}_3/[\text{hmim}][\text{Cl}]$	14.26	93.9	87.3	0.525
3 - $\text{NH}_3/[\text{emim}][\text{Tf}_2\text{N}]$	24.57	96.3	92.4	0.589
4 - $\text{NH}_3/[\text{bmim}][\text{BF}_4]$	12.98	95.7	88.3	0.557
5 - $\text{NH}_3/[\text{emim}][\text{CH}_3\text{COO}]$	12.55	92.3	85.0	0.573
6 - $\text{NH}_3/[\text{emim}][\text{EtOSO}_3]$	17.55	95.2	89.8	0.485
7 - $\text{NH}_3/[\text{emim}][\text{SCN}]$	12.42	92.7	85.3	0.557
8 - $\text{NH}_3/[(\text{CH}_3)_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$ [CH_3COO]	7.60	84.1	73.1	0.612
비교 대조군 - $\text{NH}_3/\text{물}$	2.54	59.5	36.1	0.646

*) 사이클 조건: $T(\text{발생기})/T(\text{응축기})/T(\text{흡수기})/T(\text{증발기}) = 100/40/30/10^\circ\text{C}$;f: 질량 유량비 (= 용액/냉매); x_{gen} : 발생기 출구에서의 흡수제 질량% (이온성 액체 질량%); x_{abs} : 흡수기 출구에서 흡수제 질량% (이온성 액체 질량%).

<128>

실시예 10

<130>

본 실시예는 이온성 액체가 압력의 작용으로서 가역적으로 다량의 암모니아를 흡수할 수 있음을 보여준다. 도 3은 이온성 액체 [emim][Tf₂N] 내로 흡수된 암모니아의 물%의 선도이다. 298 K에서, 이온성 액체는 80 kPa (0.08 MPa)에서 거의 10 물%를 흡수한다. 이것은 이온성 액체 1 그램당 약 0.3 mmol의 저장 용량으로 변환되며, 이는 전술한 고체 1 그램당 25 내지 40 mmol보다 훨씬 적다. 그러나, 만일 온도가 9.9°C (283 K)로 낮아지면, 저장 용량은 80 kPa (0.08 bar)에서 거의 20 물%로 증가하며, 이는 이온성 액체 1 그램당 0.6 mmol이다. 가장 중요하게는, 압력이 증가하면, 다량의 암모니아가 이온성 액체에 저장될 수 있다. 예를 들어, 약 1 MPa의 압력에서 90 물% 초과의 암모니아가 이온성 액체에 저장될 수 있으며, 이는 이온성 액체 1 그램당 약 25 mmol의 암모니아이다. 이것은 최상의 고체 흡수제와 잘 비교되며, 가장 중요하게는 흡수/탈착 공정은 추가의 암모니아를 저장하기 위한 이온성 액체의 용량 손실없이 완전히 가역적이다. 또한, [emim][아세테이트]와 같은 더 낮은 분자량을 가진 다른 이온성 액체는 이온성 액체 1 그램당 50 mmol의 암모니아에 더 가까운 훨씬 더 큰 농도에 도달할 수 있다. 또한, 만일 온도가 9.9°C (283 K)로 낮아지면, 0.5 MPa (또는 5 atm)에 더 가까운 압력은 이온성 액체 1 그램당 25 내지 50 mmol의 암모니아의 동일한 암모니아 저장 용량을 이룰 수 있다. 마지막으로, 이 실시예는 단지 예시적이다. 온도와 압력의 다른 조합 (즉, 9.9°C (283 K)보다 낮은 온도)은 80 kPa와 같은 훨씬 더 낮은 압력에서 이온성 액체 1 그램당 25 내지 50 mmol의 암모니아에 도달하는 것이 가능할 수 있다.

도면의 간단한 설명

<10>

도 1은 간단한 흡수식 냉동 사이클의 개략도.

<11>

도 2는 본 발명의 조성물의 제조에 사용되는 샘플 홀더의 개략도.

<12>

도 3은 $\text{NH}_3 / [\text{emim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 혼합물의 PTx 상 평형을 도시한 도면.