Korean Chem. Eng. Res., 52(5), 627-631 (2014)
http://dx.doi.org/10.9713/kcer.2014.52.5.627
PISSN 0304-128X, EISSN 2233-9558

친수성 이온성 액체를 이용한 수상이성분계에서의 아크릴산 추출 평형

이용화 · 이우윤 · 김기섭 · 홍연기†

한국교통대학교 화공생물공학과
380-702 충북 충주시 대학로 50
(2014년 2월 26일 접수, 2014년 3월 28일 수정본 접수, 2014년 3월 31일 채택)

Extraction Equilibrium of Acrylic Acid by Aqueous Two-Phase Systems Using Hydrophilic Ionic Liquids

Yong Hwa Lee, Woo Youn Lee, Ki-Sub Kim and Yeon Ki Hong†

Department of Chemical and Biological Engineering, Korea National University of Transportation, 50 Daehak-ro, Chungju, Chungbuk 380-702, Korea
(Received 26 February 2014; Received in revised form 28 March 2014; accepted 31 March 2014)

요 약

본 연구에서는 아크릴산 추출을 위한 효과적인 분리공정으로서 모폴린계 이온성 액체/K_2HPO_4에 의한 수상이성분계를 적용하여 수상이성분계 형성 특성 및 아크릴산 추출 효율에 대한 모폴린계 이온성 액체의 양이온 알킬사슬 길이의 영향을 고찰하였다. 실험 결과 K_2HPO_4 수용액에 적정량의 모폴린계 이온성 액체를 첨가함에 따라 안정한 수상이성분계가 형성됨을 확인할 수 있었으며 이성분계 형성능력은 [HMMor][Br]>[OMMor][Br]>[BMMor][Br]> [EMMor][Br]의 순서로 나타났다. K_2HPO_4 수용액을 기준으로 모폴린계 이온성 액체의 수상이성분계 형성 능력은 기존의 이미다졸계와 큰 차이가 없었으며 친수성알콜/K_2HPO_4와 비교했을 경우에는 적은양으로도 수상이성분계 형성이 가능하였다. 모폴린계 이온성 액체를 이용한 수상이성분계 추출에 있어 아크릴산 추출 효율은 50~90%의 범위를 가지며 이 값들은 이미다졸계와 큰 차이가 없었다. 모폴린계 이온성 액체가 이미다졸계 이온성 액체에 비해 경제적으로 생산할 수 있으므로 모폴린계 이온성 액체와 K_2HPO_4로 구성된 수상이성분계는 아크릴산을 포함한 각종 생물공정에 의한 제품 분리에 효과적임을 알 수 있었다.

Abstract – As an effective method for extraction of acrylic acid, aqueous two-phase systems based on morpholinium ionic liquids were used in this study. Effects of the alkyl chain length of cation in morpholinium ionic liquids on phase diagram and extraction efficiencies were investigated. Experimental results show that aqueous two phase systems can be formed by adding appropriate amount of morpholinium ionic liquids to aqueous K_2HPO_4 solutions. It can be found that the ability of morpholinium ionic liquids for phase separation followed the order [HMMor][Br]>[OMMor][Br]>[BMMor][Br]> [EMMor][Br]. There was little difference between binodal curves of imidazolium ionic liquids and those of morpholinium ionic liquids. 50~90% of the extraction efficiency was observed for acrylic acid by aqueous two phase extraction of acrylic acid with morpholinium ionic liquids. It can be concluded that morpholinium ionic liquids/K_2HPO_4 were effective for aqueous two phases extraction of acrylic acid comparing to imidazolium ionic liquids/K_2HPO_4 systems because of their lower cost.

Key words: Ionic Liquids, Morpholinium, Aqueous Two-phases, Binodal Curve, Acrylic Acid

1. 서 론

발효를 포함한 생물공정을 이용하여 제품을 생산할 경우 제품의 경제성 확보를 위해서는 효과적인 분리공정 개발이 필수적이다. 여러 분리공정 중에서 추출공정은 분리 대상물질에 대한 적절한 용매를 선정할 경우 다른 공정에 비해 높은 처리용량과 선택도를 가질 수 있다. 발효 유기산의 경우에는 추출 대상물질에 대한 유기용매의 용해도를 향상시키기 위해 반응이 수반된 반응추출 공정을 사용할 수 있고 이는 바이오 플라스틱의 단량체로 사용되는 젖산, 숙신산, 아크릴산 등을 발효액으로 분리하는데 효과적인 것으로 보고되어 왔다 [1-4]. 그럼에도 불구하고 일반적으로 추출공정에 사용되는 대부분의 유기용매들이 환경에 부정적인 영향을 갖고 있으므로 이를 극복하기 위한 청정용매 사용에 대한 관심이 증가하고 있다.

† To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hongyk@ut.ac.kr
‡이 논문은 서울대학교 윤인섭 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.
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.

최근 들어 이온성 액체(ionic liquids, ILs)는 기존의 유기용매를 대체할 수 있는 유력한 청정용매로 주목받기 시작했다. 이온성 액체는 양이온과 음이온 크기의 비대칭성에 의해 결정을 이루지 못하고 액상으로 존재하는 전기적 특성을 가진 물질을 말한다. 추출용매로서의 응용에 있어 이온성 액체가 가지는 장점은 양이온과 음이온의 구조를 선택적으로 합성할 수 있다는 것이다. 이온성 액체의 합성에 사용될 수 있는 대표적인 양이온은 모폴리니움(morpholinium), 이미다졸리움(imidazolium), 4급 암모늄, 4급 포스포늄 등이 있으며 음이온은 Br^-, Cl^-, NO_3^- 등을 포함한 많은 수의 이온들이 있어 이들을 조합할 수 있는 경우의 수는 1000여 종 이상인 것으로 알려져 있다. 이온성 액체는 기존 추출용매에 비해 휘발성과 독성이 낮아 친환경적일 뿐 아니라 열적 안정성이 뛰어나고 일부의 경우에는 생물적합성(biocompatibility)이 높아 생물공정으로의 응용 잠재력이 큰 것으로 알려져 있다[5,6].

이온성 액체는 수상이성분계(aqueous two-phase, ATP) 형성을 통해 추출공정에 적용될 수 있다. 수상이성분계는 일반적으로 두 종류의 고분자 물질 혹은 고분자와 염을 조합시켜 형성된 두 개의 혼합되지 않는 수용상으로 구성되어 있다. 두 수용상 간의 낮은 계면장력으로 인해 수상이성분계는 pH 조절이나 유기용매 사용에 따른 오염 없이 생물 분자들을 분리시킬 수 있는 것으로 알려져 있다[7,8]. 그러나 고분자 물질을 사용한 수상이성분계는 수용상에서 고분자 물질을 회수하기 어렵다는 단점이 있다. 수상이성분계에 이온성 액체를 도입할 경우 사용 후 이온성 액체를 회수하기가 용이할 뿐 아니라 발효공정의 수율 향상과 분리를 동시에 수행할 수 있는 발효-추출 동시 공정(extractive fermentation)으로의 적용도 가능하다. 현재까지 액체에 의한 수상이성분계 형성에 대한 대부분의 연구는 무기염이 상 분리에 미치는 영향에 집중되어 왔다[9-11]. Pei 등은 이미다졸계 이온성 액체와 인산염으로 구성된 수상이성분계를 이용하여 단백질을 추출하였으며 이 때 추출능은 75~100%에 이르는 것으로 보고하였다. 추출능은 이미다졸계 이온성 액체의 양이온 사슬길이와 조업온도에 비례한다고 했으며 열역학적인 해석을 통해 정전기적 인력과 염출효과(salting-out effect)가 단백질의 이동에 중요한 영향을 미치지만 주된 구동력은 소수성 인력임을 밝혔다[12]. Claudio 등은 위와 동일한 수상이성분계를 이용하여 바닐린(vanillin)을 추출하였다. 바닐린 추출에 대한 분배 계수 역시 이미다졸계 이온성 액체의 양이온 사슬길이에 영향을 받으며 사슬길이 증가에 따른 극성 감소와 이온성 액체가 주로 포함된 상부층에서의 표면 장력 감소로 인해 [HMIm][Cl]에 의해 만들어진 수상이성분계가 가장 높은 분배 계수를 나타낸 것으로 보고하였다[13]. 그럼에도 불구하고 이미다졸계 이온성 액체는 고가이므로 이를 상업적인 수준에서의 수상이성분계 추출에 적용하는 데에는 제약이 따른다.

최근 들어 모폴린계 이온성 액체가 유기 합성을 위한 촉매, 열 안정제 또는 윤활유의 산화방지제 및 전기화학적 응용 분야 등에서 새롭게 주목받고 있다[14]. 모폴린계 이온성 액체는 이미다졸계 이온성 액체에 비해 경제적으로 제조될 수 있다는 장점이 있어 이를 수상이성분계 추출 공정에 적용시킬 경우 공정의 경제성을 향상시킬 수 있을 것이다[15].

본 연구에서는 수용상에 용해되어 있는 아크릴산을 분리하기 위해 실험실에서 합성한 이미다졸계 이온성 액체, 모폴린계 이온성 액체와 K_2HPO_4를 이용하여 수상이성분계를 형성시켜 이들의 상평형 특성을 비교하였다. 또는 이들 수상이성분계에서 양이온의 사슬길이에 따른 수상이성분계 형성 특성과 아크릴산의 추출효율 변화를 고찰하였다.

2. 실 험

2-1. 시료 및 시약

아크릴산 모사 수용액을 제조하기 위해 아크릴산(Sigma-Aldrich, 99%)을 70 g/L로 2차 증류수에 용해시켰다. 수상이성분계 형성에 따른 삼상평형도를 결정하기 위해 K_2HPO_4(Sigma-Aldrich, 99.9%) 수용액과 다양한 이온성 액체를 조합하였다. 본 연구에서 사용된 이온성 액체로서 이미다졸계는 1-ethyl-3-methylimidazolium bromide ([EMIm][Br]), 1-butyl-3-methylimidazolium bromide([BMIm][Br]), 1-hexyl-3-methylimidazolium bromide([HMIm][Br]), 1-octyl-3-methylimidazolium bromide([OMIm][Br])이며 모폴린계는 N-ethyl-N-methylmorpholinium bromide([EMMor][Br]), N-butyl-N-methylmorpholinium bromide([BMMor][Br]), N-hexyl-N-methylmorpholinium bromide([HMMor][Br]), 그리고 N-octyl-N-methylmorpholinium bromide([OMMor][Br])를 사용하였다. 이들 이온성 액체는 본 연구진이 이전에 보고한 방법에 따라 합성되었다[14,16]. Fig. 1에서는 본 연구에서 사용된 이온성 액체 중 [EMIm][Br]와 [EMMor][Br]의 구조를 보여주고 있다.

2-2. 수상이성분계 추출 및 분석

이온성 액체/염으로 구성된 수상이성분계의 상태도를 얻기 위해 탁도 적정법(tubidity titration method)을 사용하였다. 먼저 바이얼에 일정비율의 염을 용해시킨 수용상을 준비한 후 여기에 이온성 액체를 투입하면서 상 분리여부를 확인하였다. 실험 온도는 항온조를 이용하여 25 ℃를 유지하였으며 압력은 대기압에서 진행하였다. 이온성 액체/염 수용액의 상 분리가 일어나는 지점을 탁점(tubid point)이라 하며 이 때 첨가된 이온성 액체의 총량은 질량을 측정하여 얻을 수 있다. 탁점에서 이온성 액체와 염의 농도는 아래의 식을 이용하여 계산하였다[17].

$$w_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2 + m_3} \quad (1)$$

$$w_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2 + m_3} \quad (2)$$

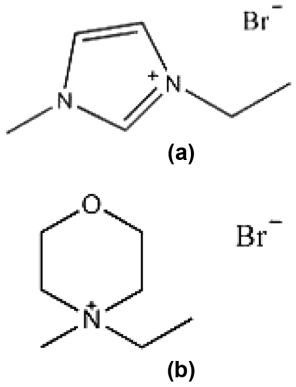

Fig. 1. Chemical structure of imidazolium and morpholinium cation based ionic liquids: (a) 1-ethyl-3-methylimidazolium bromide([EMIm][Br]), (b) N-ethyl-N-methylmorpholinium bromide([EMMor][Br]).

여기에서 w_1과 w_2는 각각 이온성 액체와 염의 질량 분율이며 m_1, m_2, m_3는 첨가된 이온성 액체, 염 그리고 물의 질량을 나타낸다.

수상이성분계를 이용한 수용액에서의 아크릴산의 추출과정은 다음과 같다. 우선 염이 포함된 10 ml의 모사수용액을 준비한 후 여기에 이온성 액체를 첨가한다. 이와 같이 준비된 수상혼합물을 약 30분간 강력히 교반한 후 상분리를 위해 10시간 이상 방치해 둔다.

추출 후 아크릴산 농도는 액체 크로마토그래피(Waters 2487, UV 검출기)에 Supelcogel C-610H 칼럼(300 mm×7.8 mm, Supelco)을 고정상으로, 0.1 wt%의 H_3PO_4 수용액을 이동상으로 하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

상평형도는 수상이성분계 추출 공정의 설계와 향후 아크릴산 분배를 예측하기 위한 모델을 수립하기 위해 필요하다. Fig. 2의 (a)와 (b)에서는 이미다졸계 이온성액체와 염, 모폴린계 이온성 액체와 염에 의해 형성된 바이노달 곡선(binodal curve)을 각각 나타내고 있다. 이들 바이노달 곡선은 이상(two-phase)을 형성하는데 필요한 성분의 농도에 대한 정보를 제공해 준다. 바이노달 곡선에서 보듯이 기존에 알려진 이미다졸계와 마찬가지로 모폴린계 이온성 액체는 인산염과 안정적인 수상이성분계를 형성하고 있음을 알 수 있다. 이는 하부상(bottom phase)에 존재하는 인산염의 염출효과와 모폴린계 이온성 액체가 포함된 수용상에 대한 낮은 용해도로 인해 수상이성분계가 형성되는 것으로 해석할 수 있다. Fig. 2(a)에서 보듯 상분리를 위한 이미다졸계의 성능은 [EMIm][Br]<[BMIm][Br]<[HMIm][Br]의 경향을 보이고 있으나 [OMIm][Br]의 경우 [HMIm][Br]에 비해 낮은 것으로 나타났다. 이는 양이온 사슬길이에 따른 소수성 세기와 정확히 일치하지는 않는다. 따라서 이미다졸 계열은 [HMIm][Br]이 수상이성분계를 형성할 수 있는 최적 물질임을 알 수 있다. 이와 같은 거동은 다른 연구자들이 보고한 결과와도 일치함을 알 수 있다[12]. 모폴린 계열에 대해서도 동일한 경향을 나타내고 있으며 모폴린 계열에서도 [HMMor][Br]이 최적 물질인 것으로 나타났다. Fig. 2의 (a)와 (b)를 비교해 볼 때 모폴린 계열은 기존에 알려진 이미다졸계와 비슷한 바이노달 곡선을 갖는 안정한 수상이성분계를 형성하는 것으로 나타나 이미다졸계 이온성 액체를 대체할 수 있을 것으로 사료된다.

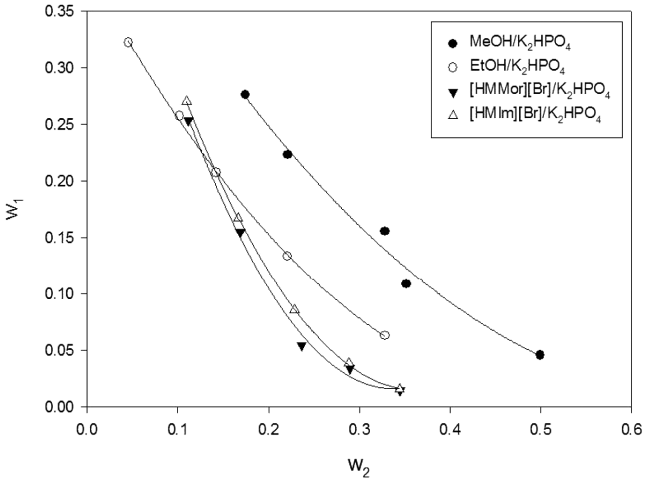

Fig. 3. Binodal curves in aqueous two-phase systems using hydrophilic alcohols/K_2HPO_4 and ionic liquids/K_2HPO_4.

Fig. 3에서는 친수성 알콜계와 인산염, 이온성 액체와 인산염의 바이노달 곡선을 비교하였다. 친수성 알콜과 인산염은 PEG(polyethylene glycol)나 덱스트란과 같은 고분자 물질로 구성되는 수상이성분계의 단점을 보완하고자 제시되었던 수상이성분계이다. 알콜/인산염계에서 상부상의 구성 물질은 알콜과 물이고 하부상은 인산염과 물이다. 이들은 인산염의 염출 효과와 인산염의 알콜에 대한 낮은 용해도로 인해 안정적으로 형성될 수 있는 수상이성분계로 알려져 있다. 본 연구에서 사용된 모폴린계 및 이미다졸계 이온성 액체를 사용한 경우 0.15 wt%이상의 염이 포함된 수상이성분계에 대해서는 알콜계에 비해 적은 양으로 수상이성분계를 형성할 수 있음을 알 수 있다.

Fig. 4에서는 이온성 액체와 인산염으로 구성된 수상이성분계를 이용하여 아크릴산을 추출하기 위해 아크릴산이 포함된 수용상에 대하여 추출과정을 거친 이후 상부층과 하부층의 부피비를 나타내고 있다. 모폴린계 이온성 액체에서 양이온의 사슬길이가 길어질수록, 하부상을 구성하는 염의 농도가 높아질수록 상부층으로 이동하는 물의 부피는 줄어드는 것으로 나타났다. 발효액으로부터 아크릴산의 분리에 있어 발효액 내에 포함된 다량의 물을 제거하는 과정에서 상

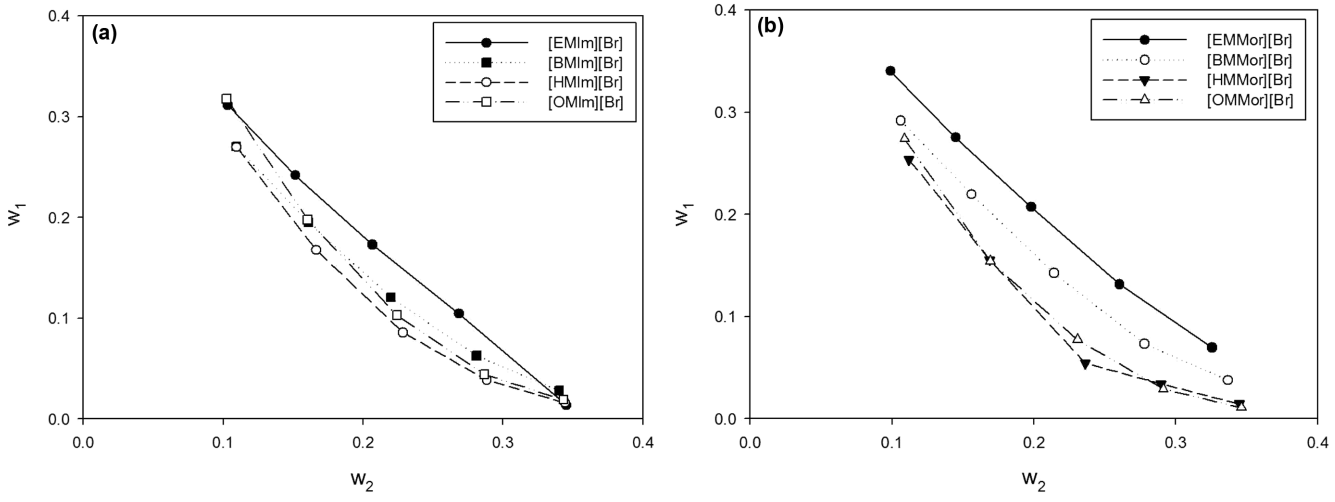

Fig. 2. Binodal curves of IL/salt aqueous two-phase systems: (a) Imidazolium cation based ionic liquids/K_2HPO_4, (b) Morpholinium cation based ionic liquids/K_2HPO_4.

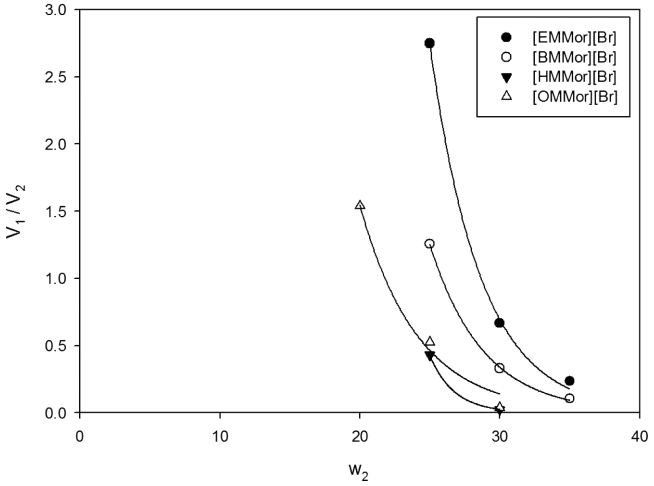

Fig. 4. Effect of alkyl chain length in morpholinum cation based ionic liquids on volume ratios of top and bottom phase after extraction of acrylic acid.

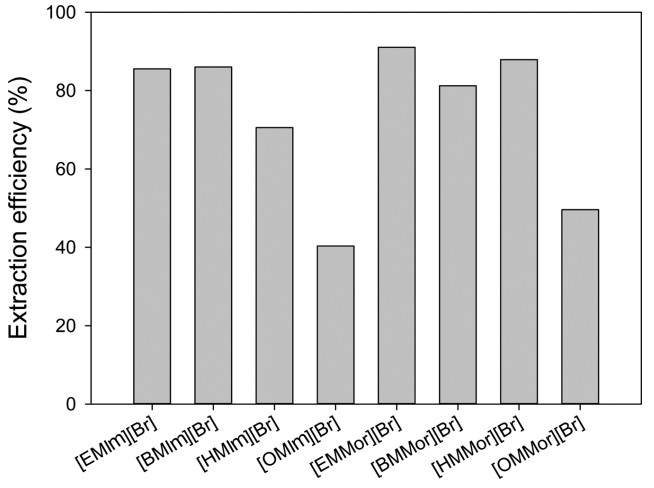

Fig. 5. Extraction efficiencies of acrylic acid in imidazolium and morpholinium cation based ionic liquids/K_2HPO_4 aqueous two phase systems.

당량의 에너지와 비용이 필요하므로 수상이성분계를 적용할 경우 긴 사슬의 양이온을 가진 이온성 액체가 적합함을 알 수 있다.

Fig. 5에서는 이온성 액체를 이용한 수상이성분계에서의 아크릴산 추출 효율을 보여주고 있다. 추출효율은 이미다졸계와 모폴린계 모두 이온성 액체의 사슬 길이가 짧을수록 증가하고 있음을 알 수 있다. 또한 본 연구에서 합성 적용된 모폴린계 이온성 액체는 기존의 이미다졸계에 비해 높은 추출 효율을 보여주고 있다. 이온성 액체에서 양이온 알킬기의 사슬길이가 길어질수록 이온성 액체에서의 자유부피(free volume)가 증가하는 반면 계에서의 표면장력은 감소하는 것으로 알려져 있다. 따라서 아크릴산이 용해될 수 있는 cavity 형성에 따른 에너지가 감소하게 된다. 그러나 알킬 사슬길이가 증가함에 따라 쿨롱 인력이나 극성 인력은 감소하므로 이는 이온성 액체 분자간의 분산력을 증가시키는 결과를 가져오게 된다[13]. 이와 같은 상반된 효과로 인해 이온성 액체 양이온의 알킬 사슬 길이와 아크릴산 추출능 사이의 정확한 상관관계를 얻기는 어렵다.

전술한 바와 같이 아크릴산을 포함한 발효 유기산의 분리에 있어서 문제점은 발효액 내의 수분 제거를 위한 과도한 에너지 소모와 배지 내 무기염류 제거에 따른 추가적인 공정을 요구한다는 것이다. 그러나 본 연구를 통해 개발한 이온성 액체와 염으로 구성된 수상이성분계를 적용할 경우 위와 같은 문제점을 해결하면서 고효율로 아크릴산을 분리할 수 있음을 알 수 있었다. 또한 기존에 보고된 친수성 알콜과 염에 의한 수상이성분계에 비해서도 적은양의 구성 물질을 통해 수상이성분계를 형성할 수 있음을 알 수 있다. 특히 본 연구에서 적용된 모폴린계 이온성 액체는 이미다졸계 이온성 액체에 비해 낮은 비용을 가질 뿐 아니라 거의 유사한 수준의 이성분계 형성 능력 및 아크릴산에 대한 추출능을 가지는 것으로 나타났다. 단, 이온성 액체가 추출 대상물질의 특성에 따른 선택적인 합성이 가능하므로 향후 다양한 음이온과의 조합을 통해 보다 효과적인 모폴린계 이온성 액체의 개발이 진행되어야 할 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 양이온을 구성하는 다양한 길이의 알킬 사슬을 가진 모폴린계 이온성 액체를 합성하여 기존의 이미다졸계 이온성 액체와 인산염으로 구성된 수상이성분계와 더불어 친수성 알콜과 인산염으로 이루어진 수상이성분계와의 이성분계 형성 특성을 비교하였다. 그 결과 모폴린계 역시 이미다졸계 이온성 액체와 유사한 수상이성분계 형성능력과 아크릴산 추출효율을 나타냄을 알 수 있었다. 이온성 액체와 인산염 간의 수상이성분계 형성은 염에 의한 염출효과와 이온성 액체 내의 양이온 사슬길이에 따른 자유부피와 표면장력 변화의 복합적 작용에 의해 이루지는 것으로 해석할 수 있다. 이온성 액체에서 사슬 길이의 증가는 상부상으로의 물의 동반 추출을 억제할 수 있으나 아크릴산의 추출효율이 감소하므로 이미다졸계와 모폴린계 모두 탄소수가 6인 알킬기를 가질 때 최적 추출제임을 알 수 있었다.

감 사

이 논문은 2013년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업의 지원을 받아 수행된 것입니다(2013R1A1A2058483).

References

1. Kyuchoukov, G. and Yankov, D., "Lactic Acid Extraction by Means of Long Chain Tertiary Amines: A Comparative Theoretical and Experimental Study," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51**, 9117-9122(2010).
2. Hong, Y. K. and Hong, W. H., "Influence of Chain Length of Tertiary Amines on Extractability and Chemical Interactionss in Reactive Extraction of Succinic Acid," *Korean J . Chem. Eng.*, **21**, 488-493(2004).
3. Hong, Y. K. and Hong, W. H., "Removal of Acetic Acid from Auqeous Solutions Containing Succinic Acid and Acetic Acid by Tri-n-octylamine," *Sep. Purif. Technol.*, **42**, 151-157(2005).
4. Keshav, A., Wasewar, K. L. and Chand, S., "Extraction of Acrylic, Propionic, and Butyric Acid Using Aliquat 336 in Oleyl Alcohols: Equilibria and Effect of Temperature," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**, 888-893(2009).
5. Martyn, J. E. and Seddon, K. R., "Ionic Liquids. Green Solvents

for the Future," *Pure Appl. Chem.*, **72**, 1391-1398(2000).
6. Blanchard, L. A., Hancu, D., Beckman, E. J. and Brennecke, J. F., "Green Processing Using Ionic Liquid and CO_2," *Nature*, **399**, 28-29(1999).
7. Kaur, G., Srivastava, A. K. and Chand, S., "Advanced in Biotechnological Production of 1,3-Propanediol," *Biochem. Eng. J.*, **64**, 106-118(2012).
8. Li, Z., Jiang, B., Zhang, D. and Xiu, Z., "Aqueous Two-Phase Extraction of 1,3-Propanediol from Glycerol-Based Fermentation Broths," *Sep. Purif. Technol*., **66**, 472-478(2009).
9. Mourao, T., Claudio, A. F. M., Boal-Palheiros, I., Freire, M. G. and Coutinho, J. A. P., "Evaluation of the Impact of Phosphate Salts on the Formation of Ionic-liquid Based Aqueous Biphasic Systems," *J. Chem. Thermodynamics*, **54**, 398-405(2012).
10. Li, Z., Teng, H. and Xiu, Z., "Aqueous Two-Phase Extraction of 2,3-Butanediol from Fermentation Broths Using an Ethanol/Ammonium Sulfate System," *Process Biochem*., **45**, 731-737(2010).
11. Jiang, B., Li, Z.-G., Dai, J-Y., Zhang, D-J. and Xiu, Z.-L., "Aqueous Two-Phase Extraction of 2,3-Butanediol from Fermentation Broths Using Ethanol/Phosphate System," *Process Biochem.*, **44**, 112-117(2009).
12. Pei, Y., Wang, J., Wu, K., Xuan, X. and Lu, X., "Ionic Liquid-Based Aqueous Two-Phase Extraction of Selected Proteins," *Sep. Purif. Technol.*, **64**, 288-295(2009).
13. Claudio, A. F. M., Freire, M. G., Freire, C. S. R., Silvestre, A. J. D. and Coutinho, J. A. P., "Extraction of Vanillin Using Ionic-Liquid-Based Aqueous Two-Phase Systems," *Sep. Purif. Technol.*, **75**, 39-47(2010).
14. Kim, H.-T., Hong, Y. K., Kang, J. W., Lee, Y.-W. and Kim, K.-S., "Thermal and Electrochemical Stability of Morpholinium Ionic Liquids," *Korean Chem. Eng. Res.*, **50**, 702-707(2012).
15. Khara, D. C., Kumar, J. P., Mondal, N. and Samanta, A., "Effect of the Alkyl Chain Length on the Rotational Dynamics of Nonpolar and Dipolar Solutes in a Series of N-Alkyl-N-Methylmorpholinium Ionic Liquids," *J. Phys. Chem. B.*, **117**, 5156-5164(2013).
16. Kim, K.-S., Choi, S., Demberelnyamba, D., Lee, H., Oh, J., Lee, B. B. and Mun, S. J., "Ionic Liquids Based on N-Alkyl-N-Methylmorpholinium Salts as Potential Electrolytes," *Chem. Commun*., 828-829(2004).
17. Hong, Y. K., "Effect of Alcohols and Carboxylic Acids on Extraction Characteristics for 1,3-Propanediol by Aqueous Two Phases Systems," *Korean Chem. Eng. Res.*, **51**, 575-579(2013).