

IS cycle에서의 [DMIm]MeSO₄를 이용한 SO₂/O₂ 분리

이기용^{*,**}, 송광호^{*}, 유계상^{**}, 김홍곤^{**}, 정광덕^{**}, 김창수^{**†}

*고려대학교, **한국과학기술연구원

SO₂/O₂ Separation with [DMIm]MeSO₄ in IS Cycle

Ki Yong Lee^{*,**}, Kwang Ho Song^{*}, Kye Sang Yoo^{**}, Honggon Kim^{**}, Kwang-Deog Jeong^{**},
Chang Soo Kim^{**†}

**Grad. School of Korea Univ.,*

Anam-dong Seongbuk-Gu Seoul 136-701, Korea

***Korea Institute of Science and Technology,*

39-1 Hawolgok-dong Seongbuk-gu Seoul 136-791, Korea

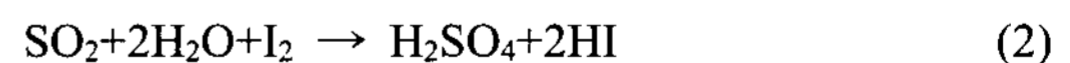
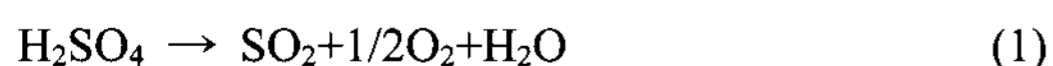
ABSTRACT

The feasibility of ionic liquid as a novel absorbent of SO₂ for the separation of SO₂ from SO₂/O₂ mixture in the thermochemical IS(Iodine-Sulfur) cycle was investigated. 1,3-dimethylimidazolium methylsulfate ([DMIm]MeSO₄) had shown twenty five times higher solubility of SO₂ than that of O₂. The dependence of SO₂ solubility by [DMIm]MeSO₄ on temperature and SO₂ partial pressure was examined, which confirmed the possibility of temperature and pressure swing for the separation process. Through cyclic absorption and desorption with temperature swing the stability of [DMIm]MeSO₄ in the separation process was also demonstrated. As a result of the experiments carried out, SO₂ separation from SO₂/O₂ mixture with ionic liquid([DMIm]MeSO₄) can be applied to the thermochemical IS cycle.

KEY WORDS : IS-Cycle(IS-사이클), solubility(용해도), ionic Liquid(이온성 액체), SO₂(이산화황), O₂(산소), separation(분리)

1. 서 론

IS-열화학 사이클은 물을 분해하여 수소를 생산하는 공정으로 다음과 같은 3가지 화학반응으로 구성된다^{1,2)}.



이때 황산이 분해되어 생성된 SO₂와 O₂를 분리하는 공정은 반응 (2)(Bunsen 반응)의 효율을 높이기 위한 방법으로 검토되고 있다. 또한 IS-Cycle 외의 Mark-13 Cycle이나 Westinghouse Cycle과 같은 열화학사이클에서 SO₂/O₂ 분리가 중요한 연구 주제로 다뤄지고 있다³⁻⁵⁾.

[†]Corresponding author : mizzou333@kist.re.kr

SO₂와 O₂를 분리하는 방법으로는 흡수제를 이용한 SO₂의 선택적 흡탈기에 의한 방법과 막을 이용한 선택적 투과에 의한 방법이 연구되고 있으며, 그 중 흡수제를 이용한 선택적 흡수 및 탈기에 의한 공정은 대용량 설계에 유리하고 다양한 흡수제의 선택이 가능한 장점을 가지고 있다.

선택적 흡수의 경우 흡수제의 성능이 분리공정의 효율을 결정짓는 가장 중요한 요인이다. IS 싸이클 상에서의 흡수제는 높은 SO₂ 용해도 그리고 낮은 O₂ 용해도와 더불어 SO₂ 혹은 O₂와 반응하지 않아야 하는 조건이 요구된다. 이러한 조건을 만족시키는 새로운 흡수제로 낮은 온도에서 액체상으로 존재하는 염으로 증기압이 거의 없는 특징과 더불어 열적, 화학적으로 안정한 특징을 가지고 있으며 넓은 온도범위에서 액체로 존재하는 장점을 가지고 있는 이온성 액체를 들 수 있다. 이러한 이온성 액체만의 독특한 특성으로 인하여 이온성 액체는 촉매, 용매, 전해질 등의 여러 분야에서 주목 받고 있으며⁶⁾, 이러한 특징들은 IS싸이클 상의 SO₂/O₂분리를 위한 새로운 흡수제의 가능성을 보여준다. 현재까지 이온성 액체를 이용하여 SO₂/O₂ 분리를 실증한 예는 없지만 이온성 액체를 이용한 CO₂의 흡수 분리에 관한 연구가 활발히 진행되고 있고⁷⁻¹¹⁾, 배기가스에서의 SO₂ 제거 기술에서도 이온성 액체를 이용하는 연구가 진행되고 있다¹²⁻¹⁷⁾.

이온성 액체를 SO₂의 흡수제로 사용하는 연구로 Wu 등은 1,1,3,3-tetramethylguanidine lactate를 사용하여 40°C, 1.2 bar에서 화학흡수와 물리흡수를 통하여 SO₂의 용해도가 1.7(SO₂:IL mole ratio)에 달하였다고 보고하였고¹²⁾, Huang 등은 몇 가지 이온성 액체가 SO₂의 물리적 흡수를 통하여 20°C의 온도에서 1.2~1.6 SO₂ gmol/ ILs gmol의 용해도를 가지는 것을 측정하였고 가역적으로 SO₂의 흡수 및 탈기가 가능함을 확인하였다¹³⁾. 이외에도 Anderson 등은 1-*n*-hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide를 사용하여 25°C, 포화증기압 부근의 3.44 atm 근처에서 흡수된 SO₂의 몰분율이 약 0.9임을 측정하였다¹⁴⁾. Yuan 등은 tri-(2-hydroxyethyl) ammonium lactate를 사용하

여 SO₂의 용해도를 0.4957 mole fraction, (298.2K, 101.3 kPa)이라고 확인하였으며¹⁵⁾, Kim 등은 imidazole 계의 이온성 액체인 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate를 SO₂ 흡수제로 사용하여 30°C, 1 bar에서 약 1.6 (SO₂ : IL mole ratio)의 용해도를 측정하였고 연속적인 SO₂ 흡수 및 탈기가 가능하다는 것을 보고한 바 있다¹⁶⁾.

반면 일반적으로 이온성 액체는 O₂나 He 같은 비활성 가스에 대하여는 매우 낮은 용해도를 가지는 것으로 확인되었다. Husson-Borg 등은 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate의 O₂ 포화 흡수량이 0.63×10⁻³ mole fraction(51.04°C, 20.50 kPa) 라고 보고하였으며¹⁷⁾, 또한 Anthony 등은 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate의 O₂ 용해도를 약 0.01 mol%(25°C, 1bar)라고 보고한 바가 있다¹⁸⁾.

이에 본 연구에서는 1,3-dimethylimidazolium methylsulfate ([DMIm]MeSO₄)를 이용하여 SO₂와 O₂ 각각에 대한 용해도를 측정하고 온도와 분압에 따른 SO₂ 용해도의 변화를 확인함으로써 이온성 액체를 이용한 SO₂/O₂ 분리공정에 대한 가능성에 대하여 알아보았다.

실험은 [DMIm]MeSO₄의 온도 및 분압에 따른 SO₂와 O₂의 용해도를 측정하였고 고온에서의 SO₂와 O₂에 대한 [DMIm]MeSO₄의 반응여부를 관찰하였다.

2. 실험

2.1 [DMIm]MeSO₄ 합성 및 물성

Table 1 Physical property of [DMIm]MeSO₄

Molecular weight	208.24
Density	1327.25 kg/m ³ at 25°C ¹⁹⁾
Viscosity	0.07291 Pa·s at 25°C ¹⁹⁾
Decomposition point	320°C
Melting Point	16.58°C ²⁰⁾

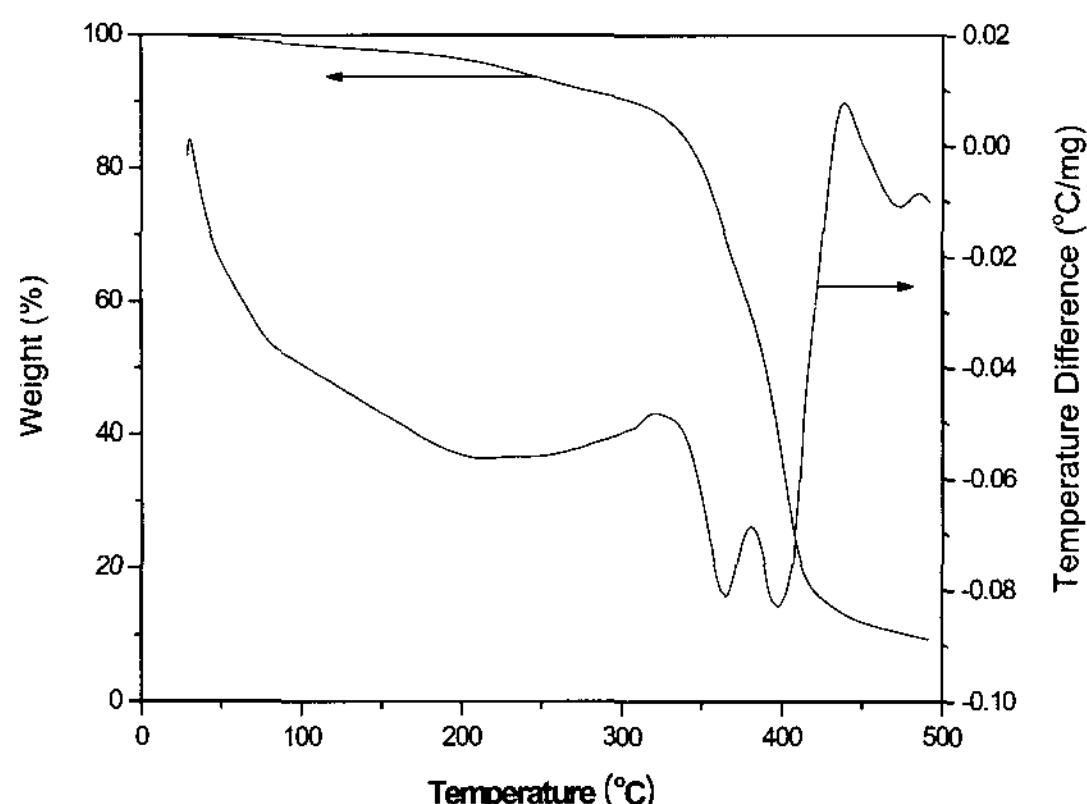


Fig. 1 TGA/DTA analysis of [DMIm]MeSO₄

본 실험에 사용한 1,3-dimethylimidazolium methylsulfate ([DMIm]MeSO₄)는 다음과 같은 방법으로 합성하였다. 1-methylimidazol(64 g)과 dimethylsulfate(41 g)을 70°C에서 6시간 동안 반응시키면 1,3-dimethylimidazolium methylsulfate를 얻을 수 있다²¹⁾.

Table 1은 [DMIm]MeSO₄의 일반적인 물리적 특성에 대하여 나타내었다. [DMIm]MeSO₄는 상온에서 옅은 노란색을 띠는 액체로 존재하며 상온에서의 점도는 72.91 cP이다. 또한 TGA/DTA를 측정된 결과 Fig. 1과 같이 300°C 이상의 온도에서 [DMIm]MeSO₄가 분해되는 것을 확인하였다.

2.2 실험 장치 및 실험 방법

실험 장치는 이온성 액체를 넣을 수 있는 외경 10 mm, 길이 290 mm의 유리로 된 흡수탑과 흡수탑에 SO₂를 공급하는 MFC(Mass flow controller) 그리고 흡수탑 온도를 조절할 수 있는 관형 히터를 사용하여 제작하였다(Fig. 2 참조). 흡수량 측정은 저울(Ohaus explore-4200)을 이용하여 이온성 액체의 무게를 실시간으로 측정하고 증가된 무게변화의 양으로부터 흡수된 SO₂의 양을 계산하였다. 이온성 액체를 넣지 않고 가스만을 흘려준 blank test결과 가스 유량에 따른 무게의 변화는 확인되지 않았다.

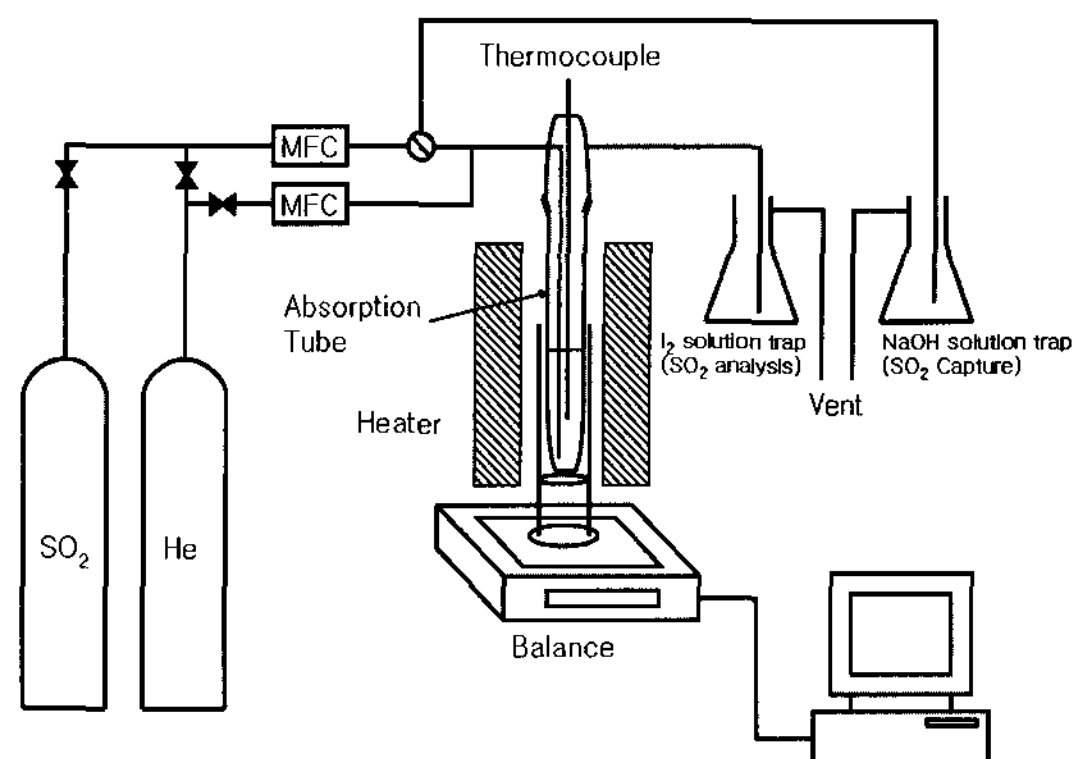


Fig. 2 Schematic of SO₂ absorption system

2.3 SO₂ 및 O₂ 용해도 측정

이온성 액체의 SO₂와 O₂의 온도와 분압에 따른 흡수량을 측정하는 실험은 약 3.5 g의 이온성 액체를 흡수튜브 안에 넣고 O₂와 SO₂를 각각 20 cc/min 으로 흘려준 후 상온에서부터 200°C까지 온도를 변화시키며 이온성 액체의 O₂와 SO₂에 대한 흡수량을 측정하였다. 이때 비활성 기체인 He를 사용하여 SO₂의 분압을 조절하였다. 이후 온도를 130°C로 높여준 후 He를 10 cc/min으로 흘려주며 탈기를 확인하였다.

이 때 흡수된 SO₂가 평형에 도달하게 하기 위하여 온도를 변화시킨 후 한 시간 동안 그 온도를 유지시켜 더 이상의 무게 변화가 나타나지 않는 평형에 이르게 하였고 이때의 흡수량을 그 온도에서의 용해도라고 정하였다. 이후 SO₂의 분압을 바꿔가며 온도와 분압에 따른 SO₂의 이온성 액체에 대한 용해도를 측정하는 실험을 수행하였다.

2.4 고온 안정성 및 반응성 확인

흡탈기에 따른 이온성 액체의 안정성을 확인할 수 있도록 이온성 액체와 SO₂/O₂ 반응성 실험을 수행하였다. 먼저 고온에서의 이온성 액체에 SO₂와 O₂의 반응성을 확인하기 위해 이온성 액체를 흡수튜브 안에 넣고 SO₂를 50°C에서 20 cc/min으로 흘려준 후 SO₂의 유량을 유지한 채 흡수탑의 온도를 150°C로 높여주었고 이후 온도를 고

정하고 O₂를 20 cc/min으로 흘려준 후 다시 온도를 50°C로 낮추고 SO₂를 흘려주며 초기 SO₂ 용해도와와의 차이를 관찰하였다.

3. 결과 및 토의

3.1 SO₂ 및 O₂ 용해도 측정

[DMIm]MeSO₄를 이용하여 SO₂ 흡수 및 탈기를 진행하였고 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 실험 결과 SO₂를 흘려주기 시작한 이후 30분까지는 흡수량이 계속 증가하다 이후 더 이상 무게가 증가하지 않는 것을 확인할 수 있고 이때의 흡수량을 [DMIm]MeSO₄의 SO₂ 용해도로 측정하였다. 이때 Fig. 3에서와 같이 흡수가 모두 이루어진 뒤에도 흡수량이 조금씩 변하는 것을 확인할 수 있는데 이는 SO₂ 흡수 시 나타나는 발열로 인하여 액상의 온도가 처음 고정한 값과 약 2~3°C정도 차이가 발생하며 이에 따른 용해도 차이가 나타난 것으로 판단된다. 실험 결과 [DMIm]MeSO₄는 40°C, SO₂ partial pressure 0.67 atm에서 약 0.8 SO₂ gmol/IL gmol의 용해도를 가지는 것으로 측정되었다.

한편 탈기의 경우 빠른 속도로 SO₂의 양이 감소하여 탈기를 시작한 후 약 20분 후면 90% 이상의 SO₂가 빠져나가는 것을 확인하였다. 또한 탈기 후의 이온성 액체의 무게가 흡수 전의 순수한 이온

성 액체만의 무게와 일치하는 것을 확인하였다.

이후 온도와 압력의 조건을 바꿔가며 SO₂의 이온성 액체에 대한 온도 및 분압별 용해도를 측정하여 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 이온성 액체가 SO₂를 흡수하는 양은 온도가 올라감에 따라 감소하고 분압이 높아질수록 증가하였다. 특히 50°C 이하의 낮은 온도범위에서는 온도에 따라 SO₂의 용해도가 크게 변화였으며, 반면 150°C 이상의 온도에서는 이온성 액체가 SO₂를 거의 흡수하지 못하였다. 또한 상온, 상압 하에서 [DMIm]MeSO₄에 순수한 SO₂를 흡수시키는 경우 SO₂의 최대 흡수량은 2.25 SO₂ gmol/ IL gmol로 기 발표된 흡수량을 능가함을 알 수 있다^{12,13}.

또한 [DMIm]MeSO₄에 대한 O₂의 용해도를 측정하여 Fig. 5에 나타내었다. 측정 결과 [DMIm]MeSO₄는 O₂ partial pressure 1 atm, 20°C에서 약 0.05~0.09 O₂ gmol/ IL gmol의 용해도를 가지는 것으로 확인되었다. 이는 같은 온도와 같은 분압에서의 SO₂의 용해도와 비교해 볼 때 약 1/25에 불과한 용해도를 보이고 있다. 이로 미루어 볼 때 [DMIm]MeSO₄를 사용하여 SO₂/O₂ 혼합물로부터 SO₂만을 선택적으로 흡수하여 SO₂와 O₂의 분리가 가능함이 예상된다.

이와 같은 결과로부터 낮은 온도, 높은 압력에서 SO₂를 흡수한 후 높은 온도, 낮은 압력에서

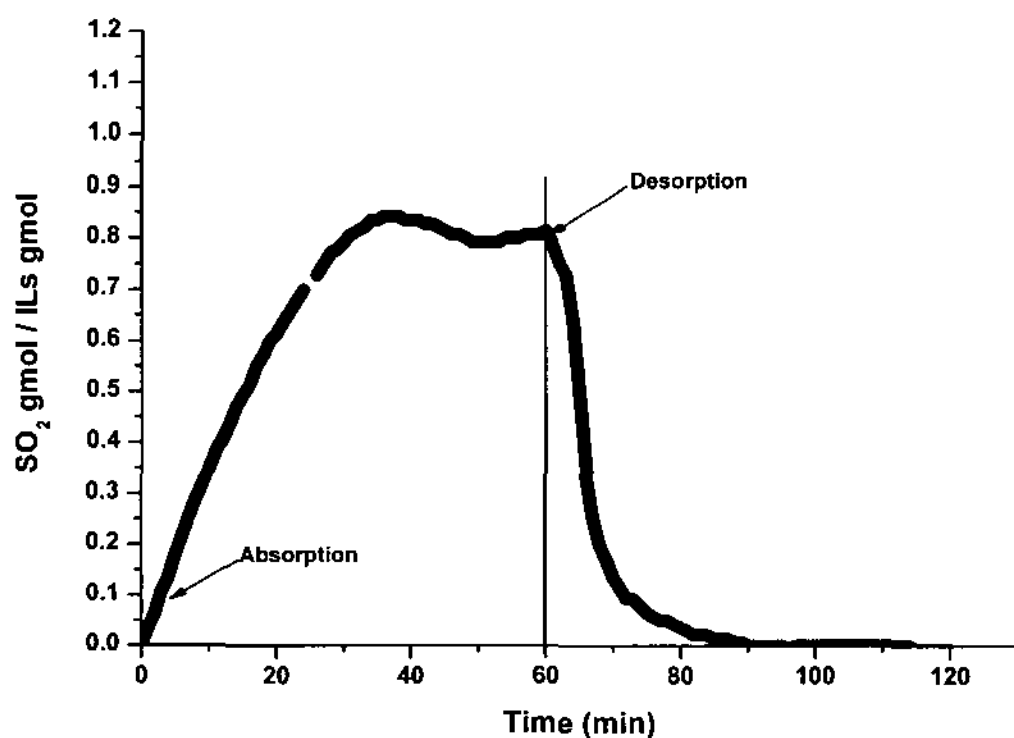


Fig. 3 SO₂ absorption in [DMIm]MeSO₄ at 40°C, 0.67 atm (SO₂, partial pressure: inert gas is He) and desorption under He (1 atm) condition at 130°C

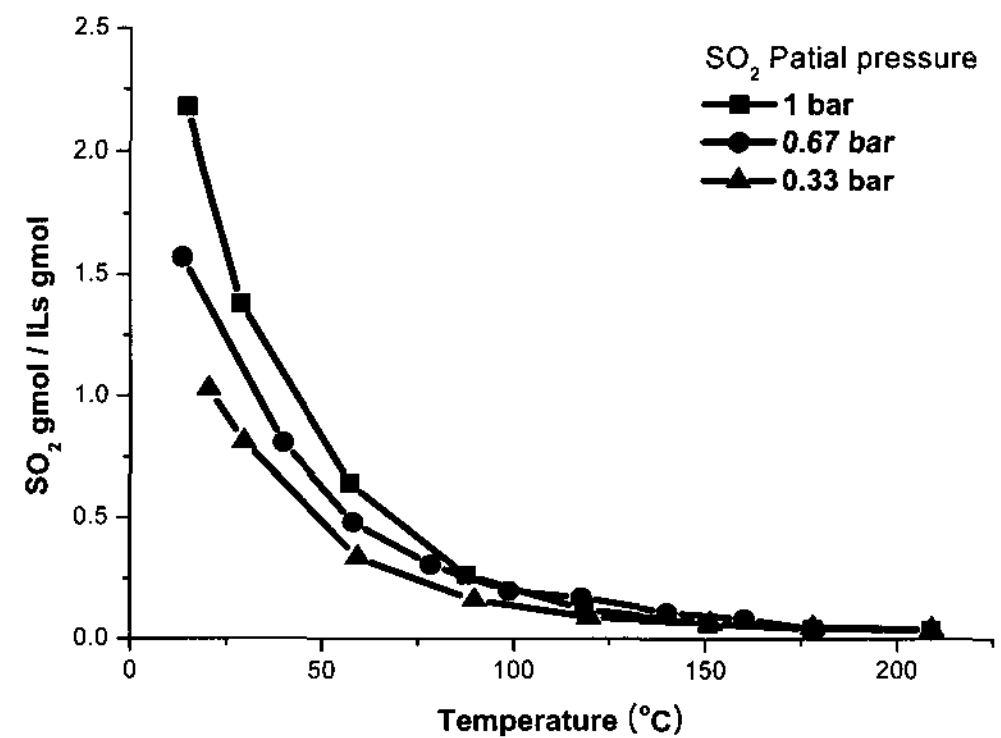


Fig. 4 SO₂ solubility in [DMIm]MeSO₄ at 25°C-200°C, 0.33 atm~1 atm SO₂ partial pressure

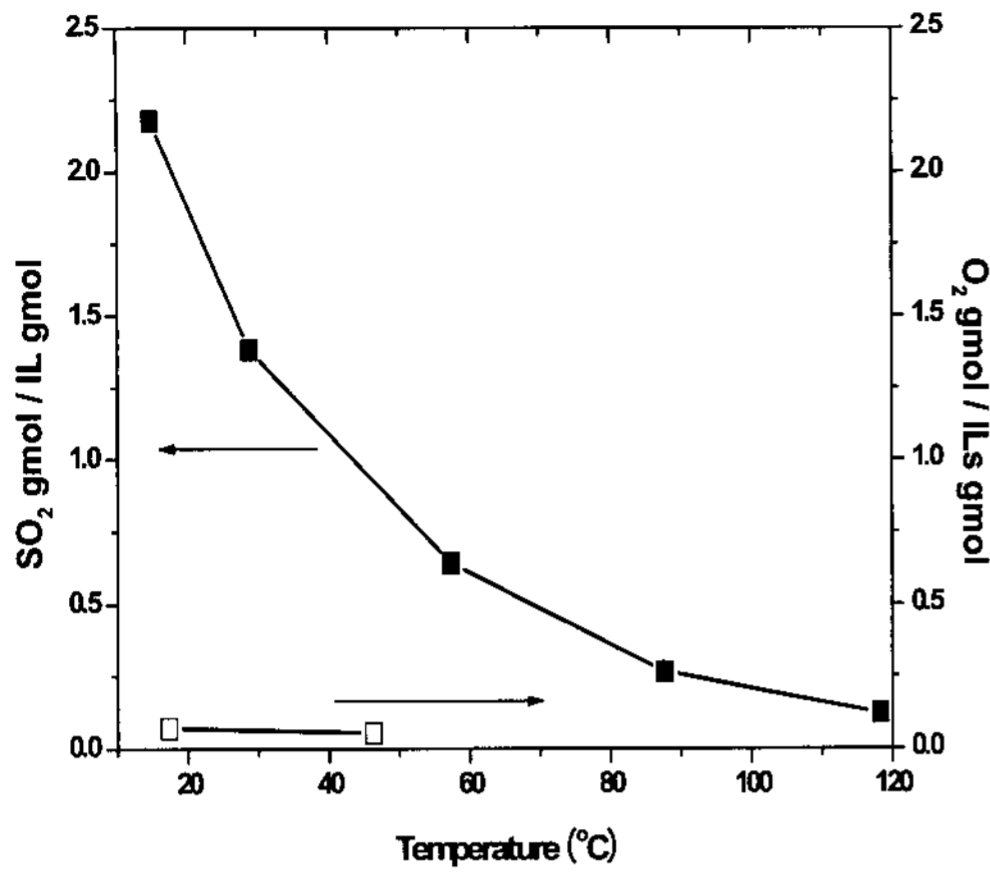


Fig. 5 SO₂ solubility in [DMIm]MeSO₄ at 1 atm SO₂ partial pressure: -■-, O₂ solubility in [DMIm]MeSO₄ at 1 atm O₂ partial pressure: -□-

SO₂를 탈기하여 SO₂를 재생하는 TPSA (Temperature & Pressure Swing Absorption)공정의 구성이 제안가능하다.

3.2 열 및 화학적 안정성 test

SO₂ 흡탈기 공정에서 이온성 액체의 연속적 순환 사용을 위해서는 이온성 액체가 SO₂나 O₂와 반응하여 재사용 시 흡수능력의 감소를 가져오지 않아야 한다. 이를 확인하기 위하여 고온에서 SO₂ 및 O₂를 흘려주어 그 반응성을 확인하였으며, 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 초기 상온에서 SO₂를 흘려주었던 값과 고온(150 °C)에서의 반응성을 확인하기 위하여 SO₂와 O₂를 흘려준 이후 측정된 SO₂ 흡수량이 거의 차이가 없는 것을 확인하였다. 이로써 [DMIm]MeSO₄는 고온에서 SO₂ 및 O₂와의 반응으로 인한 SO₂ 흡수능력 감소가 일어나지 않았다는 것을 확인하였다.

SO₂/O₂의 분리공정의 흡수제로써 이온성 액체 [DMIm]MeSO₄는 열 및 화학적으로 안정하여 연속공정의 이용에 적합함을 알 수 있다.

4. 결 론

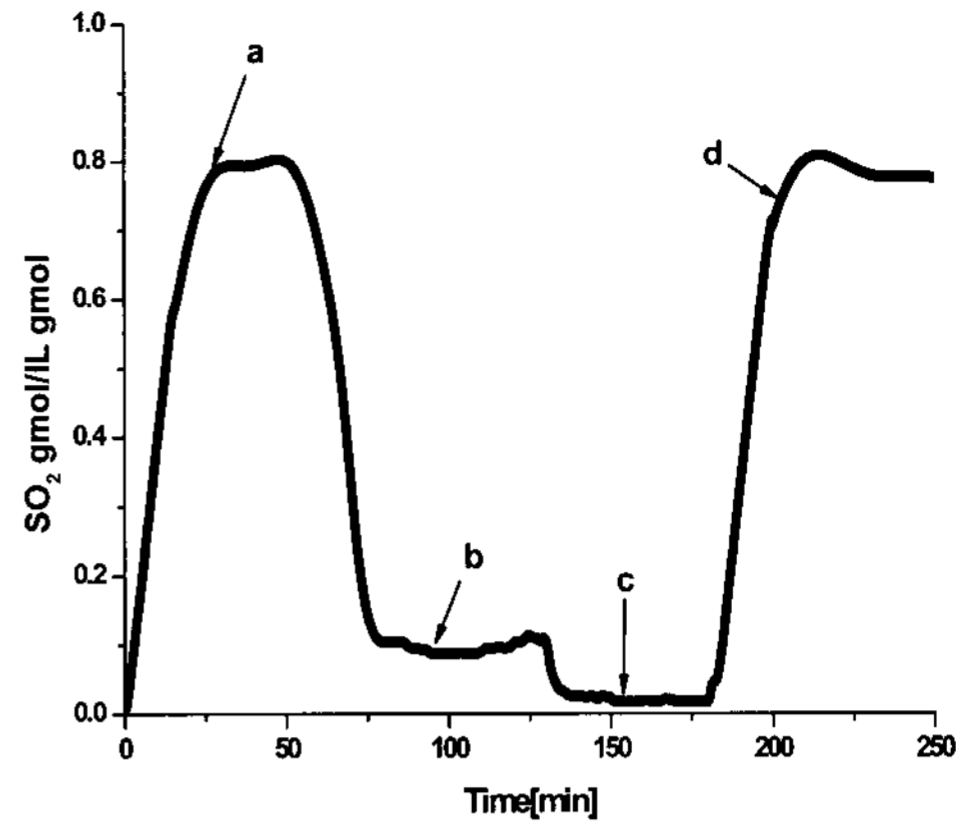


Fig. 6 Reactivity test of [DMIm]MeSO₄with SO₂ and O₂ (absorption of SO₂ at 50°C: a, absorption of SO₂ at 150°C: b, absorption of O₂ at 150°C: c, absorption of SO₂ at 50°C: d)

수소 생산을 위한 IS-열화학 공정의 SO₂/O₂ 분리를 위해 1,3-dimethylimidazolium methylsulfate ([DMIm]MeSO₄)의 SO₂와 O₂ 각각에 대한 흡수량을 측정하고 고온에서의 안정성을 확인하였다.

온도와 분압에 따른 [DMIm]MeSO₄에 대한 SO₂의 용해도는 상온에서 SO₂의 분압이 1 atm일 때 2.25 SO₂ gmol/ IL gmol 으로 측정되었으며, 같은 조건에서의 O₂ 흡수량은 SO₂의 흡수량에 비하여 1/25에 불과한 0.09 O₂ gmol/ IL gmol를 가지는 것으로 확인되었다. 그리고 고온에서의 SO₂와 O₂의 연속적 흡탈기 결과 흡탈기 후에도 이온성 액체의 SO₂ 흡수량이 감소되지 않음을 확인하였다. 이 같은 결과로부터 [DMIm]MeSO₄의 선택적 SO₂ 흡수를 이용한 SO₂/O₂ 분리공정의 가능성이 확인되었고, 이를 바탕으로 IS cycle의 한 공정으로 이온성 액체를 이용한 새로운 SO₂/O₂ 분리장치 설계가 가능할 것이다.

후 기

본 연구는 과학기술부 주관 Nuclear Hydrogen Development and Demonstration (NHDD) 프로젝트에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- 1) J. H. Norman, K. J. Myseks, R. Sharp, D. Williamson, "Studies of the Sulfur-Iodine Thermochemical Water-Splitting Cycle", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 7, No. 7, 1982, pp. 545-556.
- 2) 이동희, 이광진, 강영한, 김영호, 박주식, 황갑진, 배기광, "Iodine-Sulfur 수소 제조 공정에서 H₂SO₄-HI-H₂O-I₂ 계의 고온 상분리", 한국수소 및 신에너지학회논문집, Vol. 17, No. 4, 2006, pp. 395-402.
- 3) G. E. Beghi, "Present state and Future Prospects of Thermochemical Hydrogen Production", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 4, 1979, pp. 499-512.
- 4) R. Carty, K. Cox, J. Funk, M. Soliman, W. Conger, L. Brecher, S. Spewock. "Process sensitivity Studies of the Westinghouse Sulfur Cycle for Hydrogen Generation", *Int. J. of Hydrogen Energy*, Vol. 2, 1977, pp. 17-22.
- 5) W.D.B. von Wolfersdorff, J. Bremen and H. Hartmann. "The separation of sulfur dioxide and oxygen by absorption," *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 8, No. 2, 1983, pp. 97-107.
- 6) Roger S., "Catalytic reaction in ionic liquids," *Chem. Commun.*, 2001, pp. 2399-2407.
- 7) S. Zhang, Y. Chen, F. Li, X. Lu, W. Dai, R. Mori. "Fixation and conversion of CO₂ using Ionic Liquids," *Cat. Today*, Vol. 115, 2006, pp. 61-69.
- 8) E. D. Bates, R. D. Mayton, L. Ntai, J. H. Davis, Jr. "CO₂ capture by a task-specific ionic liquid," *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 124, No. 6, 2002, pp. 926-927.
- 9) D. Chinn, D. Q. Vu, M. S. Driver, L. C. Boudreau "CO₂ removal from gas using ionic liquid absorbents," US patent, 0,251,558, 2006.
- 10) J. Kumelan, A. P. Kamps, D. Tuma, D. Maurer "Solubility of CO₂ in Ionic liquids [bmim][CH₃SO₄] and [bmim][PF₆]," *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 51, 2006, pp. 1802-1807.
- 11) M. B. Shiflett, A. Yokozeki "Solubility of CO₂ in room temperature Ionic liquid [hmim][TF₂N]," *J. Phys. Chem. B*, Vol. 111, 2007, pp. 2070-2074.
- 12) W. Wu, B. Han, H. Gao, Z. Liu, T. Jiang, J. Huang, "Desulfurization of Flue Gas: SO₂ Absorption by an Ionic Liquid," *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 43, 2004, pp. 2415-2417.
- 13) J. Huang, A. Riisger, P. Wasserschied, R. Fehrmann, "Reversible physical absorption of SO₂ by Ionic liquids," *Chem. Commun.*, 2006, pp. 4027-4029.
- 14) J. L. Anderson, J. K. Dixon, E. J. Maggin, J. F. Brenneke. "Measurement of SO₂ solubility in ionic liquids," *J. Phys. Chem. B*, Vol. 110, No. 31, 2006, pp. 15059-15062.
- 15) X. L. Yuan, S. J. Zhang, X. M. Lu. "Hydroxyl ammonium Ionic Liquids: Synthesis, Properties, and Solubility of SO₂," *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 52, 2007, pp. 596-599.
- 16) C. S. Kim, "Novel Separation Process of SO₂ and O₂ with Ionic Liquids in Sulfur-Iodine Thermochemical Water Splitting Cycle" 2007 AIChE national spring meeting in Houston, 2007.
- 17) P. Husson-Borg, V. Majer, M. F. Costa Gomes. "Solubilities of oxygen and carbon dioxide in butyl methyl imidazolium tetrafluoroborate as a function of temperature and at pressures close to atmospheric pressure," *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 48, 2003, pp. 480-485.
- 18) J. L. Anthony, J. K. Anderson, E. J. Maginn, J. F. Brennecke, "Anion effects on gas solubility in Ionic Liquids," *J. Phys. Chem. B*, Vol. 109, 1983, pp. 6366-6374.

- 19) A. B. Pereiro Santamarta, F. A. Tojo, A. Rodriguez, J. Tojo, "Temperature Dependence of Physical Properties of Ionic Liquid 1,3-Dimethylimidazolium Methyl Sulfate" *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 51, 2006, pp. 952-954.
- 20) U. Domanska, P. Morawski, "Influence of high pressure on solubility of ionic liquids: experimental data and correlation", *Green Chem.* Vol. 9, 2007, pp. 361-368.
- 21) C. Sanfilippo, N. D'Antona, D. Nicolosi "Chloroperoxidase from *Caldariomyces fumago* is active in the presence of an ionic liquid as co-solvent" *Biotechnology Letters*, Vol. 26, 2004, pp. 1815-1819.