

물분해 수소제조를 위한 SI cycle에서의 EMIm[EtSO₄]를 이용한 SO₂/O₂ 분리공정

이기용*, 김홍곤*, 정광덕*, 김창수*[†]

*한국과학기술연구원 청정에너지센터

SO₂/O₂ Separation Process with EMIm[EtSO₄] in SI Cycle for the Hydrogen Production by Water Splitting

KIYONG LEE*, HONGGON KIM*, KWANGDEOG JUNG*, CHANGSOO KIM*[†]

*Clean Energy Center, Korea Institute of Science and Technology, 39-1 Hawolgok-dong
Seongbuk-gu, Seoul, 136-791, Korea

ABSTRACT

SO₂ has been absorbed and separated selectively by an ionic liquid from SO₂/O₂ mixture decomposed from sulfuric acid during the thermochemical SI cycle for the water splitting. In order to design and operate high pressure SO₂/O₂ separation system, the solubility of SO₂ in [EMIm]EtSO₄ (1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate) has been measured by Magnetic Suspension Balance at high pressure and temperature. Based on the measured solubility, a pressurized separation system was set up and operated. 194 L/h of SO₂(SO₂:O₂=0.65:1) has been separated with 99.85% of O₂ at the vent of absorption tower, which is 22.7% of the theoretically ideal capacity of the system. This discrepancy results from the reduced contact between the gaseous SO₂ and the ionic liquid. Increased SO₂ supply, scale-up of the absorption column, and a faster ionic liquid circulation speed were suggested to improve the separation capacity.

KEY WORDS : SO₂/O₂ separation(SO₂/O₂ 분리), [EMIm]EtSO₄(에틸메틸이미다졸륨에틸설페이트), Magnetic suspension balance(자기부상저울), Pressure/temperature swing absorption(압력/ 온도 왕복 변화 흡수), SI cycle(황-요오드 사이클)

1. 서 론

SI-cycle의 황산분해공정에서 배출되는 SO₂와 O₂ 중 SO₂는 후속 공정인 분젠 반응의 원료로 사용되기 때문에 SO₂를 효과적으로 분리, 재활용하는

기술은 SI-cycle system의 효율을 높이는 측면에서 연구되고 있다. 미분리 시 반응에 참여하지 않는 O₂로 인해 분젠반응에서 iodine의 승화로 인한 손실을 야기할 수 있으므로, 효율향상과 내구성 향상을 위해서 SO₂는 O₂로부터 분리되어 분젠반응에 공급되어야 한다. 이와 관련하여 SI-cycle과 유사한 Mark-13 cycle에서도 황산분해 공정에서 나오는 SO₂/O₂의

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

[접수일 : 2010.12.27 수정일 : 2011.2.10 게재확정일 : 2011.2.18]

분리를 위하여 물을 이용한 SO₂ 흡수에 대한 연구를 진행하였다¹⁾.

SO₂, O₂ 혼합물의 분리에는 용매에 대한 SO₂의 선택적 흡수와 용매의 승온 탈기에 의한 흡수분리법, 또는 막분리에 의한 SO₂의 선택적 투과분리법 등이 유력하다. 그 중 흡수분리법은 저온 흡수와 승온 탈기가 혼합된 에너지 소비형 분리기술이지만 다양한 흡수제의 선택이 가능하고 대용량 분리공정의 구현이 가능한 이점이 있다. 활용 가능한 여러 용매 중 본 연구에서는 유기용매와 비교하여 고온에서도 안정하며, 증기압이 거의 없는 이온성 액체(ionic liquids, IL)를 SO₂ 흡수용매로 도입하여 흡탈기 효율향상을 위한 흡수분리법의 적용온도를 높이는 연구를 진행하였다. 이온성 액체를 이용한 SO₂의 분리특성에 대해서 최근 다양한 연구가 활발히 진행되고 있다^{2~5)}.

이온성 액체는 상온부근의 낮은 온도에서 액체 상태로 존재하는 염을 의미하며, 특징으로는 휘발성이 거의 없고 액체로 존재하는 온도구간이 넓다. 그리고 열적, 화학적 안정성이 우수한 것으로 평가되고 있다. 또한 양이온과 음이온을 변화시켜 주어 다양한 종류의 이온성 액체를 만들 수 있어 목적에 맞는 이온성 액체를 설계할 수 있다.

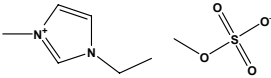
본 실험은 SO₂와 O₂의 혼합기체 중 SO₂를 선택적으로 흡수하는 이온성 액체를 사용하여 분리성능을 평가하고 선정된 이온성 액체를 기반으로 한 SO₂/O₂ 분리장치를 가압 운전이 가능하도록 제작하고 이를 테스트하여 이온성 액체를 이용한 SO₂/O₂ 분리의 가능성과 성능을 실증하였다.

2. 실험 방법

2.1 시 약

일차로 다양한 이온성 액체 중 SO₂/O₂ 분리에 적용 가능한 이온성 액체를 선정해야 한다. 이온성 액체 흡수제의 선정 조건을 살펴보면, 우선 SO₂를 가역적으로 흡수 및 탈기할 수 있어야 하고, 높은 SO₂ 용해도와 상대적으로 낮은 O₂ 용해도를 보여야 한다. 또한 탈기온도 범위 내에서 SO₂, O₂와 반응하지

Table 1 Material properties of [EMIm]EtSO₄

Properties	
Structure	
Molecular weight	236.29
Specific density	1234.25 kg/m ³ at 30°C ⁶⁾
Viscosity	0.077 Pa·S at 30°C ⁶⁾
Heat capacity	375 J/K·mol at 25°C ⁷⁾
Glass transition temperature	-80~0°C ⁷⁾
Thermal decomposition temperature	250°C (measured by TGA)

않아 연속적인 흡탈기 과정에서도 흡수능이 변하지 않아야 한다. 또한 반복적인 승온-탈기를 위해선 고온안정성이 높은 이온성 액체가 필요하고 운전 범위에서 액체로 존재하여야 한다.

이와는 별도로 대용량의 공정을 구현하기 위해서는 합성이 용이하여 대량으로 제조가 가능한 이온성 액체를 사용하는 것이 바람직할 것이다. 상용으로 판매되는 이온성 액체는 현재까지 다른 유기 용매들에 비하면 가격이 높은 편이고 이온성 액체마다 가격이 다르기 때문에 경제적으로 사용 가능한 이온성 액체를 적용하는 것도 중요한 고려사항 중의 하나이다.

일반적으로 Halide 계열의 음이온을 사용하는 이온성 액체의 SO₂ 용해도가 뛰어나나 대표적인 [BMIm]Cl의 경우 그 용융점이 약 75°C로 높아 이를 상온공정에 사용하기는 적합하지 않다고 판단하였다. 이를 제외하면 sulfate 음이온을 가지고 있는 이온성 액체가 대체적으로 성능이 우수하며 합성방법이 간단하다. 본 실험에서는 대량으로 확보가 가능한 [EMIm]EtSO₄(1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate)를 흡수제 후보로 선정하였다.

[EMIm]EtSO₄(순도 95%)는 상온에서 얼은 노란색을 띤다. 실험에는 Sigma Aldrich 사에서 구매한 EMIm]EtSO₄를 추가 정제 없이 사용하였으며, 그 물성을 Table 1에 나타내었다.

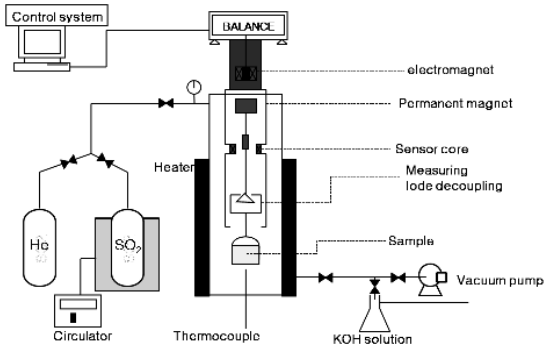


Fig. 1 Schematic diagram of SO₂ solubility measurement system using MSB(magnetic suspension balance).

2.2 [EMIm]EtSO₄의 온도, 압력별 SO₂ 용해도 측정장치

저온 고압 SO₂ 흡수와 고온 저압 SO₂ 탈기를 하기 위해서는 각 온도와 압력에서의 SO₂의 이온성 액체에 대한 용해도 변화를 측정하여 온도 및 압력 변화에 따른 용해도 차이를 확인하여야 한다. 온도와 SO₂의 분압에 따른 이온성 액체의 SO₂ 용해도를 측정하여 SO₂ 흡수장치에 대한 기초 데이터를 확보하기 위하여 가압에서의 용해도를 Fig. 1과 같은 구조의 MSB(magnetic suspension balance)를 이용하여 측정하였다. SO₂는 상온에서 증기압이 2~3 기압 정도로 낮기 때문에 압력을 높이기 위해서는 SO₂의 온도를 높여야 한다. 실험에서는 SO₂ 실린더, 그리고 MSB와 실린더를 연결하는 라인을 모두 라인 히터로 감아 30°C 이상으로 유지시켜 사용하였다. 실험에 사용된 MSB는 10⁻⁶g 변화까지 측정이 가능하기 때문에 0.17g 정도 소량의 이온성 액체로 실험을 수행하였다.

일정하게 압력을 유지시키며 압력과 이온성 액체의 무게가 일정해지면 그 때의 온도, 압력 조건에서 이온성 액체의 SO₂ solubility를 구하였다. He을 이용한 blank test 값을 이용하여 SO₂ 용해도를 보정하였다.

2.3 가압 SO₂/O₂ 연속 분리 장치

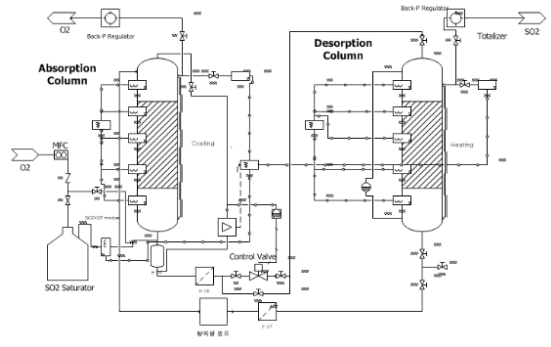


Fig. 2 PFD of pressurized SO₂/O₂ separation process.

가압조건에서 SO₂/O₂를 분리할 수 있는 장치를 SUS316 재질로 제작하였다. Fig. 2는 SO₂/O₂ 연속 분리 장치의 process flow diagram을 나타낸다.

가압실험에서는 MFC(mass flow controller)로 고압 O₂의 유량을 조절하여 액상 SO₂ reservoir(saturator)에 흘려보내 bubbling 시키고, SO₂ reservoir의 온도를 조절하여 SO₂ 증기압을 변화시켜서 O₂와 함께 공급되는 SO₂ 양을 조절하였다. 실질적인 SO₂의 공급속도는 일정한 시간동안의 SO₂ reservoir 무게변화를 측정하여 계산하였다. 고압에서 운전되는 흡수탑 압력은 back pressure regulator로 조절하고, 고압 흡수탑에서 SO₂를 흡수한 이온성 액체는 control valve를 통해 저압 탈기탑으로 이송하였다. 탈기탑에서 SO₂가 탈기되어 재생된 이온성 액체는 고압 정량 pump를 이용하여 고압 흡수탑에 이송하였다. Control valve는 흡수탑 내 이온성 액체의 계면 높이로 제어되는데, 이 때 계면의 높이는 컬럼 상단과 하단의 압력차를 이용하여 일정하게 조절하였다. 탈기탑에는 탈기온도, 즉 이온성 액체의 SO₂ 용해도 조절을 위해 heating tape과 탑 압력 조절을 위한 back pressure regulator를 설치하였다.

2.4 흡탈기 성능 분석

흡수제의 SO₂ 흡·탈기 성능은 흡수탑과 탈기탑에서 배출되는 O₂와 SO₂의 조성을 GC로 분석하여 계산하였다. 일정한 유량의 N₂와 분석가스를 혼합한 후 이를 GC로 분석하면 각 기체의 농도가 결정되

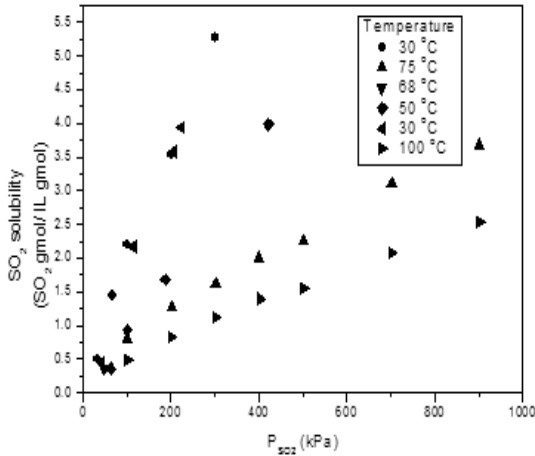


Fig. 3 SO₂ solubility with [EMIm]EtSO₄ at several pressures and temperatures.

고 이를 다시 유량으로 환산하여 각각의 조성을 계산하였다. GC 컬럼으로는 N₂/O₂ 분리용 molecular sieve 5A, 5m와 N₂/SO₂ 분리용 carboxen-1000, 0.6m를 사용하였다. Molecular sieve 5A 컬럼에서는 SO₂가 흡수되므로 GC detector에 SO₂가 검출되지 않고 carboxen-1000은 N₂/O₂ 분리능력이 없으므로 두 개의 컬럼을 동시에 사용하여 각각의 기체를 분리하고 계산을 통해 보정하였다.

3. 실험 결과

3.1 [EMIm]EtSO₄의 온도, 압력별 SO₂용해도

MSB를 이용한 온도, 압력에 따른 SO₂ 용해도는 Fig. 3에서 보듯이 SO₂ 분압에 비례하고, 온도에 반비례함을 알 수 있다.

3.2 SO₂용해도 Correlation

액체 흡수제에 대한 기체의 흡수도를 해석하는 방법으로 기본적으로 Henry's law와 Raoult's law 두 가지가 많이 사용된다. Henry's law로부터 유도되는 Henry 상수는 액체 흡수제에 기체가 적은 양으로 용해될 때 유용하게 사용되고, 반면 Raoult's law는

액체 흡수제에 기체가 많이 용해될 때 잘 맞는 것으로 알려져 있다.

이온성 액체에는 대체로 SO₂가 많이 용해되므로 높은 용해도를 가지는 구간에서 해석하는 것이 적합하므로 Raoult's law 식에 activity coefficient가 추가된 아래와 같은 식을 사용하였다.

$$y_i \phi_i P_{actual} = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (1)$$

$$\text{if } y_i = 1, \phi_i \approx 1$$

$$P_{actual} = x_i \gamma_i P_i^{sat}$$

$$\text{then} \quad (2)$$

$$x_i = \frac{1}{\gamma_i} \frac{P_{actual}}{P_i^{sat}}$$

$$P_{reduced} = P_{actual} / P_{saturation} \quad (3)$$

$$x_i = \frac{1}{\gamma_i} P_{reduced}$$

$$\frac{x_i}{x_j} = \frac{1}{\gamma_i} \frac{1}{x_j} P_{reduced} \quad (4)$$

y_i : gaseous phase mole fraction of component i

Φ_i : gaseous activity coefficient of component i

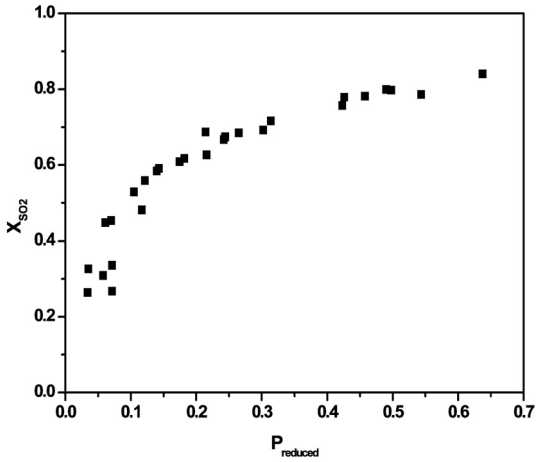
P_{actual} : actual pressure

x_i : liquid phase mole fraction of component i

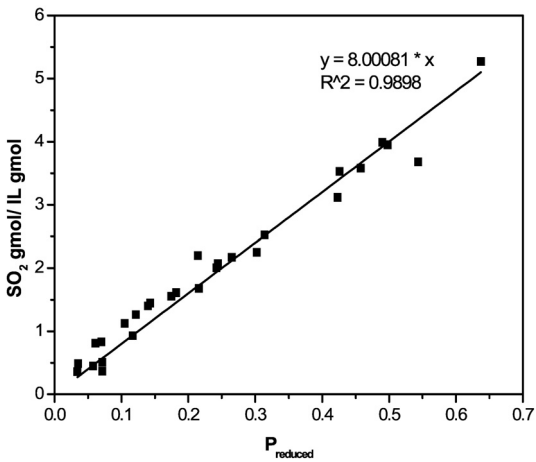
γ_i : liquid phase activity coefficient of component i

P_{sat} : saturation pressure

위 식에서 기상 SO₂의 압력은 이온성 액체에 녹아있는 SO₂ 양과 포화증기압에 비례한다고 가정하였다. 이때 SO₂ 압력을 그 온도에서의 포화 증기압으로 나눠주고 이를 P_{reduced}로 정의하였다. 그리고 이온성 액체와 SO₂ 간의 상호작용에 의한 영향은 activity coefficient 인자에 포함시켜 생각하였다. 위와 같은 방법으로 Fig. 3의 데이터를 다시 계산하여 도식화하면 Fig. 4의 (a)와 같은 결과를 얻을 수 있다. Fig. 3에서는 온도에 따라 값 차이가 발생하지만 P_{reduced}를 사용하는 경우 P_{saturation}에서 이 부분을 보정함으로써 전 온도영역에서 일정한 값을 보이는 것을 확



(a)



(b)

Fig. 4 SO₂ solubility in [EMIm]EtSO₄ with regard to (a) mole fraction and (b) mole ratio using P_{reduced}.

인할 수 있고, 따라서 SO₂가 녹는 양은 P_{reduced}에 비례함을 확인할 수 있다.

그러나, x_{SO2}(mole fraction) 값이 0.6보다 큰 구간에서는 거의 선형을 유지하는 반면 0.6보다 작은 구간에서는 선형을 유지하지 못하는 것을 알 수 있다. 이를 하나의 correlation 식으로 나타내기 위하여 x_i(mole fraction)가 아닌 액상의 SO₂와 이온성 액체 흡수제의 mole ratio를 사용하여 계산하면 Fig. 4의 (b)와 같이 직진성이 향상된 그래프를 얻을 수 있다. 이는

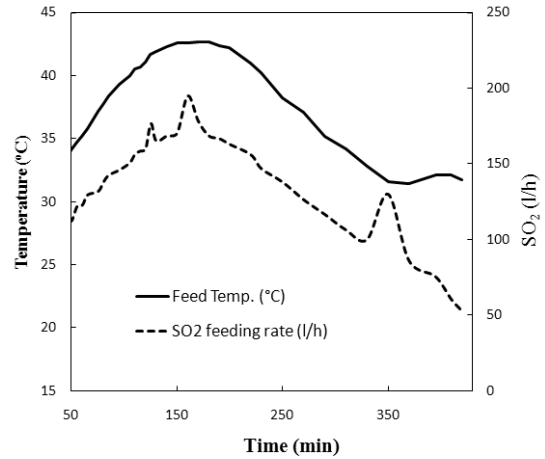


Fig. 5 SO₂ feeding rate during operation.

1/x_i와의 곱이 1/V_i의 낮은 P_{sat}에서 보여주는 비직진성을 상쇄시키기 때문이다. 이와 같이 단순한 수학적 변형을 통해 얻은 직진성과 그 비례상수는 향후 물질들 간의 흡수관계를 이용한 공정설계의 기본변수가 될 수 있을 것으로 판단한다.

본 실험에 사용될 관계식은 아래와 같다.

$$y \left(\frac{SO_2 \text{ gmol}}{IL \text{ gmol}} \right) = 8.0 \times P_{reduced} \quad (5)$$

where P_{reduced} = P / P_{sat}.

3.3 가압 SO₂/O₂ 분리 연속운전

가압 연속분리 운전 결과를 살펴보면, 우선 공급되는 SO₂의 유속은 SO₂ saturator의 온도에 비례함을 Fig. 5를 통하여 알 수 있다. SO₂ 공급속도는 초기 안정화 과정(이온성 액체 순환용 pump의 rate 조정, O₂ 공급라인 heating)동안 102 L/h(유속은 공급 SO₂의 중량변화로부터 0°C, 1 atm-a 조건의 기체로 환산하여 표기)에서 서서히 증가하여 115분에 158 L/h까지 공급되었다. Saturator 온도를 상승시키면 공급속도가 현격하게 증가하였다. 115분 이후 SO₂ 공급속도는 159 L/h에서 194 L/h(160분)로 증가한 후 52 L/h(420분)로 서서히 감소하였는데, 이 감소

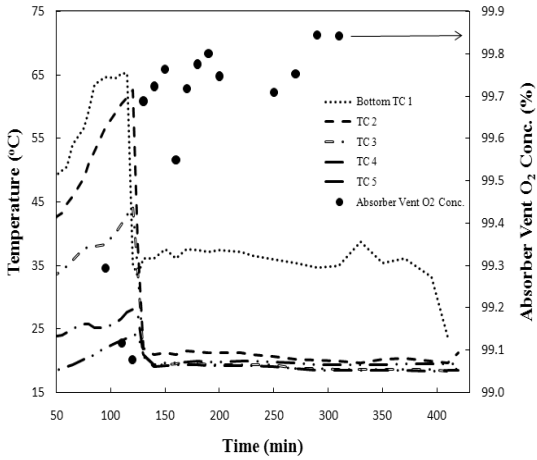


Fig. 6 Absorber vent O₂ concentration and temperature monitoring during operation.

추세는 saturator 내부에 잔류하는 SO₂ 총량의 감소에 기인한 것으로 생각된다.

가압 연속 분리운전 결과는 Fig. 6에 나타난 바와 같이 시간에 따른 흡수탑의 온도 및 흡수성능을 나타내는 흡수탑 상부 배출 기체 중의 산소농도로 나타내었다. 흡수탑 온도조절 이전 단계인 초기 115분까지는 흡수탑 각 구간(TC1(bottom)~TC5(top))의 온도변화를 확인하면서 정상상태에서 최대 SO₂ 흡수 분리속도를 얻기 위하여 운전변수들을 조정하는 구간으로서, 최종 운전조건은 아래와 같다.

- Saturator 온도: 29.8°C → 40.7°C
- 공급 O₂ 유속: 5.0L/min 고정
- 흡수탑 압력: 21.2atm-g
- 탈기탑 압력: 0.9atm-g
- 탈기탑 온도(bottom): 60°C → 120°C
- 순환 IL 유속: 6.0ml/min → 16.0ml/min

흡수탑의 온도분포는 TC 1(bottom) > TC 2 > TC 3 > TC 4 > TC 5(top)를 유지하였으며, TC 5가 서서히 증가하는 것을 확인하였다. 이는 서서히 흡수탑이 처리할 수 있는 용량 이상의 SO₂가 공급되고 있음을 의미한다. 흡수탑 상부로 배출되는 O₂ 농도 분석 결과는 99.29%(90min), 99.12%(110min)

로 초반에는 SO₂가 흡수되지 않고 배출되는 양이 1% 미만임을 나타내며, 시간이 경과함에 따라 배출되는 SO₂가 점차 증가함을 나타내는 것이다.

115분 이후에는 흡수탑 온도가 냉각수로 유지할 수 있는 한계에 도달하였고, 따라서 현재 장비 상태로는 더 이상 흡수분리 용량을 증가시킬 수 없었다. 냉각수를 적용한 후 운전된 420분까지의 운전조건은 아래와 같다.

- 흡수탑 온도: 18°C
- Saturator 온도: 41.1°C~42.7°C(180min)~31.7°C(420min)
- 공급 O₂ 유속: 5L/min
- 흡수탑 압력: 21.2atm-g → 20.9atm-g
- 탈기탑 압력: 0.9atm-g → 0.7atm-g
- 탈기탑 온도(Bottom): 120°C
- 순환 IL 유속: 16.0ml/min

115분 경 흡수탑에 냉각수를 적용한 후 TC 1, TC 2를 제외한 모든 온도는 냉각수 온도와 거의 동일하게 낮아졌다. 그러나 흡수반응이 주로 일어나는 TC 1은 35~38°C를 유지하였으며, TC 2의 경우 20~22°C를 유지하였다. 흡수탑 상부로 배출되는 O₂의 농도를 측정한 결과에서도 99.08%(120분), 99.55%(160분), 99.75%(200분), 99.75%(250분), 99.84%(290분)로 SO₂ 배출량이 매우 적음을 확인하였다. 이는 흡수탑 온도가 낮아지면 SO₂ 흡수량이 증가하고, 또 SO₂ 공급속도가 감소하면(Fig. 5) SO₂ 처리량이 적어서 SO₂ 흡수능력이 증가한 결과로 보인다. 150분 이후에 보여지는 온도변화가 없는 정상상태로부터 탑 내부에는 SO₂가 누적되지 않고 모두 처리되었음을 유추할 수 있다.

4. 토 론

4.1 처리용량 분석

정상상태의 운전변수를 정리하면 표 2와 같다. 실험적인 운전결과와 MSB를 이용한 이상적인 운전 예상 값을 비교하기 위하여 운전조건에서의 이상적

Table 2 Summary of the pressurized operation

Operating parameters	Values
Saturator temperature	41.1°C
O ₂ flow rate	5L/min
Absorber pressure	21.2atm (gauge)
Stripper pressure	0.9atm (gauge)
Stripper temp. (bottom)	120°C
IL flow rate	16.0ml/min
Coolant temperature	18.0°C
SO ₂ flow rate	194L/h (maximum case)
O ₂ Conc. at absorber vent	99.85%

인 처리량을 다음과 같이 계산하였다. SO₂는 포화 조건에서 흡수탑에 공급되고, 탈기탑에서 그 온도와 압력에 상응하여 이온성 액체에 흡수된 상태로 잔류하는데 이 SO₂의 흡수량은 MSB를 통해 가압 상태에서 측정된 SO₂ 용해도의 correlation 식을 이용하여 계산하였다. 두 값의 차이를 흡수탑이 처리 가능한 최고 용량으로 삼았다.

$$y\left(\frac{SO_2 \text{ gmol}}{IL \text{ gmol}}\right) = 8.00 \times x\left(\frac{P}{P_{sat}}\right) \quad (6)$$

포화조건에서 P/P_{sat}은 1이므로, SO₂는 이온성 액체 흡수제 gmol의 8배까지 흡수가 된다. 적용된 이온성 액체의 공급속도를 960ml/h로, 이온성 액체의 밀도 1.234g/ml와 분자량 236.29를 적용해서 계산한 결과 실험에는 5.01gmol/h의 이온성 액체가 사용되었음을 알 수 있었다. 결과적으로, 이온성 액체에 흡수된 SO₂는 40.08gmol이 된다. 그리고 탈기탑에서는 120°C에서 포화증기압이 41.6atm이며 이 때 탈기탑에서의 압력은 1.9atm-a 이므로 P/P_{sat}은 0.046이다. 따라서 이온성 액체 단위무게에 흡수되어 있는 SO₂는 0.37 SO₂ gmol/IL gmol이 된다. 실험에서는 5.01 gmol/h 이온성 액체를 이용하였으므로, 1.85gmol/h의 SO₂는 탈기되지 않은 상태로 흡수탑에 다시 돌아오게 된다. 전체적으로 처리된 SO₂의 양은 두 조건에서의

흡수량 차이인 38.23gmol/h이 된다. 이는 standard condition(0°C, 1atm-a, 실제 실험치 계산과 동일하게 적용)에서 856.35L의 부피를 가진다.

따라서 최고로 처리가 가능한 실험값인 194L/h는 이상적인 최대 흡수량(흡수탑 배출 산소 농도 99.85%)의 22.7%에 해당하는 값이다. 이는 SO₂의 공급량을 늘리더라도 운전조건을 조절한다면 이온성 액체의 흡수용량 내에서 SO₂를 분리할 수 있음을 의미한다. 한계처리용량에서의 실험치를 얻게 될 경우 O₂에 의한 기(SO₂)/액(IL) 접촉 감소로 인한 효율감소도 추정할 수 있을 것이다.

4.2 처리용량 증대 및 성능 향상 방안

흡수탑의 온도를 낮추면 흡수탑에서 흡수되지 않고 탑 상부로 배출되는 SO₂ 양을 감소시킬 수 있다. Saturator의 온도를 높이면 SO₂ 공급량을 최대 194 L/h까지 높일 수 있는데, SO₂ 공급량을 변화시키면서 흡수탑에서 흡수되지 않고 상단으로 배출되는 SO₂ 양을 최소로 유지할 수 있는 조건을 조사하여 현재 용량에서 최소한의 SO₂를 흡수탑 상단으로 배출시키면서 처리 가능성을 확인하였다. 현재의 흡수탑에서 SO₂ 공급량을 더 높이면 분리효율은 비례하여 감소하였다. 이 때 흡수탑 상단으로 배출되는 SO₂ 양을 최소화하기 위해서는 흡수탑 온도를 낮추거나 혹은 재생된 이온성 액체 흡수제를 더 많이 순환시켜야 한다. 따라서 이온성 액체 순환용 pump의 용량을 증가시키는 것이 필요하다.

흡수탑 내부에서 기체의 linear velocity를 감소시키기 위해, 즉 기-액 접촉시간을 높이기 위해 흡수탑을 크게 만들고 재생된 이온성 액체의 순환속도를 늘려 많은 양의 이온성 액체가 흡수탑 내에 체류하도록 하면 흡수되는 SO₂ 양이 증가하게 된다. 또한, 기-액 접촉을 향상시키기 위해 컬럼 내부 충전물을 현재의 glass bead에서 보다 표면적이 높은 물질로 교체하는 것도 SO₂ 흡수량을 증가시켜 분리효율을 높이는 방법이 될 것이다. 탈기탑의 온도를 높이면 더 많은 SO₂가 탈기되어 이온성 액체에 잔류하는 SO₂ 양이 적어지므로 재생된 이온성 액체가 흡수할 수 있

는 SO₂ 양은 증가하게 된다. 그러나 높은 온도에서 이온성 액체가 분해될 수 있으므로 온도에 대한 안정성이 확보되어야 할 것이다. 이상의 조건들은 흡수탑 상단으로 배출되는 SO₂의 농도를 현재 0.15%에서 더 감소시킬 수 있는 방법이 된다.

5. 결 론

이온성 액체([EMIm]EtSO₄)의 온도, 압력에 따른 가역적 SO₂ 흡수능력을 바탕으로 가압 흡수분리장치를 제작하고, 그 분리성능을 측정하였다. 시간 당 200L의 수소를 생산하기 위해 SO₂ 흡수분리 장치 용량은 78.17L/h의 SO₂를 처리할 수 있도록 설계되어졌으며, 제작된 장치로 실험한 결과 194L/h의 SO₂를 처리하였고 배출 산소 농도 99.85%의 성능으로 운전할 수 있었다.

이상적인 이론 용량의 22.7%인 처리용량을 향상시키기 위하여 장치를 scale-up 하여 컬럼 내 기체 속도를 감소시키거나 내부 충전제를 교체하여 기액 접촉을 향상시키는 방법을 적용할 수 있으며, 처리용량 향상을 위해서 scale-up 및 이온성 액체 순환속도를 높이는 방안이 적용 가능하다.

후 기

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

참 고 문 헌

- 1) 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.
- 2) K. Y. Lee, G. T. Gong, K. H. Song, H. Kim, K. D. Jung, and C. S. Kim, "Use of ionic liquids as absorbents to separate SO₂ in SO₂/O₂ in thermochemical processes to produce hydrogen", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 33, 2008, pp. 6031-6036.
- 3) K. Y. Lee, C. S. Kim, H. Kim, M. Cheong, D. K. Mukherjee, and K. D. Jung, "Effects of halide anions to absorb SO₂ in ionic liquids", Bull. Korean Chem. Soc., Vol. 31, No. 7, 2010, pp. 1937-1940.
- 4) K. Y. Lee, H. S. Kim, C. S. Kim, and K. W. Jung, "Behaviors of SO₂ absorption in [BMIm][OAc] as an absorbent to recover SO₂ in thermochemical processes to produce hydrogen", Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 35, 2010, pp. 10173-10178.
- 5) K.Y. Lee, K. H. Song, K. S. Yoo, H. Kim, K. D. Jung, and C. S. Kim, "SO₂/O₂ separation with [DMIm]MeSO₄ in IS cycle", Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 19, No. 1, 2008, pp. 49-55.
- 6) Gomez, B. Gonzalez, N. Calvar, E. Tojo, A. and Dominguez, "Physical properties of pure 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate and Its binary mixtures with ethanol and water at several temperatures", J. Chem. Eng. Data, Vol. 51, 2006, pp. 2096-2102.
- 7) Zhi-Heng Zhang, Zhi-Cheng Tan, Li-Xian Sun, Jia-Zhen Yang, Xue-Chuan Lu, and Quan Shi, "Thermodynamic investigation of room temperature ionic liquid. The heat capacity and standard enthalpy of formation of EMIES", Thermochemical Acta, Vol. 447, No. 2, 2006, pp. 141-146.