

## 이온성액체 기반 SO<sub>2</sub> 흡수제 개발 동향

최지식, Suzaimi Johari, 이상득, 이현주\*

한국과학기술연구원 청정에너지연구센터  
136-791 서울 성북구 화랑로 14길 5  
과학기술연합대학원대학교  
305-350 대전시 유성구 가정로 217

(2012년 3월 12일 접수; 2012년 3월 21일 수정본 접수; 2012년 3월 21일 채택)

## Ionic Liquids as a SO<sub>2</sub> Absorption Media

Ji Shik Choi, Suzaimi Johari, Sang Deuk Lee, and Hyunjoo Lee

Clean Energy Research Center, Korea Institute of Science and Technology  
Hwarangno 14-gil 5, Seongbuk-gu, Seoul 136-791, Korea  
University of Science and Technology  
217 Gajungro Yuseong-gu, Deajeon, 305-350, Korea

(Received for review March 12, 2012; Revision received March 21, 2012; Accepted March 21, 2012)

### 요 약

지구온난화에 대한 해결방향으로 배가스 중 이산화탄소를 분리 및 저장하는 연구가 활발하게 진행되고 있다. 이산화탄소 흡수액은 주로 MEA와 같은 아민계 화합물이 사용되는데 이때 배가스에 함께 포함된 이산화황(SO<sub>2</sub>)은 CO<sub>2</sub> 흡수액의 성능을 저하시키는 원인이 되거나 공기중으로 배출될 경우 산성비의 원인이 된다. 지금까지의 SO<sub>2</sub> 흡수제로는 Ca계 고체 흡수제가 주로 사용되었는데 최근 액체 흡수액으로 이온성액체가 주목받고 있다. 이온성액체는 이온으로 이루어진 특징으로 인하여 넓은 액체 범위 및 극성가스에 대하여 높은 용해성을 갖고 있다. 본 총설에서는 최근 발표된 SO<sub>2</sub> 흡수제로 이온성액체에 대하여 그 구조 변화에 따른 SO<sub>2</sub> 흡수량 변화 그리고 흡수 메커니즘에 대하여 살펴보았다.

**주제어** : 이산화황, 이온성액체, 배가스, 흡수/탈기, 탈황

**Abstract** : Separation of SO<sub>2</sub> from the flue gases of fossil fuel power plants are important issue because of its strong environmental impact. Industrially, SO<sub>2</sub> is being removed with a slurry of limestone, lime or aqueous caustic soda. However, these scrubbing processes possess several drawbacks such as the generation of huge amount of wastewater and the production of metal salts. Recently, ionic liquids have gained increasing interest as an absorbent for acid gas, CO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub>. In this review, we have introduced the recent progress of ionic liquids as a SO<sub>2</sub> absorbent.

**Keywords** : Sulfur dioxide, Ionic liquids, Flue gas, Absorption/Desorption, Desulfurization

### 1. 서 론

석탄 및 석유 등의 화석연료에는 상당량의 황화합물이 포함되어 있고 이 황화합물들은 연료를 태워 에너지를 만드는 과정에서 이산화탄소(SO<sub>2</sub>) 형태로 배출된다. 실제로 발전소 등에서 배출되는 배가스(Flue gas)에는 약 50~3,000 ppm의 SO<sub>2</sub>가 포함되어 있다. 대기로 배출되는 SO<sub>2</sub>는 햇빛과 산소의 존재 하에 SO<sub>3</sub>로 매우 쉽게 산화되고 이 SO<sub>3</sub>가 공기중의 수분과 만나면 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 즉 황산으로 변한다. 대기중에서 형성된 황산은 산성비를 만들어 지상의 생물과 토양, 건축물에 막대한 피해를 입힌다. 따라서 화석연료를 태우는 대부분의 발전소 혹은 산업시설에

서는 이러한 대기오염의 주원인 물질의 방출을 막기 위해 탈황(desulfurization) 처리된 배가스를 대기중으로 방출한다. 이 때 가장 많이 사용되는 방법이 석회(lime, CaO)나 석회암(limestone, CaCO<sub>3</sub>) 혹은 진한 NaOH 수용액 등으로 배가스를 처리하는 것이다[1-3]. 석회나 석회암과 같은 칼슘화합물들은 SO<sub>2</sub>와의 반응으로 칼슘 설파이트(CaSO<sub>3</sub>)를 형성하고 이는 산화되어 최종적으로 석고(gypsum)라 불리는 CaSO<sub>4</sub>로 변환된다. 원료인 칼슘화합물들의 저렴한 가격 및 SO<sub>2</sub>와의 반응성, 그리고 생성물인 석고를 다시 건축자재 등으로 사용할 수 있다는 점에서 이 방법은 가장 일반적인 SO<sub>2</sub> 제거 방법이 되었지만 또 다른 한편으로는 과량의 물을 사용함으로써 생성되는 폐수의 처리 문제, 생성물인 석고의 가격이 너무 낮아 생기는 경제성 문제, 염기 용액을 사용함으로써 발생하는 부식문제 등을 내포하고

\* To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: hjlee@kist.re.kr

있다. SO<sub>2</sub>의 분리가 필요한 또 다른 공정은 HTGR (High Temperature Gas-cooled Reactor)를 사용하여 황산을 물과 SO<sub>2</sub> 그리고 O<sub>2</sub>로 분리시키는 SI (Sulfur-Iodine) cycle 그리고 Hybrid-sulfur process이다[4,5]. 이들 공정들은 물을 분해하여 최종적으로 수소를 제조하는 반응을 이용하는데, 반응 사이클 중 SO<sub>2</sub>와 O<sub>2</sub>의 분리가 매우 중요한 단계이다.

한편 SO<sub>2</sub> 가스 자체는 앞에서 언급한 바와 같이 심각한 대기오염을 유발하는 물질이지만 순수한 SO<sub>2</sub>는 산업적으로 다양한 활용 분야를 가지고 있다. 즉 황산의 원료로 사용되거나 반응에서 술폰닐 그룹을 도입하는 시약, 그리고 하수처리장에서 사용되는 염소의 환원제로 사용될 뿐만 아니라 말린 과일이나 와인 등에 소량 첨가하여 부패를 막는 역할을 하기도 한다. 그러나 CaSO<sub>4</sub>의 경우 SO<sub>2</sub>로 다시 재생하는 방법이 불가능하다. 따라서 SO<sub>2</sub>를 선택적으로 흡수할 수 있을 뿐만 아니라 다시 쉬운 방법으로 재생할 수 있는 흡수제에 대한 연구 개발이 중요하다.

SO<sub>2</sub>를 재생할 수 있는 흡수제의 가장 중요한 조건으로는 다음과 같은 사항을 들 수 있다.

- ① 가역적인 SO<sub>2</sub> 흡수 탈착
- ② SO<sub>2</sub>에 대한 높은 흡수성 및 타 가스에 대한 선택성
- ③ 낮은 재생온도

실제로 이러한 조건을 충족시키기 위한 흡수시스템으로 고체 흡착제를 사용한 Pressure Swing Absorption (PSA)이나 Temperature Swing Absorption (TSA)을 사용하는 방법, 그리고 극성

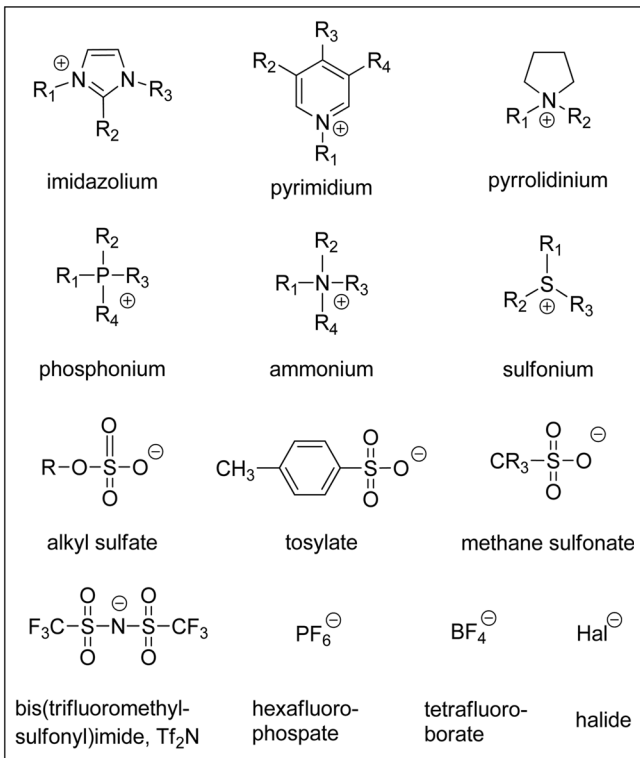


Figure 1. Structures of some cation and anion of ionic liquids.

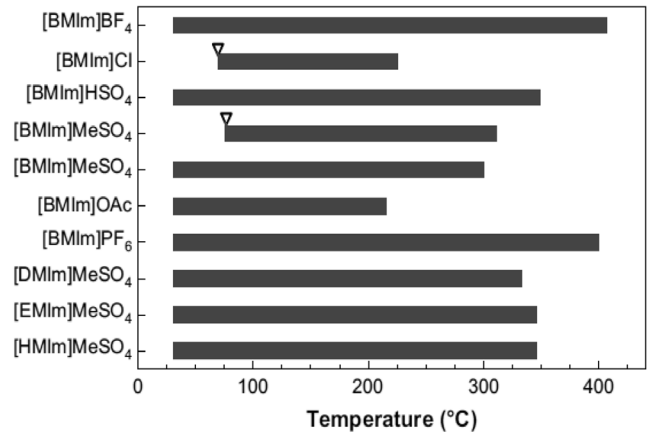


Figure 2. Available temperature range of ionic liquids[16].

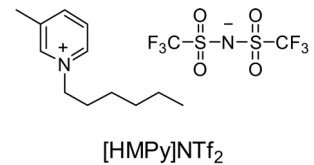
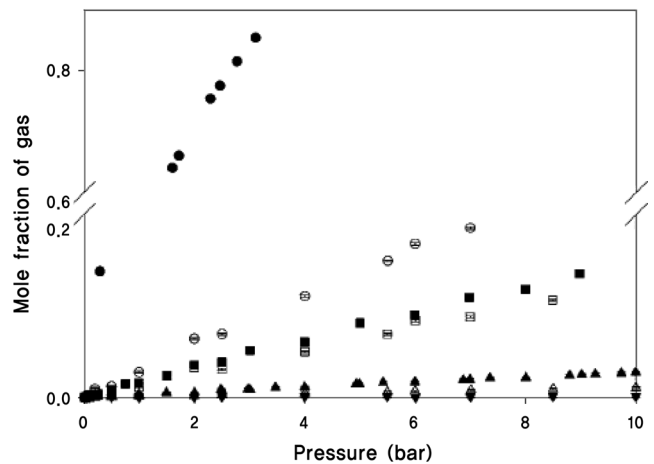


Figure 3. Various gas solubility in ionic liquid at 25 °C [9].

유기용매를 사용하는 방법[6,7] 등이 연구되고 있지만 최근 많은 연구가 진행되고 있는 분야는 이온성액체를 이용하는 것이다. 이온성액체는 유기양이온과 음이온으로 이루어진 물질로 100 °C 이하에서 액체로 존재하는 물질이다(Figure 1, 2).

이온성액체의 특징 중 하나가 높은 열적 안정성, 낮은 휘발성 뿐만 아니라 극성 가스에 대한 용해도가 높기 때문에 CO<sub>2</sub> 흡수액 및 BF<sub>3</sub>나 PH<sub>3</sub>와 같이 독성이 큰 물질의 저장매체로 사용하는 방법에 대한 많은 연구가 진행되었다(Figure 3)[8-12].

SO<sub>2</sub>는 황을 중심으로 양쪽에 산소가 연결되어 있고 O-S-O의 각이 119°로 구부러진 구조로 존재하여 결과적으로 분자내에 영구적인 쌍극자모멘트(dipole moment)가 존재한다(Figure 4). 따라서 극성도가 큰 이온성액체에 대한 용해도가 매우 클 것으로 예상할 수 있다. 또한 이온성액체의 낮은 휘발성 및 높은 열적 안정성 등의 특징은 SO<sub>2</sub>를 탈착하는 과정에서 용매의

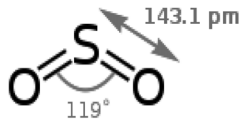


Figure 4. Structure of sulfur dioxide[13].

휘발이 없어 일반적으로 유기용매를 사용했을 때 발생하는 휘발에 의한 대기오염 및 흡수액 보충 문제 그리고 반복적인 흡수 탈기에 의해 흡수액이 분해하는 문제를 최소화 할 수 있다.

이온성 액체에 대해서는 이미 많은 수의 논문과 저서가 이미 알려져 있으므로 본 총설에서는 최근 활발하게 발표되고 있는 SO<sub>2</sub> 흡수 및 분리용 매체로서 이온성액체의 개발동향에 대하여 살펴보겠다.

### 2. 작용기가 없는 이온성 액체를 활용한 SO<sub>2</sub> 흡수

Figure 1에 표시된 양이온과 음이온으로 이루어진 이온성액체들은 시기적으로 가장 먼저 알려졌고 결과적으로 가장 폭넓게 연구되고 활용된 이온성 액체에 속한다. 분자가 양이온과 음이온으로 나누어져 있을 뿐 아무런 작용기를 가지고 있지 않을 뿐만 아니라 음이온의 경우도 할라이드를 제외하고는 염기성이나 수소결합능력, 혹은 배위능력이 전혀 없거나 매우 약한 구조에 속한다. 또한 Figure 2에서 볼 수 있듯이 매우 넓은 적용온도 범위를 갖고 있고 열적으로도 상당히 안정하다. 이러한 구조의 이온성액체에 대한 SO<sub>2</sub> 용해도를 측정해 보면 25 °C 1 bar에서 BF<sub>4</sub>와 Tf<sub>2</sub>N, MeSO<sub>3</sub>, 그리고 MeSO<sub>4</sub> 음이온에 대하여 25~50 °C 온도 범위에서 이온성액체 1 몰당 0.7~0.8 몰의 SO<sub>2</sub>를 녹이고 PF<sub>6</sub> 음이온의 경우 다른 음이온에 비하여 감소된 용해도를 보여준다(Table 1). 물론 Table 1의 Entry 1~7의 결과가 각각 다른 온도에서 여러 연구자에 의해 발표된 내용이라 이온성액체 간의 SO<sub>2</sub> 흡수량에 대한 직접적인 우위의 비교는 어렵다. 그러나 SO<sub>2</sub>와 직접적인 상호작용을 할 수 있는 작용기가 없는 이온성 액체의 구조에서 양이온에 치환된 알킬그룹의 길이에 대한 영향이나 양이온의 종류 그리고 음

Table 1. SO<sub>2</sub> solubilities in various ionic liquids

Entry	Ionic liquid	SO <sub>2</sub> absorption (SO <sub>2</sub> mol/IL mol)	Temp. & pressure (°C, atm)	Reference
1	[BMIm]BF <sub>4</sub>	0.86	40, 1.0	14
2	[BMIm]Tf <sub>2</sub> N	0.72	40, 1.0	14
3	[HMIm]Tf <sub>2</sub> N	0.74	25, 1.0	15
4	[HMPy]Tf <sub>2</sub> N	0.74	25, 1.0	15
5	[BMIm]MeSO <sub>4</sub>	0.7	50, 1.0	16
6	[BMIm]MeSO <sub>3</sub>	0.8	50, 1.0	16
7	[BMIm]PF <sub>6</sub>	0.3	50, 1.0	16
8	[BMIm]Cl	2.06	50, 1.0	17
9	[BMIm]Br	2.11	50, 1.0	17
10	[BMIm]I	1.91	50, 1.0	17

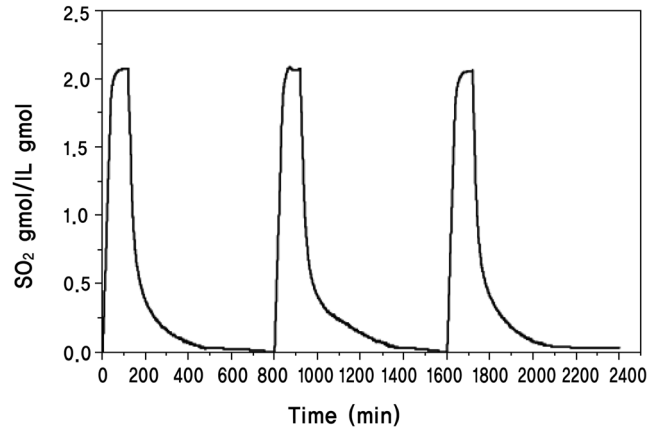


Figure 5. SO<sub>2</sub> absorption and desorption cycles in [BMIm]Cl; SO<sub>2</sub> absorption in SO<sub>2</sub> stream of 20 mL/min at 50 °C and SO<sub>2</sub> desorption in N<sub>2</sub> stream of 10 ml/min at 140 °C[17].

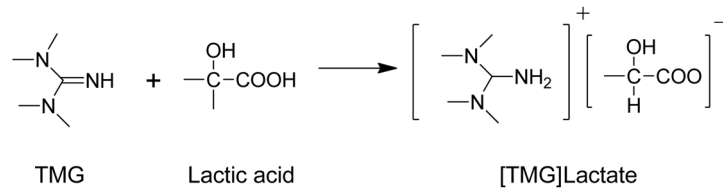
이온의 종류에 따른 흡수량의 차이는 현저하게 나타나지 않는다는 사실은 알 수 있다. 또한 Table 1 중 SO<sub>2</sub>에 대한 용해도가 가장 큰 [BMIm]BF<sub>4</sub>는 40 °C에서 24.4 g / 100 g ILs로 물에 대한 SO<sub>2</sub>의 용해도(9.4 g/100 g water, 25 °C) 보다 2배 이상 큰 값이다. 유사한 산성 가스인 CO<sub>2</sub>와의 용해도를 비교해보면 [HMIm]Tf<sub>2</sub>N에 대한 SO<sub>2</sub>의 Henry's law constant는 25 °C에서 약 1.64 bar로 동일한 용매에 대한 CO<sub>2</sub>의 Henry's law constant(32.8 bar)와 비교해 보았을 때 SO<sub>2</sub>가 CO<sub>2</sub> 보다 20배 더 용해도가 크다는 것을 보여준다[15].

Table 1에서 보면 할라이드계 음이온을 갖는 이온성액체를 사용하여 SO<sub>2</sub>를 흡수하는 경우(Entry 8-10) 좀 더 증가된 SO<sub>2</sub> 흡수량을 보여준다. 염소, 브롬, 그리고 요오드 음이온을 갖는 이온성액체를 이용하여 SO<sub>2</sub> 흡수실험을 수행한 결과 할로젠의 종류에는 크게 상관없이 이온성액체 몰당 약 2 mol 정도의 SO<sub>2</sub> 흡수량을 보여주었다. 또한 할라이드계 음이온을 갖는 이온성액체와 SO<sub>2</sub>와의 상호작용을 이해하기 위하여 최적구조를 계산해본 결과 할라이드가 이미다졸의 C<sub>2</sub>-H와 SO<sub>2</sub> 사이에 위치한 구조가 가장 낮은 에너지를 갖는 것으로 나타났다[17].

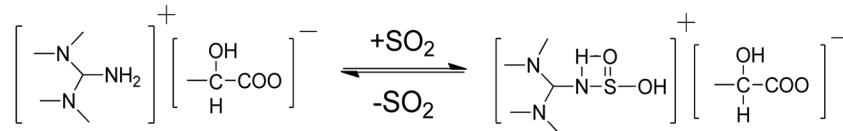
특정한 작용기를 갖지 않는 이온성액체를 이용하여 SO<sub>2</sub>를 흡수한 후 다시 SO<sub>2</sub>와 이온성 액체를 분리하는 과정은 가역적으로 일어난다. Figure 5에는 [BMIm]Cl 이온성액체를 이용하여 SO<sub>2</sub>의 흡수/탈기를 반복한 결과가 나타나 있다[17]. SO<sub>2</sub>의 흡수는 50 °C에서 수행하였고 탈기의 경우 140 °C에서 질소로 퍼지함으로써 SO<sub>2</sub>를 회수하였다. 세번의 흡수/탈기 실험 동안 이온성액체의 구조변화나 흡수량의 변화는 관찰되지 않는다. 그러나 질소를 사용하여 이온성액체와 SO<sub>2</sub>를 분리하는 경우 순수한 SO<sub>2</sub>를 얻기 위해서는 다시 질소와 SO<sub>2</sub>를 분리해야 하는 문제점을 갖고 있다. 또한 최적의 탈기 온도는 아니지만 상당히 높은 140 °C에서 SO<sub>2</sub>가 분리된다는 단점을 갖고 있다.

### 3. TSILs계 SO<sub>2</sub> 흡수액

이온성 액체가 갖는 가장 큰 특징 중 하나는 양이온과 음이온의 구조를 바꾸거나 작용기를 도입함으로써 특정한 목적에



Scheme 1. Synthesis of TMG lactate IL from TMG and lactic acid.

Scheme 2. Proposed reaction between the IL and SO<sub>2</sub>.

맞는 구조를 설계할 수 있다는 것이다. 이를 TSILs (Task Specific Ionic Liquids)라고 명명하고 실제로 상당히 많은 용도에 대하여 그에 맞는 이온성액체가 설계되고 제시되어 있다. SO<sub>2</sub>의 흡수를 목적으로 한 TSILs도 다양한 구조가 제시되어 있고 이에 관하여 살펴보고자 한다.

### 3.1. Guanidine계 이온성액체 흡수제

Tetramethyl Guanidine (TMG)을 lactic acid와 섞으면 Scheme 1과 같은 산염기 반응을 통하여 이온성 액체 [TMG]Lactate가 형성된다. 여기에 SO<sub>2</sub> 가스를 주입시키면 Scheme 2와 같은 반응을 통하여 이온성 액체에 SO<sub>2</sub>가 고정된 화합물이 형성된다 [18]. 따라서 SO<sub>2</sub> 흡수량은 40 °C에서 이온성 액체 1 몰당 거의 1 몰인 0.978 몰로 한정되고 흡수속도는 약 2시간이 지나야 완결되는 양상을 보인다. 이와 같이 낮은 흡수속도는 이온성액체와 SO<sub>2</sub>간의 화학결합의 형성으로 인하여 용액 전체의 점도가 증가하기 때문이라고 설명할 수 있다.

[TMG]Lactate를 이용한 SO<sub>2</sub> 흡수 연구는 작용기를 갖는 이온성액체를 SO<sub>2</sub>의 분리에 활용한 거의 최초의 예로 의의가 크다. 그러나 다른 논문에서 지적된 것처럼 [TMG]Lactate 이온성액체의 열적으로 낮은 안정성 및 흡수된 SO<sub>2</sub>가 모두 재생되지 않는다는 단점을 갖고 있다. 이러한 점을 개선하기 위하여 lactate 음이온을 비배위성 음이온인 BF<sub>4</sub>나 Tf<sub>2</sub>N으로 바꾸거나 guanidinium 양이온의 수소를 알킬그룹으로 바꾼 이온성액체를 활용하여 SO<sub>2</sub>의 흡수액으로 활용한 결과가 발표되어 있다 [14,19]. Table 2에 나타난 것처럼 음이온을 lactate에서 Tf<sub>2</sub>N으로 바꾸어 주는 경우 SO<sub>2</sub> 흡수량은 이온성 액체 몰 당 약 1.2 몰의 SO<sub>2</sub> 흡수능을 보여준다. 그러나 lactate 음이온과는 달리 SO<sub>2</sub>의 흡수에 의한 이온성액체의 점도가 증가하지 않을 뿐만 아니라 IR이나 NMR에서 guanidinium과 SO<sub>2</sub>간의 화학적 결합이 관찰되지 않는다. 이러한 이유는 음이온의 짝산의 산도와 관계가 있다[24]. 즉 lactic acid와 같은 약산의 경우(pKa = 4) Scheme 1과 같은 구조의 이온성액체를 형성하여도 SO<sub>2</sub>와 같은 강산(H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> pKa = 1.8)이 들어오는 경우 역반응이 일어나고 결과적으로 Scheme 2와 같이 guanidine과 SO<sub>2</sub>간의 결합이 형성

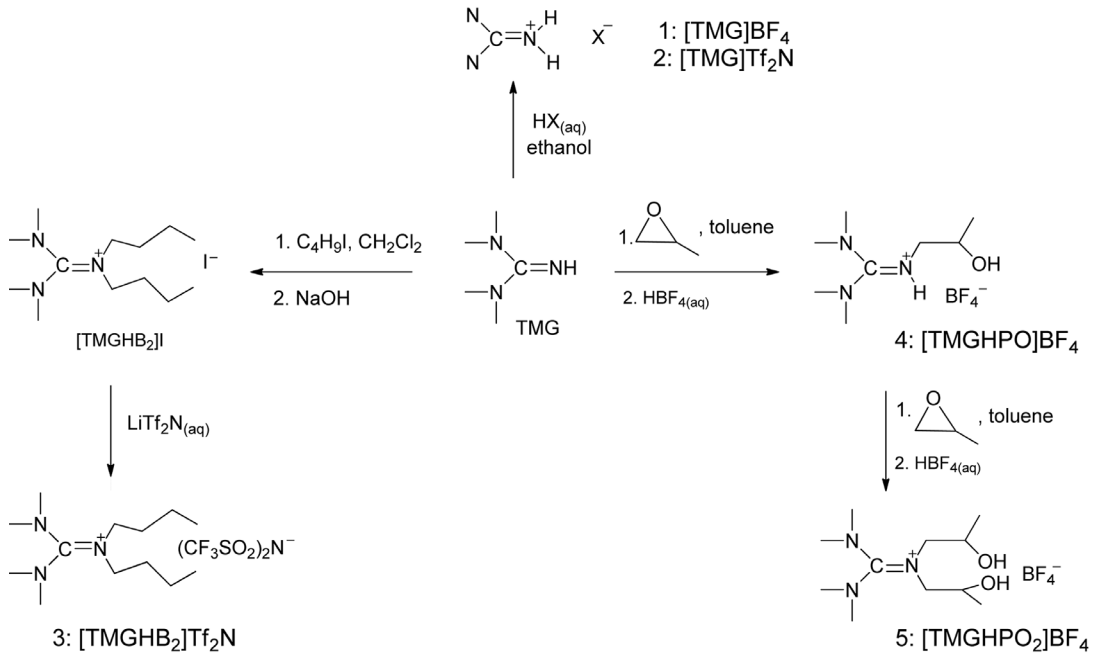
Table 2. SO<sub>2</sub> solubilities in TSILs.

Entry	Ionic Liquid	SO <sub>2</sub> absorption (SO <sub>2</sub> mol/IL mol)	Temp. & pressure (°C, atm)	Reference
1	[TMG]Lactate	0.98	40, 1.0	18
2	[TMG]Tf <sub>2</sub> N	1.18	20, 1.0	14
3	[TMG]BF <sub>4</sub>	1.26	20, 1.0	14
4	[TMGHPO <sub>2</sub> ]BF <sub>4</sub>	1.62	20, 1.0	19
5	[TMGHPO <sub>2</sub> ]BF <sub>4</sub>	2.01	20, 1.0	19
6	[P <sub>66614</sub> ]Tetz	4.8	20, 1.0	20
7	[P <sub>66614</sub> ]Im	3.8	20, 1.0	20
8	[TMG]Im	3.76	20, 1.0	21
9	[E <sub>8</sub> MIm]MeSO <sub>3</sub>	6.0	30, 1.0	22
10	[P <sub>444E<sub>3</sub></sub> ]Tetz	5.0	20, 1.0	23

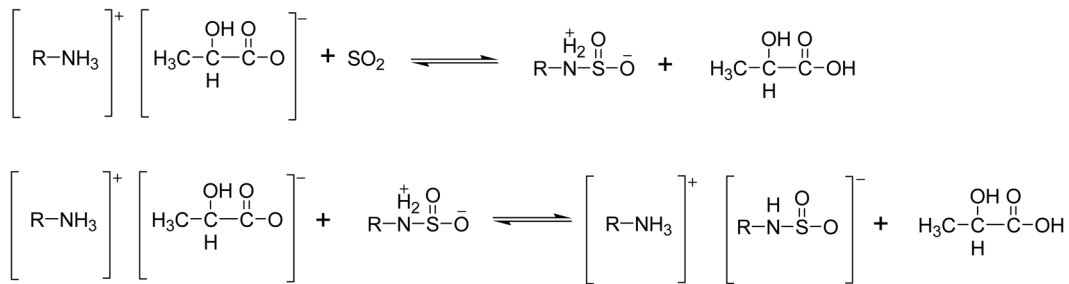
된다. 그러나 Tf<sub>2</sub>N이나 BF<sub>4</sub>의 짝산의 경우 그 산도가 SO<sub>2</sub>보다 훨씬 크기 때문에 Scheme 1의 역반응이 일어나지 않고 결과적으로 Tf<sub>2</sub>N과 BF<sub>4</sub> 음이온을 갖는 아민계 이온성액체는 물리적인 방법으로만 SO<sub>2</sub>를 흡수한다. 그리고 그 결과 흡수된 SO<sub>2</sub>가 140 °C에서 완전히 탈착되어 흡수액의 온도에 따른 가역적인 흡탈착이 가능하다.

Guanidinium에 알킬그룹을 치환하여 Scheme 3에 보여지는 여러가지 구조의 이온성액체를 합성한 후 이를 SO<sub>2</sub> 흡수에 이용한 경우도 알려져 있다[19]. 부틸기가 치환된 [TMGHB<sub>2</sub>] Tf<sub>2</sub>N과 2-하이드록시 프로필기가 치환된 [TMGHPO<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> 모두 20 °C에서 이온성액체 1 몰당 2 몰의 SO<sub>2</sub>를 흡수한다고 알려져 있다. 이때 [TMGHB<sub>2</sub>]Tf<sub>2</sub>N은 흡수된 SO<sub>2</sub>가 140 °C, 0.1 mbar의 감압조건에서 30분 내에 탈착이 완료되는데 비하여 [TMGHPO<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>의 경우 동일한 조건에서 10~15%의 SO<sub>2</sub>가 탈착되지 않고 잔존하는 현상을 보여주었다. 이러한 결과는 [TMGHPO<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> 내의 -OH 기가 SO<sub>2</sub>와 상당히 강한 화학적인 결합을 형성하는 것을 의미한다.

[TMG]Lactate와 유사한 구조로 다양한 구조의 trialkylammonium lactate를 SO<sub>2</sub> 흡수제로 사용한 경우에 대해서도 알려져 있



Scheme 3. Synthetic routes for the various TMG-based ionic liquids.



Scheme 4. SO<sub>2</sub> absorption mechanism of primary amine.

는데[17,24,25] 모두 암모늄 양이온과 SO<sub>2</sub> 간의 화학적 결합이 형성되므로 그 흡수량은 이온성액체 1 몰당 SO<sub>2</sub>가 1 몰 정도로 알려져 있다. 그러나 최근 연구결과에 따르면 아민계 혹은 guanidinium계 이온성 액체계 흡수제는 Scheme 4와 같은 반응을 통해 0.5 몰의 SO<sub>2</sub>만을 화학적으로 흡수하는 것으로 판명되어 나머지 0.5 몰은 물리흡수에 의해 일어나는 것으로 추측하고 있다[24].

### 3.2. SO<sub>2</sub>-Binding organic liquids (SO<sub>2</sub>BOLs)

2005년 캐나다 Queens Univ.의 Jesseop 그룹은 Figure 6의 DBU (1,8-diazabicyclo-[5.4.0]-undec-7-ene)와 같은 구조의 아민 화합물이 알코올의 존재하에 CO<sub>2</sub>와 반응하여 반응식 (1)과 같은 이온성액체의 구조를 띤다는 사실을 발표하였다[26]. 이러한 산성가스 흡수액의 특징은 염기와 알코올만으로 존재할 경우 유기용매에 녹는 비극성의 성질이 강하지만 CO<sub>2</sub>와 반응하여 생성된 이온화합물은 유기용매에 녹지 않는 특징을 갖는 것이다. 또한 생성된 이온성액체 화합물은 질소 퍼지 등으로 쉽게 역반응이 일어나고 결과적으로 가역적인 CO<sub>2</sub> 흡수액

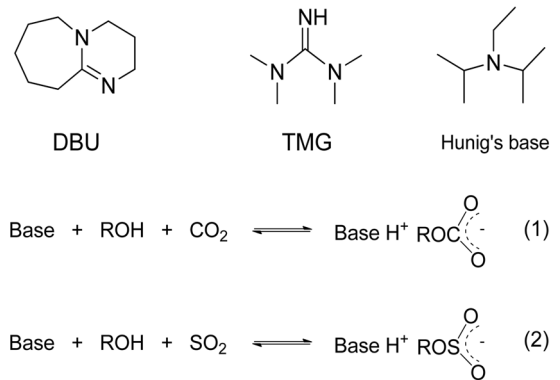


Figure 6. Structure of amine and the reaction with CO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub>.

으로 작용할 수 있어 CO<sub>2</sub>BOLs (CO<sub>2</sub>-Binding Organic Liquids)로 명명되었다. CO<sub>2</sub>와 유사하지만 더 친핵성 성격이 큰 SO<sub>2</sub>의 경우에도 반응식 (2)와 같은 작용을 통하여 SO<sub>2</sub>를 흡수할 수 있다[27]. 그러므로 CO<sub>2</sub>BOLs과 유사하게 SO<sub>2</sub>를 잘 잡는 염기 물의 경우 SO<sub>2</sub>BOLs로 불리울 수 있다. 그러나 SO<sub>2</sub> 화합물의

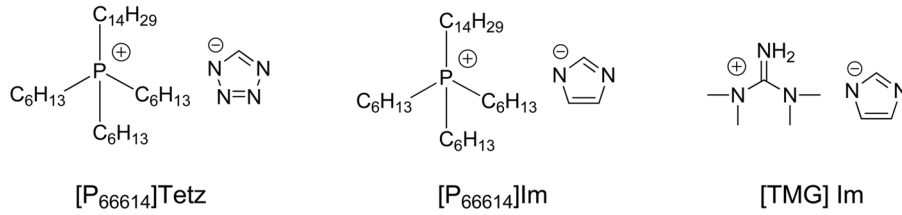


Figure 7. Structures of the azole-based ionic liquids.

경우 O-S 결합이 너무 강하여 역반응이 잘 일어나지 않는다. 즉 SO<sub>2</sub>를 흡수한 용액을 140 °C로 가열하였을 때 DBU의 경우 흡수된 SO<sub>2</sub>의 반 정도만 탈기가 되고 Hunig's base의 경우 85 %의 SO<sub>2</sub>만 탈기된다고 보고되어 있다.

### 3.3. 아졸(Azole)계 음이온

이미다졸(imidazole)이나 테트라졸(tetrazole)은 pKa가 14.4와 4.9로 비교적 음이온이 안정한 형태이고 따라서 Figure 7과 같은 구조의 이온성액체를 형성할 수 있다[20,21]. 이러한 이온성액체를 이용하여 SO<sub>2</sub> 흡수에 활용해 본 결과 이온성액체 1 몰당 테트라졸계의 경우 4.8 몰 그리고 이미다졸계의 경우 3.8 몰의 SO<sub>2</sub>를 흡수하는 것으로 측정되었고, 특히 테트라졸계 흡수액은 20 °C와 80 °C에서 가역적인 흡탈착이 가능한 것으로 나타났다(Figure 8). 이와 같이 SO<sub>2</sub>에 대하여 기존에 알려진 물질보다 높은 SO<sub>2</sub> 흡수 성능을 보여주는 이유는 음이온 내 존재하는 여러 개의 아민이 각각 SO<sub>2</sub>와 상호작용을 할 수 있기 때문으로 설명한다. 유사하게 guanidinium 양이온에 이미다졸 음이온으로 이루어진 이온성액체([TMG]Im)의 경우에도 20 °C에서 몰당 약 4.1 몰의 이온성액체를 흡수한다고 보고되어 있다[21].

### 3.4. 에테르(Ether) 그룹을 갖는 이온성액체계

양이온에 에테르 그룹이 치환된 이온성액체 역시 SO<sub>2</sub> 흡수에

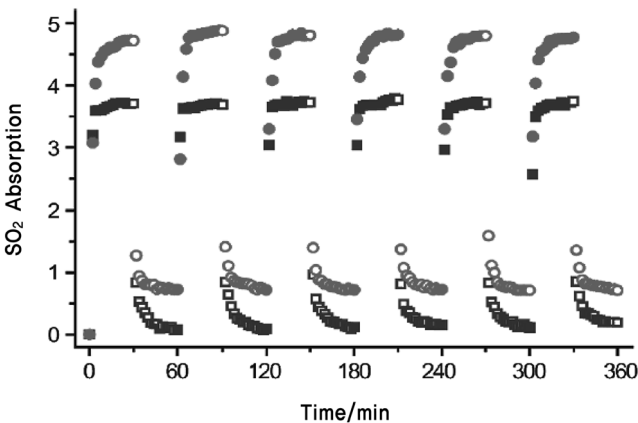


Figure 8. Reversible absorption/desorption process for azole-based ILs. SO<sub>2</sub> absorption was carried out at 20 °C, and desorption was performed at 80 °C under N<sub>2</sub>. [P<sub>66614</sub>]Tetz: absorption ■; desorption □; For [P<sub>66614</sub>]Im: absorption, ●; desorption, ○[20].

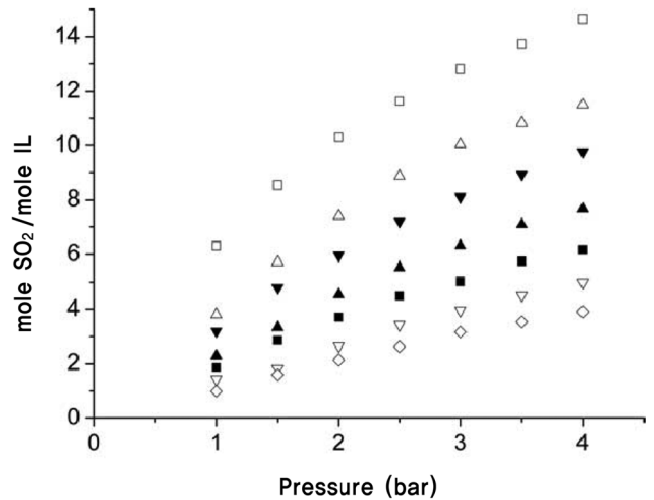
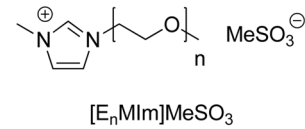
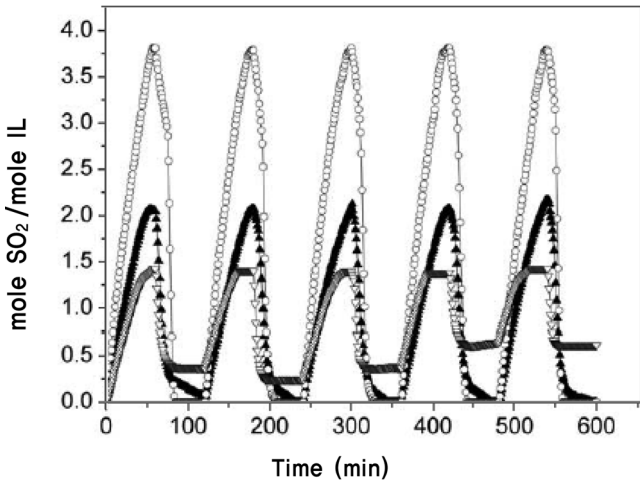


Figure 9. Structures of [E<sub>n</sub>MIm]MeSO<sub>4</sub> and their SO<sub>2</sub> solubilities with a pressure at 30 °C: (■) E<sub>0</sub>, (▲) E<sub>1</sub>, (●) E<sub>2</sub>, (△) E<sub>3</sub>, (□) E<sub>8</sub>, (▽) [TMG]Latate, and (◇) TEGDME[22].

매우 우수한 성능을 보여준다고 알려져 있다. 다양한 수의 에테르가 포함되어 있는 이온성액체를 이용하여 SO<sub>2</sub> 흡수 실험을 수행해 본 결과 Figure 9와 같이 치환된 에테르의 길이가 증가할수록 SO<sub>2</sub> 흡수량 또한 증가하는 것으로 나타났다[22]. SO<sub>2</sub> 1 bar를 기준으로 에틸렌 옥사이드(ethylene oxide)의 개수가 1개일 때 약 이온성액체 1 몰당 약 3 몰의 SO<sub>2</sub>를 흡수하는 능력을 보여주었고 에틸렌 옥사이드 개수가 8개일 때 6 몰의 SO<sub>2</sub>를 흡수하는 성능을 보여주었다. 컴퓨터를 이용하여 에테르 그룹을 갖는 이온성액체와 SO<sub>2</sub> 간의 상호작용을 살펴본 결과 에틸렌 옥사이드의 단위 개수가 증가할수록 이온성액체와 SO<sub>2</sub> 간의 상호작용 엔탈피(interaction enthalpy)가 에틸렌옥사이드 단위당 약 4 kcal/mol로 증가하였고, 또한 에테르쪽 뿐만 아니라 음이온인 메탄술포네이트(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>)도 약 두 분자의 SO<sub>2</sub>와 상호작용을 통하여 SO<sub>2</sub>의 흡수에 기여하는 것으로 계산되었다.

Figure 10에서는 [E<sub>n</sub>MIm]MeSO<sub>3</sub>와 [TMG]Latate의 반복적인 SO<sub>2</sub> 흡수탈기 실험결과를 도시하였다. 그림에서 볼 수 있듯이 E<sub>1</sub>과 E<sub>3</sub>의 경우 5회의 연속적인 흡수/탈기 실험결과 SO<sub>2</sub> 흡수량의 변화가 없는데 비하여 [TMG]Lactate의 경우 흡수/탈기가 진



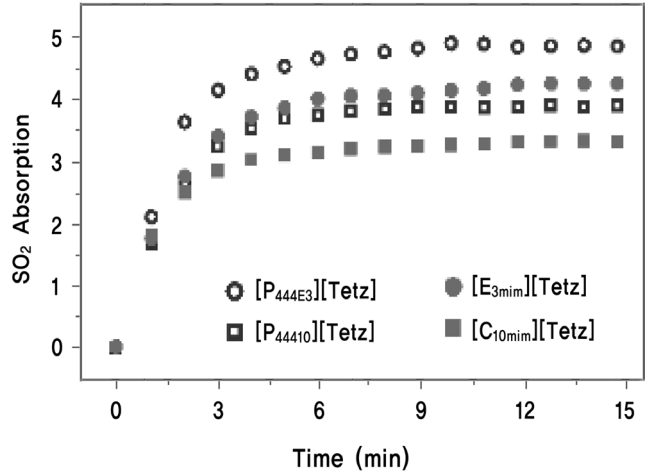
**Figure 10.** SO<sub>2</sub> absorption-desorption cycles of E<sub>1</sub> (▲), E<sub>3</sub> (○), and [TMG]Lactate (▽). In each cycle, SO<sub>2</sub> is absorbed at 30 °C and at atmospheric pressure, and desorbed at 100 °C [22].

행될수록 그 흡수량이 감소하는 것을 관찰할 수 있다.

최근 에테르 그룹이 치환된 양이온과 아졸계 음이온으로 이루어진 이온성액체를 합성하고 이의 SO<sub>2</sub> 흡수량을 에테르그룹이 없는 아졸계 이온성액체의 흡수량과 비교한 연구결과가 발표되었다(Figure 11, 12)[23]. 앞선 연구결과에 의하면 양이온의 에테르 그룹과 음이온의 테트라졸 그룹이 동시에 SO<sub>2</sub>를 흡수할 수 있으므로 한가지 작용기만을 갖고 있는 이온성액체에 비하여 훨씬 더 증가한 SO<sub>2</sub> 흡수능을 기대할 수 있다. 그러나 실제로 측정된 값은 [P<sub>444</sub>E<sub>3</sub>][Tetz]의 경우 SO<sub>2</sub> 1 bar, 20 °C에서 이온성액체 1 몰당 5 몰로 한가지 작용기만을 갖고 있는 경우에 비하여 크게 증가했다고 할 수 없다(Figure 12).

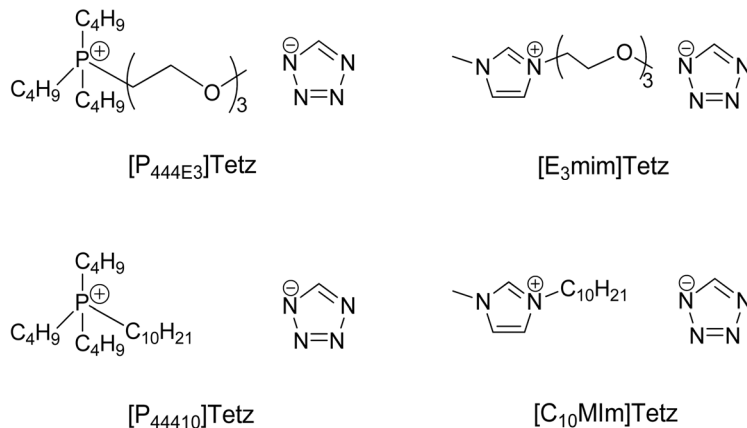
#### 4. 향후 전망

지금까지 SO<sub>2</sub> 흡수제로서 개발된 다양한 이온성액체계 화합물을 살펴보았다. 작용기가 존재하지 않는 이온성 액체로부



**Figure 12.** Comparison of the SO<sub>2</sub> absorption processes by ILs as a function of time at 20 °C and 1 bar.

터 시작하여 다양한 종류의 양이온 및 음이온 그리고 특정한 구조의 작용기의 개발을 통해 SO<sub>2</sub> 흡수능을 이온성액체 몰 당 최고 6몰까지 증가시킬 수 있었다. 그러나 실제로 배가스 내에 존재하는 SO<sub>2</sub>를 선택적으로 포집하는데 이와 같은 이온성액체를 실제로 사용하기에는 아직 많은 문제를 해결해야 할 필요가 있다. 예를 들면 배가스 중 매우 적은 부분만 차지하고 있는 SO<sub>2</sub>를 어떻게 선택적으로 분리할 것인지, 탈기 시 질소를 사용하지 않으면서 최소의 에너지를 사용하여 SO<sub>2</sub>를 어떻게 회수할지 등등 많은 과제가 남아있다. 물론 이온성액체 개발 이전에도 탈황을 위한 많은 촉매 및 공정들이 개발되어 왔고 현재에도 더 훌륭한 재료 및 시스템의 개발을 위해 다양한 각도에서 연구가 진행되고 있다. 그럼에도 우리가 이온성액체에 주목해야 하는 이유는 새로움에 대한 가능성 때문이다. 본 총설에서는 SO<sub>2</sub> 흡수를 위한 다른 다양한 접근들, 예를 들면 SO<sub>2</sub> 흡수 장치와 관련된 시스템적 접근 혹은 SO<sub>2</sub> 용해 자체의 물리 화학적 해석 등을 다루지 않고 오직 흡수액 구조에 대한 SO<sub>2</sub> 흡수 변화량에만 집중하였다. 그 이유는 기존의 한계를 뛰어넘을 수 있는 원천기술은 새로운 물질의 개발에서 시작되기 때문



**Figure 11.** Structures of dual functionalized ILs and azole-based ILs.

이다. 이러한 관점에서 다른 화학물질에 비하여 비교적 최근 알려졌을 뿐만 아니라 그 자체에 무궁한 구조다양성을 갖고 있는 이온성액체가 향후 지구온난화 등의 문제에 어떠한 해결책을 줄 수 있을지 아직은 예측하기 어렵지만 그 새로움에 많은 기대를 건다.

## 감사

이 논문은 교육과학기술부의 재원으로 Korea CCS R&D Center의 지원을 받아 작성하였으며, 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

- Ma, X., Kaneko, T., Tashimo, T., Yoshida, T., and Kato, K., "Use of Limestone for SO<sub>2</sub> Removal from Flue Gas in the Semidry FGD Process with a Powder-particle Spouted Bed," *Chem. Eng. Sci.*, **49**, 4643-4652 (2000).
- Ryu, H. J., Grace J. R., and Li, C. J., "Simultaneous CO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub> Capture Characteristics of Three Limestones in a Fluidized-bed Reactor," *Energy Fuels*, **20**, 1621-1628 (2006).
- Wu, S., Sumie, N., Su, C., and Sasaoka, E., "Preparation of Macroporous Lime from Natural Lime by Swelling Method with Water and Acetic Acid Mixture for Removal of Sulfur Dioxide at High-temperature," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 1352-1356 (2002).
- O'Keefe, D., Allen, C., Besenbruch, G., Brown, L., Norman, J., and Sharp, R., "Preliminary Results from Bench-scale Testing of a Sulfur Iodine Thermochemical Water-splitting Cycle," *Int. J. Hydrogen Energy*, **7**(5), 381-392 (1982).
- Norman, J. H., Mysels K. J., Sharp, R., and Williamson, D., "Studies of the Sulfur-iodine Thermochemical Water-splitting Cycle," *Int. J. Hydrogen Energy*, **7**(7), 545-556 (1982).
- Boniface, J., Shi, Q., Y. Q. Li., Cheung, J. L., Rattigan, O. V., Davidovits, P., Worsnop, D. R., Jayne J. T., and Kolb, C. E., "Uptake of Gas-Phase SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, and CO<sub>2</sub> by Aqueous Solutions," *J. Phys. Chem. A*, **104**, 7502-7510 (2000).
- Haertel G. H., "Low-volatility Polar Organic Solvents for Sulfur Dioxide, Hydrogen Sulfide, and Carbonyl Sulfide," *J. Chem. Eng. Data*, **30**, 57-61 (1985).
- Anderson, J. L., Dixon, J. K., and Brennecke, J. F., "Solubility of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, and N<sub>2</sub> in 1-Hexyl-3 methylpyridinium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide: Comparison to Other Ionic Liquids," *Acc. Chem. Res.*, **40**, 1208-1216 (2007).
- Aki, S. N. V. K., Mellein, B. R., Saurer, E. M., and Brennecke, J. F., "High-Pressure Phase Behavior of Carbon Dioxide with Imidazolium-based Ionic Liquids," *J. Phys. Chem. B*, **108**, 203 55-20365 (2004).
- Beckman, E. J., "A Challenge for Green Chemistry: Designing Molecules that Readily Dissolve in Carbon Dioxide," *Chem. Commun.*, 1885-1888 (2004).
- Muldoon, M. J., Aki, S. N. V. K., Anderson, J. L., Dixon, J. K., and Brennecke, J. F., "Improving Carbon Dioxide Solubility in Ionic Liquids," *J. Phys. Chem. B*, **111**, 9001-9009 (2007).
- Tempel, Daniel J., Henderson, Philip B., Brzozowski, Jeffrey R., Pearlstein, Ronald M., and Cheng, Hansong., "High Gas Storage Capacities for Ionic Liquids through Chemical Complexation" *J. Am. Chem. Soc.*, **130**(2), pp. 400-401 (2008).
- [http://en.wikipedia.org/wiki/Sulfur\\_dioxide](http://en.wikipedia.org/wiki/Sulfur_dioxide)
- Huang, Jun., Riisager, Anders., Wasserscheid, Peter., and Fehrmann, Rasmus., "Reversible Physical Absorption of SO<sub>2</sub> by Ionic Liquids," *Chem. Commun.*, 4027-4029 (2006).
- Anderson, Jessica L., Dixon, Janeille K., Maginn, Edward J., and Brennecke, Joan F., "Measurement of SO<sub>2</sub> Solubility in Ionic Liquids," *J. Phys. Chem. B*, **110**, **31**, 15059-15062 (2006).
- Lee, Ki Yong., Gong, Gyeong Taek., Song, Kwang Ho., Kim, Honggon., Jung, Kwang-Deog., and Kim, Chang Soo., "Use of Ionic Liquids as Absorbents to Separate SO<sub>2</sub> in SO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> in Thermochemical Processes to Produce Hydrogen," *Int. J. Hydrogen Energy*, **33**, 6031-6036 (2008).
- Lee, Ki Young., Kim, Chang Soo., Kim, Honggon., Cheong, Minserk., Mukherjee, Deb Kumar., and Jung, Kwang-Deog., "Effects of Halide Anions to Absorb SO<sub>2</sub> in Ionic Liquids," *Bull. Korean Chem. Soc.*, **31**(7), 1937-1940 (2010).
- Wu, Weize., Han, Buxing., Gao, Haixiang., Liu, Zhimin., Jiang, Tao., and Huang, Jun., "Desulfurization of Flue Gas: SO<sub>2</sub> Absorption by an Ionic Liquid," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 2415-2417 (2004).
- Jun, Huang., Riisager, Anders., Berg, Rolf W., and Fehrmann, Rasmus., "Tuning Ionic Liquids for High Gas Solubility and Reversible Gas Sorption," *J. Molecular Catalysis A: Chemical*, **279**, 170-176 (2008).
- Wang, Congmin., Cui, Guokai., Luo, Xiaoyan., Xu, Yingjie., Li, Haoran., and Dai, Sheng., "Highly Efficient and Reversible SO<sub>2</sub> Capture by Tunable Azole-Based Ionic Liquids through Multiple-site Chemical Absorption," *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 11916-11919 (2011).
- Shang, Ying., Li, Hongping., Zhang, Suojian., Xu, Hui., Wang, Zanxia., Zhang, Li., and Zhang, Jianmin., "Guanidinium-based Ionic Liquids for Sulfur Dioxide Sorption," *Chemical Engineering J.*, **175**, 324-329 (2011).
- Hong, Sung Yun., Im, Jinkyu., Palgunadi, Jelliarko., Lee, Je Seung., Lee, Sang Deuk., Kim, Hoon Sik., Cheong, Minserk., and Jung, Kwang-Deog., "Ether-functionalized Ionic Liquids as Highly Efficient SO<sub>2</sub> Absorbents," *Energy Environ. Sci.*, **4**, 1802-1806 (2011).
- Cui, Guokai., Wang, Congmin., Zheng, Junjie., Guo, Yan., Luo, Xiaoyan., and Li, Haoran., "Highly Efficient SO<sub>2</sub> Capture by Dual Functionalized Ionic Liquids through a Combination of Chemical and Physical Absorption," *Chem. Commun.*, **48**, 2633-2635 (2012).



24. Ren, Shuhang., Hou, Yucui., Wu, Weize., Liu, Qingya., Xiao, Yunfei., and Chen, Xiaoting., "Properties of Ionic Liquids Absorbing SO<sub>2</sub> and the Mechanism of the Absorption," *J. Phys. Chem. B*, **114**, 2175-2179 (2010).
25. Yuan, Xiao Liang., Zhang, Suo Jiang., and Lu, Xing Mei., "Hydroxyl Ammonium Ionic Liquids: Synthesis, Properties, and Solubility of SO<sub>2</sub>," *J. Chem. Eng. Data*, **52**, 596-599 (2007).
26. Jessop, Philip G., Heldebrant, David J., Li, Xiaowang., Eckert, Charles A., Liotta, Charles L., "Reversible nonpolar-to-polar solvent," *Nature* 2005, **436**, 1102.
27. Heldebrant, David J., Yonker, Clement R., Jessop, Philip G., and Phan, Lam., "Reversible Uptake of COS, CS<sub>2</sub>, and SO<sub>2</sub>: Ionic Liquids with O-Alkylxanthate, O-Alkylthiocarbonyl, and O-Alkylsulfite Anions," *J. Phys. Chem. B*, **113**, 4739-4743 (2009).