

이온성 액체의 황화수소의 포집을 위한 스크리닝 기법의 활용

Application of Screening Technology for Capture of Hydrogen Sulfide Using Ionic Liquids

한상일^a, 이봉섭^{b*}Sangil Han^a, Bong-Seop Lee^{b*}^a Department of Chemical Engineering, Changwon National University, Changwon, Gyeongnam, 51140, Republic of Korea^b Department of Chemical Engineering, Division of Chemical and Biological Engineering, Kangwon National University, Chuncheon, Gangwon, 24341, Republic of Korea

Received 21 September 2019; Revised 7 October 2019; Accepted 7 October 2019

Abstract

Hydrogen sulfide (H₂S) is mainly produced along with methane and hydrocarbons in many gas fields as well as hydrodesulfurization processes of crude oils containing sulfur compounds and the emission of H₂S has a considerable effect on both environmental problem and human health aspects due to formation of, e.g. acid rain and smog. In recent years, ionic liquids (ILs) have been proposed as the most promising solvents for CO₂ and hazardous pollutants capture, such as H₂S and sulfur dioxide (SO₂). In this work, we demonstrate the use of the predictive COSMO-SAC model for the prediction of Henry's law constant of H₂S in ILs. Furthermore, the method is used to screen for potential IL candidates for H₂S capture from a set of 2,624 ILs formed from 82 cations and 32 anions. The effects of cation on the Henry's law constant of H₂S such as (i) the variation of the alkyl chain length on cation, (ii) the substituent of methyl group (-CH₃) for H in C(2) position and (iii) the change of ring structure for cation family are clearly predicted by COSMO-SAC model.

Keywords: Hydrogen sulfide, Ionic Liquid, Henry's Law constant, COSMO-SAC

1. 서론

황화수소 (H₂S)는 주로 많은 가스 분야와유황 화합물을 함유 한 원유의 수소화 탈황 공정에서 메탄(methane)과 탄화수소 (hydrocarbons)와 함께 생산되며, 황화수소의 배출은 산성비와 스모그의 형성으로 인한 환경 문제와 인간의 건강 측면에 상당한 영향을 미친다^{1, 2}. 연도 가스 탈황(flue gas desulfurization, FGD) 및 아민 스크리빙(amine scrubbing)과 같은 황화수소 제거를 위한 효과적인 방법이 개발되었다. 그러나 이들 모두는 물의 대량 소비, 용매 손실, 아민 용액의 안정성과 같은 몇 가지 단점을 갖는다.

최근 10여 년 동안, 이온성 액체(ionic liquids, ILs)는 무시할 수 있는 증기압, 열적 및 화학적 안정성 그리고 무기물, 유기물 및 고분자를 포함하여 각종 재료를 녹이기 위한 능력 등의 매력적인 특성들

때문에 이산화탄소(CO₂)와 황화수소 (H₂S) 및 이산화황(SO₂)과 같은 유해 오염 물질 포집을 위한 가장 유망한 용매로 제안되어 왔다. 또한, 이온성 액체는 다양한 양이온 및 음이온 간의 거의 무제한 조합에 의해 변화시킬 수 있어 "designer solvent"라고 불린다. 결과적으로, 이온성 액체는 화학 반응, 화학 처리 및 전자 장치로 적용 가능하며, 이와 같은 광범위한 응용분야로 인하여 상당한 학술적 및 상업적 관심을 끌고 있는 실정이다.

이온성 액체를 포함하는 용액내 용질의 물성을 묘사하기 위한 많은 방법이 개발되었다. 상태 방정식(equation of state, EOS)과³ 활동 계수 모델(activity coefficient model)들은⁴ 모델매개 변수를 실험 데이터의 일부(또는 전체)에 회귀하여 얻으며, 해석식(analytical expressions)을 사용하여 ILs에서 CO₂의 용해도를 정확하게 묘사할 수 있다. 분자 시뮬레이션⁵ 방법은 기초적인 분자 상호 작용을 기반으로 용해도를 결정한다. 그러나, 이와 같은 방법은 종종 고 사양

* Corresponding author. Tel.: +82-33-250-6332

fax: +82-33-251-5559

E-mail address: bslee0425@kangwon.ac.kr (Bong-Seop Lee).

의 컴퓨터를 요구하며, 상당한 계산시간이 소요된다. Quantitative Structure Property Relationship (QSPR)^[6] 모델은 용해도와 분자들의 물성 사이의 반-이론적인(semi-theoretical) 관계를 구성하기 위해 지배적인 분자 서술자(descriptor)를 확인한다. 최근, COSMO-RS^[7]와 COSMO-SAC^[8]과 같은 계산화학 용매화(solvation) 계산의 결과에 근거한 통계역학적 방법들은 이온성 액체 용액의 다양한 물성에 대하여 사전 예측할 수 있는 능력을 보였다. COSMO-based 방법의 한 가지 매력적인 특징은 조절 가능한 매개 변수들(adjustable parameters)을 포함하지 않으며, 모든 유형의 이온성 액체의 용액에 쉽게 적용할 수 있다는 점이다. 따라서, 이와 같은 모델은 특히, 황화 수소(H₂S)의 포집을 위한 잠재적인 이온성 액체 후보 물질을 스크리닝(screening) 하는데 적합하다.

본 연구에서는 Hsieh 등^[9]이 개발한 COSMO-SAC 예측모델은 ILs 용매에서 용질인 H₂S의 헨리 법칙 상수(Henry's law constant)를 예측하기 위하여 이용되었다. 또한 이 방법은 82 양이온과 32 음이온으로 형성된 2,624 개의 이온성 액체들에서 H₂S의 포집능력이 뛰어난 잠재적인 이온성 액체의 후보군을 스크리닝 하는데 사용되었다.

2. 이론 및 모델

2.1 열역학적 배경

용매에서 기체의 용해도는 헨리의 법칙에 의해 아래와 같이 종종 기술된다.

$$H_{i/IL}(T, P) = \lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{f_i^l(T, P, x_i)}{x_i} = \lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{f_i^v(T, P, y_i)}{x_i} \quad (1)$$

여기서 $H_{i/IL}(T, P)$ 는 이온성 액체(IL)내 기체분자(i)의 헨리상수를 의미하며, x_i 는 이온성 액체내 녹아있는 기체분자의 몰분율(mole fraction)을 의미한다. 또한 f_i^l 와 f_i^v 는 액체 상과 기체 상에 녹아 있는 기체분자의 퓨가시티(fugacity)를 각각 의미한다. 이온성 액체의 증기압은 무시 가능하기 때문에 계(system)의 전체 증기압은 가스 분자의 부분 증기압(partial vapor pressure)와 같다고 가정할 수 있다. 즉, 기체 상의 퓨가시티는 순수한 가스의 퓨가시티로 가정된다. 또한, 순수한 가스 분자의 퓨가시티 계수(fugacity coefficient)는 1에 근접기 때문에 가스 분자의 몰분율이 0에 근접할 때, 헨리 상수는 아래의 관계식으로부터 얻을 수 있다.

$$H_{i/IL}(T, P) = r_i^\infty P_i^{sat} \quad (2)$$

여기서 P_i^{sat} 는 순수 가스성분의 포화증기압(saturated vapor pressure)이며, DIPPR 801 데이터베이스(database)와 NIST의 Antoine 식

으로부터 계산할 수 있다. 이때, 가스 분자 성분의 활동도계수는 COSMO-SAC^[9] 모델로부터 계산된다.

2.2 COSMO-SAC 모델

COSMO-SAC 모델에서는 활동 계수는 조합 항(combinatorial term, *comb*)과 잔류 항(residual term, *res*)의 두 기여들의 결과로 정의될 수 있다.

$$\ln \gamma_i^{COSMO-SAC} = \ln \gamma_i^{res} + \ln \gamma_i^{comb} \quad (3)$$

잔여 항은 표면 접촉을 통한 분자들 간의 인력에 의한 상호 작용의 차이로 인한 유체의 비이상성(non-ideality)을 설명한다. 혼합물에서 구성 성분 i 의 활동도 계수는 다음과 같이 표면 세그먼트(segment) 기여들의 합으로부터 결정된다.

$$\ln \gamma_i^{res} \equiv n_i \sum_t^{nhb, OH, OT} \sum_{\sigma_m} p_i^t(\sigma_m^t) \ln \left[I_S^t(\sigma_m^t) - I_i^t(\sigma_m^t) \right] \quad (4)$$

조합 항은 분자의 크기와 형태의 차이로부터 발생하는 성분들 간의 반발 작용에 기인한 비이상성을 고려한다. COSMO-SAC 모델에서는 Staverman-Guggenheim^[39] 조합 항이 사용된다.

$$\ln \gamma_i^{comb} = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (5)$$

$\phi_i = x_i q_i / (\sum_j x_j q_j)$, $\theta_i = x_i r_i / (\sum_j x_j r_j)$, $l_i = z/2((r_i - q_i) - (r_i - 1))$ 이고, $z = 10$ 이다. 여기서 r_i 와 q_i 는 정상화된 부피와 표면면적 파라미터이다. 즉, $q_i = A_i/q^0$ 이고 $r_i = V_i/r^0$, 여기서 A_i 는 캐비티(cavity)의 표면면적이고, V_i 는 캐비티의 부피이다. 이들은 COSMO 계산을 통하여 얻어진다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Henry's Law 상수

황화수소 포집을 위한 사전(priori) 예측모델로서의 COSMO-SAC 모델의 능력을 평가하기 위해서, 다른 이온성 액체 안에서의 CO₂, SO₂, 혹은 H₂S와 같은 가스 분자, 알칸, 알칸 및 아로마와 같은 매우 다른 특성의 다양한 물질에 대하여 헨리상수를 계산하였다. 예측된 결과는 Fig. 1에서 볼 수 있듯이, 실험 데이터와 잘 일치하였으며 그 결과는 Table 1에 나타내었다. 실험으로부터 얻어진 헨리상수는 넓은 범위에 분포한다는 사실을 고려했을 때, COSMO-SAC 모델로부터 예측된 많은 이온성 액체에서의 다양한 물질의 헨리상수는 합리적이라는 것을 알 수 있다. 예측된 값들은 -2.68 MPa에서 2.65 MPa까지의 넓은 범위에 걸쳐 실험 데이터와 잘 일치하였다.

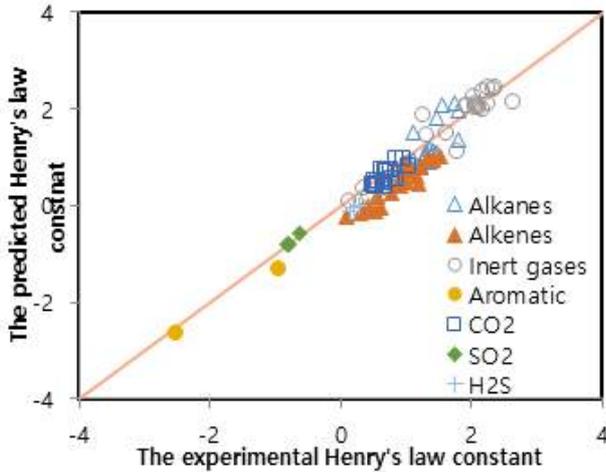


Fig. 1 The predicted Henry's law constant of various gas molecules.

3.2 Screening of ILs

이와 같은 예비 계산에 근거하여 82개의 양이온과 32개의 음이온의 조합으로 구성된 이온성 액체에서의 황화수소의 헨리상수의 스크리닝이 적합한 이온성 액체의 설계를 위하여 2,624개의 이온성 액체에서의 황화수소의 헨리상수 예측이 수행되었다. 이와 같은 계산은 1 bar 및 298.15 K에서 수행되었다. (i) 양이온에서의 알킬체인 (alkyl chain) 길이의 변화, (ii) C(2) 위치의 수소(H)에 대한 메틸 작용기(-CH₃)의 치환, (iii) 양이온 계열에 대한 링(ring)구조의 변화에 따라 양이온은 황화수소의 용해도에 영향을 미친다. 황화수소의 헨리상수는 양이온의 알킬체인의 길이가 증가함에 따라, C(2) 위치의 수소 원자가 치환됨에 따라 증가한다. 즉, 황화수소의 용해도는 감소한다. 또한, 양이온 계열의 이온성 액체의 링구조의 변화에 따라 황화수소의 예측된 헨리상수는 [C4Mpy][TF2N] > [C4Mpyrr][TF2N] > [C4MIM][TF2N] > [C4py][TF2N]의 순서를 보였다. 비록 음이온의 분자구조의 변화를 주는 것은 쉽지 않지만, 용해도에 매우 큰 영향을 준다. 음이온의 경향에 따른 이온성 액체의 황화수소에 대한 헨리상수는 음이온과 황화수소의 상호작용 세기의 상당한 차이로 인한 헨리상수의 차이는 Fig 2에서 볼 수 있다. 예측된 결과에서 볼 수 있듯이, 음이온 중 불소화 알킬 체인을 가지는 이온성 액체에서의 황화수소의 헨리상수는 불소화에 따라 [PF6] < [OTf] < [BF4] < [TF2N] < [TF2C] < [TF5N] < [TF5P]의 경향성을 보인다.

4. 결론

본 연구에서는 많은 조합으로 인하여 상당한 규모의 개수를 갖는 이온성 액체중 H₂S 포집을 위한 좋은 후보군의 이온성 액체를

Table 1 The prediction of Henry's law constant of various gas molecules

Gas	IL	T [K]	Exp. lnH	COSMO-SAC	
Toluene	[C10MIM][TF2N]	293	-2.495	-2.675	
Benzene	[C4MIM][BF4]	298	-0.921	-1.332	
Ethylene	[C2MIM][OTf]	313.15	1.326	0.982	
	[C2MIM][DCA]	313.15	1.52	1.012	
	[C4MIM][TF5N]	303.15	0.919	0.409	
	[C6Mpy][TF2N]	283	0.785	0.27	
	[C6TMA][TF2N]	303.15	0.99	0.481	
	[C2MIM][TF2N]	303.15	1.17	0.601	
	[C6MIM][TF2N]	303.15	1.18	0.446	
	[C4MIM][PF6]	283	1.097	0.725	
	[C4MIM][BF4]	313.15	1.4	0.938	
	[C2MIM][OTf]	303.15	1.412	0.924	
	Propylene	[TC4MA][TF2N]	303.15	0.32	-0.149
		[C6TMA][TF2N]	303.15	0.43	0.006
[C4MIM][TF5N]		303.15	0.52	-0.105	
[C2MIM][TF2N]		303.15	0.562	0.17	
[C4MIM][PF6]		303.15	0.898	0.538	
[C6MIM][TF2N]		303.15	0.61	-0.046	
[C4MIM][BF4]		313.15	0.94	0.631	
[C2MIM][OTf]		303.15	0.94	0.613	
Butane	[C2MIM][DCA]	313.15	1.095	0.709	
	[C6TMA][TF2N]	303.15	0.34	-0.084	
	[C4MIM][TF2N]	280	0.076	-0.252	
	[C2MIM][OTf]	313.15	0.98	0.855	
	[C4MIM][BF4]	313.15	1.04	0.735	
	[C2MIM][DCA]	313.15	1.23	0.806	
Propane	[C4MIM][TF2N]	280	0.553	0.173	
	[C2MIM][TF2N]	303.15	0.84	0.541	
	[C4MIM][BF4]	313.15	1.39	1.008	
	[C2MIM][DCA]	313.15	1.48	1.074	
	[C2MIM][OTf]	313.15	1.31	1.11	
Ethane	[C4MIM][PF6]	313.15	1.27	1.035	
	[C6MIM][TF2N]	283.32	0.743	0.528	
	[C2MIM][TF2N]	303.15	1.02	0.921	
	[C4MIM][TF2N]	298	0.987	0.735	
	[C4MIM][PF6]	283	1.369	1.176	
	[C4MIM][BF4]	283.02	1.411	1.114	
	[C2MIM][DCA]	313.15	1.81	1.358	
Methane	[C6Mpy][TF2N]	298	1.477	1.803	
	[C4MIM][MeSO4]	293.15	1.55	2.091	
	[TC4MA][TF2N]	303.15	1.11	1.517	
	[C2MIM][TF2N]	313.15	1.735	2.131	
N2	[C4MIM][PF6]	283.31	1.803	1.949	
	[C6MIM][TF2N]	313.15	1.949	2.024	
	[C2MIM][TF2N]	313.15	2.059	2.24	
	[TC4MA][TF2N]	303.15	1.27	1.843	
	[C4MIM][BF4]	283.2	2.198	2.328	
	[C4MIM][DCA]	313.15	1.33	1.434	
O2	[TC4MA][TF2N]	303.15	1.33	1.434	
	[C4MIM][BF4]	283.25	2.178	1.983	
	[C6Mpy][TF2N]	293	1.625	1.488	
Ar	[C4MIM][PF6]	313	2.079	2.061	
	[C4MIM][BF4]	283.01	2.127	2.014	
	[C4MIM][PF6]	283.4	1.935	2.055	

Table 1 Continue

Gas	IL	T [K]	Exp. lnH	COSMO-SAC
H2	[C4MIM][OeSO4]	313.33	2.277	2.094
	[C2MIM][EtSO4]	316.29	2.358	2.367
	[C4MIM][MeSO4]	293.3	2.828	2.213
	[C4MIM][TF2N]	298.15	2.65	2.106
	[C6MIM][TF2N]	283.88	2.073	1.993
		303.43	2.114	2.059
		[C4MIM][BF4]	313.25	2.379
H2S	[C4MIM][PF6]	313.29	2.269	2.403
	[C4MIM][TF2N]	303.15	0.137	-0.119
	[C4MIM][BF4]	303.15	0.19	-0.04
C2H5F	[C4MIM][PF6]	303.15	0.27	-0.018
	[C4MIM][PF6]	298.15	0.149	0.07
CH3F	[C4MIM][PF6]	323.15	0.375	0.315
	[C4MIM][PF6]	298.15	0.45	0.172
CF4	[C4MIM][PF6]	323.15	0.661	0.32
	[C6MIM][TF2N]	293.3	1.792	1.088
SO2	[C6Mpy][TF2N]	298	-0.81	-0.822
	[C6MIM][TF2N]	298	-0.785	-0.794
		313	-0.64	-0.589
	[C6MIM][TF2N]	298	-0.785	-0.794

* The Henry's law constant for other gases except CH₄, N₂ and H₂ is predicted by using saturated vapor pressure calculated by Antoine equation obtained from NIST webbook

제시하기 위하여 COSMO-SAC 예측모델을 이용하여 IL에서 H₂S의 Henry's law 상수를 계산하였다. 예측된 헨리 상수는 넓은 온도 범위와 다양한 이온성 액체와 가스 분자, 알켄(alkene) 및 알칸(alkane)과 같은 매우 다른 특성의 다양한 물질에 대하여 실험 데이터와 잘 일치하는 경향을 보였다. 이와 같은 예비 계산에 근거하여 82개의 양이온과 32개의 음이온의 조합으로 구성된 이온성 액체의 설계를 위하여 2,624개의 이온성 액체에서의 황화수소의 헨리상수 예측이 수행되었다. 예측된 황화수소의 헨리상수는 양이온의 알킬체인의 길이가 증가함에 따라, C(2) 위치의 수소(H)가 치환됨에 따라 증가한다. 또한, 양이온 계열의 이온성 액체의 링구조의 변화에 따라 황화수소의 예측된 헨리상수는 [C4Mpy][TF2N] > [C4Mpyr][TF2N] > [C4MIM][TF2N] > [C4py][TF2N]의 순서를 보였다. 음이온의 경향에 따른 이온성 액체의 황화수소에 대한 헨리상수는 음이온의 불소화에 따라 [PF6] < [OTf] < [BF4] < [TF2N] < [TF2C] < [TF5N] < [TF5P]의 경향성을 보였다.

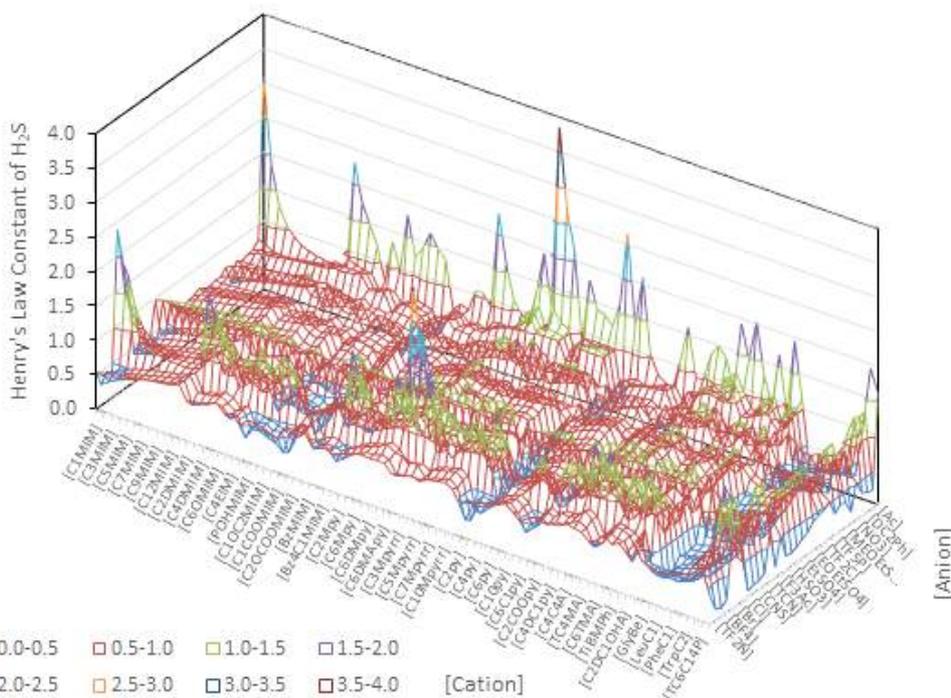


Fig. 2 The predicted Henry's law constant of H₂S in ILs consisted of 82 cations and 32 anions.

References

- [1] F.S.a.T. Manning, R. E., 1991, Oilfield Processing of Petroleum Volume One: Natural Gas., PennWell Books: Tulsa.
- [2] S.J. Smith, J. van Aardenne, Z. Klimont, R.J. Andres, A. Volke, S. Delgado Arias, 2011, Anthropogenic sulfur dioxide emissions: 1850-2005, Atmos. Chem. Phys., 11 1101-1116.
- [3] J. Kumelan, A.P.S. Kamps, D. Tuma, A. Yokozeki, M.B. Shiflett, G. Maurer, 2008, Solubility of tetrafluoromethane in the ionic liquid [hmim] [Tf2N], J. Phys. Chem. B, 112 3040-3047.
- [4] J. Wang, W. Sun, C. Li, Z. Wang, 2008, Correlation of infinite dilution activity coefficient of solute in ionic liquid using UNIFAC model Fluid Phase Equilibria, 264 235-241.
- [5] D. Kerle, R. Ludwig, A. Geiger, D. Paschek 2009, Temperature Dependence of the Solubility of Carbon Dioxide in Imidazolium-Based Ionic Liquids, J. Phys. Chem. B, 113 12727-12735.
- [6] D.M. Eike, J.F. Brennecke, E.J. Maginn, 2004, Predicting Infinite-Dilution Activity Coefficients of Organic Solutes in Ionic Liquids, Ind. Eng. Chem. Res., 43 1039-1048.
- [7] Y.S. Sistla, A. Khanna, 2011, Validation and Prediction of the Temperature-Dependent Henry's Constant for CO₂-Ionic Liquid Systems Using the Conductor-like Screening Model for Realistic Solvation (COSMO-RS), J. Chem. Eng. Data, 56 4045-4060.
- [8] B.-S. Lee, S.-T. Lin, 2013, Prediction of phase behaviors of ionic liquids over a wide range of conditions, Fluid Phase Equilib., 356 309-320.
- [9] C.M. Hsieh, S.I. Sandler, S.T. Lin, 2010, Improvements of COSMO-SAC for vapor-liquid and liquid-liquid equilibrium predictions, Fluid Phase Equilib., 297 90-97.