(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0064907
(43) 공개일자 2009년06월22일

(51) Int. Cl.
B01D 43/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-0132283
(22) 출원일자 2007년12월17일
심사청구일자 2007년12월17일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천 남구 용현동 253 인하대학교
(72) 발명자
구윤모
인천광역시 남구 용현동 253
하성호
인천광역시 남구 용현동 253
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이원희

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 초음파 미립화를 이용한 이온성 액체의 회수방법

(57) 요 약

본 발명은 초음파를 이용한 이온성 액체의 회수방법에 관한 것으로, 반응매질로 사용된 이온성 액체 또는 반응매질이나 이상계의 형성 등을 통해 물을 포함한 다른 용매와 혼합 또는 이상계를 형성하고 있는 이온성 액체를 초음파를 통해, 물 또는 다른 용매를 선택적으로 미립화하여, 고가의 이온성 액체를 효율적으로 분리 및 회수하여 재사용할 수 있어, 이온성 액체를 이용하는 공정의 원가 절감과 생산성 향상에 유용하게 사용될 수 있다.

대 표 도 - 도1

(72) 발명자

이상현

인천광역시 남구 용현동 253

마이란

인천광역시 남구 용현동253

특허청구의 범위

청구항 1

이상계의 형성이나 반응 매질에 첨가제로 사용된 이온성 액체를 초음파 미립화를 이용하여 회수하는 이온성 액체의 회수방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 이온성 액체의 회수는 상기 이온성 액체와 혼합된 용매를 초음파에 의해 미립화시켜 주입되는 공기를 통해 분리되어 회수되는 것을 특징으로 하는 이온성 액체의 회수방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 이상계는 상호 용해되지 않는 이온성 액체, 및 유기용매 또는 물이 형성하는 액-액 평형에 이용되는 것인 이온성 액체의 회수방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 첨가제로 사용된 이온성 액체는 용매, 공용매, 보조용매, 또는 첨가제로 포함되어 반응 매질에 존재하는 것임을 특징으로 하는 이온성 액체의 회수 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 이온성 액체는 양이온으로는 디알킬이미다졸륨(dialkylimidazolium), 알킬피리디늄(alkylpyridinium), 4급 암모늄 또는 4급 포스포늄을 사용하고, 음이온으로는 NO_3^-, BF_4^-, $AlCl_4^-$, $Al_2Cl_7^-$, AcO^-, PF_6^-, TfO^-(trifluoromethanesufonate, $CF_3SO_3^-$), Tf_2N^-(trifluoromethanesulfonylamide, $(CF_3SO_2)_2N$), $CH_3CH(OH)CO_2^-$(L-lactate), 및 SbF^- 사용하는 것을 특징으로 하는 이온성 액체의 회수방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 초음파는 20 kHz ~ 30 MHz인 것을 특징으로 하는 이온성 액체의 회수방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 회수 방법은 초원심 분리, 여과, 흡수, 담체를 이용한 흡착 및 탈착과정을 더 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 이온성 액체의 회수 방법.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

<1> 본 발명은 초음파 미립화를 이용한 이온성 액체의 분리 및 회수방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

<2> 화학 및 석유화학 공정에서 광범위하게 사용되고 있는 휘발성 유기화합물 (volatile organic compounds; VOCs)이 대기오염의 주원인으로 밝혀짐에 따라 전세계적으로 이들 물질의 사용에 대한 규제가 점차 강화되고 있다. 현재 VOCs 문제를 해결할 수 있는 방안으로서 휘발성 유기화합물을 대체할 수 있는 차세대 청정 용매(green solvent)에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.

<3>

<4> 가장 이상적인 청정 용매는 독성 및 휘발성이 없고, 화학적/물리적으로 안정해야하며 광범위한 물질에 대한 용해도가 크고 분리 및 재사용이 용이해야 할 것이다. 이와 같은 관점에서 볼 때 최근 크게 부각되고 있는 이온

성 액체(Ionic Liquids; ILs)가 이러한 조건에 가장 부합되는 청정 용매라고 할 수 있을 것이다.

<5> 소금과 같이 금속 양이온과 비금속 음이온으로 이루어진 이온성 염 또는 염 화합물이 통상적으로 800 ℃ 이상의 고온에서 녹는 것과는 달리, 100 ℃ 이하의 온도에서 융점이 형성되어 있는 염이나 염 화합물을 이온성 액체라고 하며, 특히 상온에서 액체로 존재하는 이온성 액체를 상온 이온성 액체(room temperature ionic liquids; RTILs)라고 한다. 이러한 이온성 액체는 유기 양이온과 음이온으로 구성되어 있는 유기 염이며, 그 양이온으로는 디알킬이미다졸륨(dialkylimidazolium), 알킬피리디늄(alkylpyridinium), 4급 암모늄 및 4급 포스포늄 등이 있고, 음이온으로는 NO_3^-, BF_4^-, $AlCl_4^-$, $Al_2Cl_7^-$, AcO^-, PF_6^-, TfO^-(trifluoromethanesufonate, $CF_3SO_3^-$), Tf_2N^- (trifluoromethanesulfonylamide, $(CF_3SO_2)_2N$), $CH_3CH(OH)CO_2^-$(L-lactate), 및 SbF^- 등이 있다.

<6> 상온 이온성 액체(RTILs)는 비휘발성, 무독성, 비가연성이며 우수한 열적 안정성, 이온전도도를 지니고 있을 뿐 아니라 극성이 커서 무기 및 유기금속 화합물을 잘 용해시키며 넓은 온도범위에서 액체로 존재하는 독특한 특성을 갖고 있어 잠재성 있는 청정 용매(green solvents)로서의 가치가 높다. 촉매, 분리, 전기화학 등 광범위한 화학분야에 응용될 수 있다. 녹는점, 점도, 밀도, 소수성도, 극성도 등과 같은 이온성 액체의 화학적, 물리적 성질은 이온성 액체를 구성하는 양이온과 음이온의 구조를 변화시킴으로써 제어 가능하기 때문에 사용 목적에 부합하는 이온성 액체를 용이하게 합성할 수 있어 이온성 액체를 흔히 디자이너 용매 (designer solvent)라고 한다. 그러므로, 산업 전반에서 사용되고 있는 유해물질인 유기용매를 대체할 수 있는 친환경 용매인 이온성 액체는 화학공정, 생물공정, 화학합성, 신소재합성, 전기화학, 분석화학, 에너지환경 등의 여러 분야에서 응용 기술이 가능하다.

<7> 그러나, 이온성 액체가 이러한 장점을 지님에도 불구하고 그 낮은 가격경쟁력으로 인해 산업화에 대한 큰 문제점을 안고 있다. 따라서, 반응매질에 용매로서, 혹은 액-액 평형계 형성을 위한 용매 또는 다양한 반응 시스템에서 첨가제로 이온성 액체가 사용될 경우, 고가의 이온성 액체를 반응 시스템 후 분리하여 재사용하기 위한 공정의 개발이 시급하다. 종래 이온성 액체의 분리 방법으로는 반응 매질인 물이나 유기용매를 증발시키는 방법이 거의 유일하게 보고되어 있으며, 이 공정을 위해서는 많은 에너지가 필요하고, 또 다른 환경 오염 문제도 발생한다는 단점을 갖는다.

<8> 한편, 초음파는 20 kHz이상의 주파수를 가진, 즉 사람의 가청능력 이상의 주파수를 가진 음파를 지칭하는데, 파장이 짧아 강한 에너지를 지니고 있어 매질을 통해 다른 매체에 에너지를 쉽게 전달할 수 있는 장점이 있다.

<9> 특히, 물을 넣은 용기의 하부에 초음파를 발생시키면, 용기 내 물은 가열되어 액체 내에 작은 기포가 발생한다. 이 현상을 초음파의 공동현상이라 하며, 이에 따라 용존기체가 방출되므로, 공업적으로는 금속용해물, 광학유리, 절연유 등에서 유해한 기포를 제거하는 수단으로서 이용된다. 또한, 매질내 기포가 터질 때의 압력 및 기포 내에서의 방전 때문에 초음파를 받은 물질은 기계적인 작용을 받거나 화학변화를 일으킬 수 있다. 이와 같은 성질을 이용하여, 초음파를 이용하여 고순도가 요구되는 반도체장비 및 소재를 세척하거나, 별도의 가열장치 및 촉매없이 화합물를 결합시키거나, 절단시킨다. 나아가, 화합물의 성질상 불안정하여 에멀션화되기 어려운 물질도 초음파를 받아 미립화를 통해 분쇄되어 안정한 유액을 만들 수 있다. 또한, 상기 미립화는 분쇄작용뿐만 아니라, 응결을 통해서도 일어나는데 이를 이용하여 매연에 포함된 미세한 물질을 응결시킴으로 공기 중으로 배출되는 현상을 방지하거나, 황산공업 등에서 발생하는 작은 방울을 침강시켜 작업환경을 안전하게 유지할 수 있도록 한다.

<10>

<11> 이에, 본 발명자들은 이온성 액체와 물 또는 다른 용매가 혼합된 혼합물에 초음파를 조사하여 물 또는 다른 용매를 선택적으로 미립화함으로써, 외부에서 주입되는 공기를 통해 혼합물로부터 분리하는 방법을 알아내고, 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

<12> 본 발명의 목적은 이상계의 형성이나 반응 매질에 첨가제로 사용된 이온성 액체를 포함하는 혼합물 내에서 이온성 액체를 제외한 물 또는 유기용매를 초음파를 이용하여 미립화시켜 분리 및 회수하는 방법을 제공하는데

있다.

과제 해결수단

<13> 상기 목적을 달성하기 위해서, 본 발명은 초음파를 이용한 이온성 액체의 분리방법을 제공한다.

효 과

<14> 본 발명에 따른 이온성 액체의 회수방법은 반응매질로 사용된 이온성 액체 또는 반응매질이나 이상계의 형성 등을 통해 물을 포함한 다른 용매와 혼합 또는 이상계를 형성하고 있는 이온성 액체를 초음파를 통해, 물 또는 다른 용매를 선택적으로 미립화하여, 고가의 이온성 액체를 효율적으로 분리 및 회수하여 재사용할 수 있어, 이온성 액체를 이용하는 공정의 원가 절감과 생산성 향상에 유용하게 사용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<15> 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

<16> 본 발명은 이상계의 형성이나 반응 매질에 첨가제로 사용된 이온성 액체를 초음파를 이용하여 회수하는 이온성 액체의 회수방법을 제공한다.

<17> 구체적으로는, 본 발명은 용매, 공용매, 보조용매, 또는 첨가제로 포함되어 반응 매질에 존재하며, 상호 용해되지 않는 이온성 액체, 및 유기용매 또는 물이 형성하는 액-액 평형 이상계를 형성한 혼합물로부터 상기 이온성 액체를 초음파를 이용하여 분리 및 회수하는 방법을 포함한다.

<18> 본 발명에서 회수하는 이온성 액체는 양이온으로는 디알킬이미다졸륨(dialkylimidazolium), 알킬피리디늄(alkylpyridinium), 4급 암모늄 또는 4급 포스포늄을 사용하고, 음이온으로는 NO_3^-, BF_4^-, $AlCl_4^-$, $Al_2Cl_7^-$, AcO^-, PF_6^-, TfO^-(trifluoromethanesufonate, $CF_3SO_3^-$), Tf_2N^-(trifluoromethanesulfonylamide, $(CF_3SO_2)_2N$), $CH_3CH(OH)CO_2^-$(L-lactate), SbF^- 등을 사용하여 이들을 다양하게 조합함으로써 변화시켜 합성할수 있다.

<19> 본 발명에 따른 이온성 액체의 회수방법은 초음파에 의해 유기용매 또는 물이 미립화되어 외부에서 주입되는 공기를 통해 분리되는 방법을 포함한다.

<20> 초음파가 조사된 이온성 액체가 포함된 혼합물에서는 공동현상이 발생하고, 지속적인 초음파의 작용으로 인해 액체의 표면장력을 저하시켜 표면파의 분열을 생성시킨다. 그 결과 이온성 액체와 혼합되어 있는 물 또는 유기용매 등은 용액 표면 위에서 재분열되어 미립화되고 주입되는 공기와 함께 분리되어 효율적으로 회수될 수 있다. 상기 공기는 미립화된 물 또는 유기용매를 혼합물 외부로 배출시켜, 반응기 내에는 배출되지 않은 이온성 액체만 잔존하여, 순수한 이온성 액체를 용이하게 회수할 수 있다.

<21> 이때, 상기 공기 주입은 초음파에 의해 생성되는 미립화된 물 또는 유기용매가 외부로 배출되기위한 충분한 속도이면 제한되지않는다.

<22> 본 발명에 따라 이온성 액체를 분리하기 위한 초음파의 주파수 영역은 20 kHz ~ 30 MHz인 것이 바람직하다. 상기 영역의 주파수는 킬로미터 파, 헥터미터파, 데카미터파의 주파수를 사용하며 물 또는 유기용매를 선택적으로 미립화 시킬 수 있다.

<23> 이때, 상기 주파수가 20 kHz 미만이면 물 또는 유기용매가 미립화되지 않아 혼합물 외부로 배출되지 않는 문제가 있고, 30 MHz를 초과하면 물 또는 유기용매의 미립화 효율에 비해 에너지 소비가 큰 문제가 있다.

<24> 본 발명에 따른 이온성 액체를 분리하기 위한 초음파 조사시간은 포함된 물 또는 유기용매가 모두 배출될 때까지 조사하며, 상기 주파수가 증가할수록 초음파 조사시간은 단축될 수 있다.

<25> 또한, 본 발명에 따른 이온성 액체를 분리하기 위한 초음파 미립화 회수 공정은 초원심 분리, 여과, 흡수, 담체를 이용한 흡착 및 탈착과정을 더 포함한다.

<26> 상기 회수 공정은 이온성 액체의 큰 분자량과 밀도 및 전도성과 같은 성질을 이용하여 초원심 분리, 여과 또는 흡수, 담체를 이용한 흡착 및 탈착의 방법을 초음파와 함께 적용하면 이온성 액체의 분리효과를 더욱 증가시킬 수 있다.

<27> 상기 초원심 분리는 혼합물의 큰 분자량을 이용하여 서로 용해하지 않는 비중이 다른 액체상태를 분리하는 방법이고, 상기 여과는 유동성이 있는 고-액 혼합물을 다공성 여과막을 지나게 하여 분리하는 방법이고, 상기 흡수는 전도성을 이용하여 용질이 두 상의 경계면을 지나 1개의 상으로부터 다른 상으로 이동하게 하여 분리하는 방법이고, 상기 담체를 이용한 흡착 및 탈착은 고분자 레진이나 활성 탄소, 탄소 나노입자 등을 이용하여 이온성 액체를 선택적으로 흡착하고 온도, 및 농도 등의 변화로 탈착을 유도하는 방법이다.

<28> 이하 실시예에 의하여 본 발명을 상세히 설명한다. 단 하기 실시예는 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명이 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

<29> <제조예 1> 이온성 액체 및 물의 혼합물 제조 1

<30> [Bmim][BF_4](C-Tri)을 1 부피%로 물과 혼합한 혼합물을 제조한다.

<31> <제조예 2> 이온성 액체 및 물의 혼합물 제조 2

<32> [Bmim][BF_4]을 10 부피%로 물과 혼합한 혼합물을 제조한다.

<33> <제조예 3> 이온성 액체 및 물의 혼합물 제조 3

<34> [Bmim][BF_4]을 20 부피%로 물과 혼합한 혼합물을 제조한다.

<35> <제조예 4> 이온성 액체 및 물의 혼합물 제조 4

<36> [Bmim][BF_4]을 50 부피%로 물과 혼합한 혼합물을 제조한다.

<37> <실시예 1> 이온성 액체의 분리 및 회수 1

<38> 상기 제조예 1에서 제조된 혼합물 50 ㎖을 초음파를 생성할 수 있는 진동자가 결합된 반응용기에 담고, 5 ℓ/min의 속도로 반응용기에 공기를 주입하면서 1.65 MHz의 초음파를 조사하여 이온성 액체를 분리 및 회수하였다.

<39> <실시예 2> 이온성 액체의 분리 및 회수 2

<40> 상기 제조예 1에서 제조된 혼합물 50 ㎖을 초음파를 생성할 수 있는 진동자가 결합된 반응용기에 담고, 5 ℓ/min의 속도로 반응용기에 공기를 주입하면서 2.40 MHz의 초음파를 조사하여 이온성 액체를 분리 및 회수하였다.

<41> <실시예 3> 이온성 액체의 분리 및 회수 3

<42> 상기 실시예 1에서, 상기 제조예 1 대신 상기 제조예 2를 사용한 것을 제외하고는 동일하게 수행하였다.

<43> <실시예 4> 이온성 액체의 분리 및 회수 4

<44> 상기 실시예 2에서, 상기 제조예 1 대신 상기 제조예 2를 사용한 것을 제외하고는 동일하게 수행하였다.

<45> <실시예 5> 이온성 액체의 분리 및 회수 5

<46> 상기 실시예 1에서, 상기 제조예 1 대신 상기 제조예 3를 사용한 것을 제외하고는 동일하게 수행하였다.

<47> <실시예 6> 이온성 액체의 분리 및 회수 6

<48> 상기 실시예 2에서, 상기 제조예 1 대신 상기 제조예 3를 사용한 것을 제외하고는 동일하게 수행하였다.

<49> <실시예 7> 이온성 액체의 분리 및 회수 7

<50> 상기 실시예 1에서, 상기 제조예 1 대신 상기 제조예 4를 사용한 것을 제외하고는 동일하게 수행하였다.

<51> <실시예 8> 이온성 액체의 분리 및 회수 8

<52> 상기 실시예 2에서, 상기 제조예 1 대신 상기 제조예 4를 사용한 것을 제외하고는 동일하게 수행하였다.

<53> <실험예 1> 이온성 액체의 농도에 따른 회수효율

<54> 이온성 액체의 농도에 따른 본 발명에 따른 방법의 회수 효율을 알아보기 위해, 실시예 1 ~ 8에 의해 회수되는 이온성 액체의 회수율을 하기 표 1 및 표 2에 정리하여 나타내었다.

표 1

<55>

주파수	1.65 MHz				
	초음파 조사전		초음화 조사 후		회수율(%)
	부피(㎖)	이온성액체의 질량(g)	부피(㎖)	이온성액체의 질량(g)	
실시예 1	50.00	0.5918	9.80	0.1364	23.05
실시예 3	50.00	5.8668	22.62	1.3271	22.62
실시예 5	50.00	12.5912	7.60	2.5745	20.45
실시예 7	50.00	28.8893	26.40	18.4619	63.91

표 2

<56>

주파수	2.40 MHz				
	초음파 조사전		초음파 조사후		회수율(%)
	부피(㎖)	이온성액체의 질량(g)	부피(㎖)	이온성액체의 질량(g)	
실시예 2	50.00	0.5767	10.00	0.2305	39.97
실시예 4	50.00	5.7995	7.20	1.9601	33.80
실시예 6	50.00	12.5912	7.69	11.9122	64.57
실시예 8	50.00	28.9647	24.20	27.9474	96.49

<57> 표 1에 나타낸 바와 같이,1.65 MHz를 조사한 실시예 중 이온성 액체의 농도가 1%인 실시예 1의 회수율은 23.05%, 이온성 액체의 농도가 10%인 실시예 3의 회수율은 22.62, 이온성 액체의 농도가 20%인 실시예 5는 20.45%, 이온성 액체의 농도가 50%인 실시예 7은 63.91%로 이온성 액체의 농도가 가장 높은 실시예 7의 회수율이 매우 높은 것을 확인하였다. 또한, 2.40 MHz를 조사한 실시예 중 이온성 액체의 농도가 1%인 실시예 2의 회수율은 39.97%, 이온성 액체의 농도가 10%인 실시예 4의 회수율은 33.80, 이온성 액체의 농도가 20%인 실시예 6는 64.57%, 이온성 액체의 농도가 50%인 실시예 8은 96.49%로, 특히 이온성 액체의 농도가 가장 높은 실시예 8의 회수율은 96 % 이상으로 초기 혼합한 이온성 액체의 대부분을 회수할 수 있는 것을 확인하였다.

<58> <실험예 2> 초음파 주파수에 따른 이온성 액체의 분리 효율

<59> 본 발명에 따른 회수 방법 중, 초음파 주파수에 따른 이온성 액체의 분리 효율를 알아보기위해, 상기 실시예 1 ~ 8에 의해 회수되는 이온성 액체의 회수율을 초음파 주파수에 따라 상기 표 1 및 표 2에 정리하여 나타내었다.

<60> 상기 표 1 및 표 2에 나타낸 바와 같이, 1.65 MHz를 조사한 실시예 1, 3, 5, 7의 회수율은 23 ~ 64%로 나타난 반면, 2.40 MHz를 조사한 실시예 2, 4, 6, 8의 회수율은 39 ~ 97%로 나타나 주파수가 증가함에 따라 이온성 액체의 회수율이 증가하는 것을 확인하였다.

<61> <실험예 3> 시간에 따른 이온성 액체의 분리 및 회수 효율

<62> 본 발명의 일 실시예에 따른 이온성 액체가 초음파 조사시간에 따른 회수 효율을 알아보기위해, 실시예 8을 시간에 따라 조사하여 분리 효율을 계산하여 도 2에 나타내었다.

<63> 도 2에 나타낸 바와같이, 초음파를 조사한 시간이 경과함에 따라 이온성 액체와 물 혼합물의 부피가 점차적으로 감소하여 5시간이 경과하면 초기 혼합물 부피의 50%에 도달하는 반면 반응용기에 남아 있는 이온성 액체의 양은 거의 일정함을 보여 준다. 이는 실시예 8에 2.40 MHz의 초음파를 조사할 때, 물만이 거의 선택적으로 미립화되는 것을 보여주는 것으로, 혼합물로부터 이온성 액체를 초음파를 이용하여 성공적으로 분리해 낼 수 있음을 보여준다.

도면의 간단한 설명

<64> 도 1은 본 발명에 따라 이온성 액체를 분리하기 위한 장치이고; 및

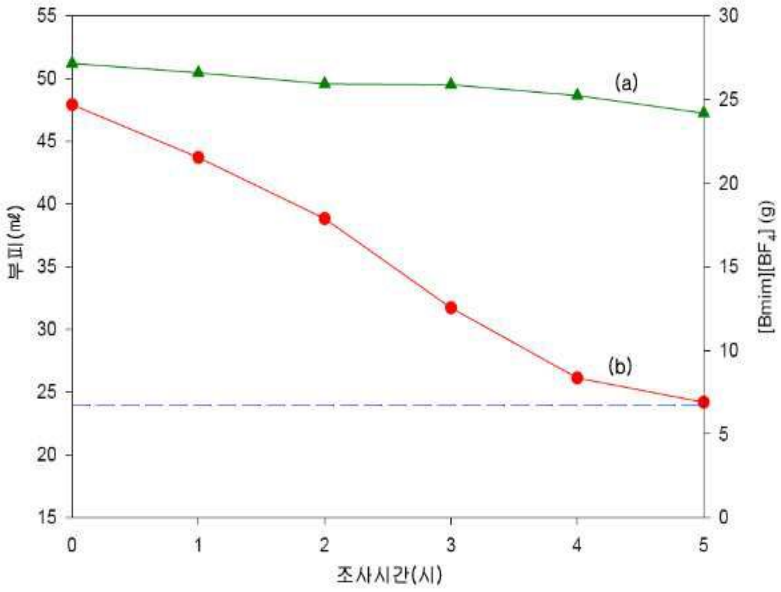
<65> 도 2는 본 발명에 따라 분리된 이온성 액체의 시간에 따른 변화를 나타낸 그래프이다((a)실시예 8의 부피,(b) 실시예 8의 질량).

도면

도면1

2007 2 7

도면2


55
50
45
40
35
30
25
20
15
30
25
20
15
10
5
0
0
1
2
3
4
5
부피 (㎖)
[Bmim][BF4] (g)
조사시간(시)
(a)
(b)