(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0110599
(43) 공개일자 2009년10월22일

(51) Int. Cl.
B01D 53/96 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-0036186
(22) 출원일자 2008년04월18일
심사청구일자 2008년04월18일

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

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 극초단파를 이용한 이온성 액체의 회수방법

(57) 요 약

본 발명은 극초단파를 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 극초단파를 통해, 물 또는 다른 용매를 선택적으로 가열 및 증발시켜, 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



특허청구의 범위

청구항 1

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

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 이온성 액체의 회수는 상기 이온성 액체와 혼합된 용매를 극초단파에 의해 선택적으로 가열 및 증발시켜 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 극초단파는 30 MHz ~ 300 GHz인 것을 특징으로 하는 이온성 액체의 회수방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 극초단파는 연속 또는 비연속적으로 조사되는 것을 특징으로 하는 이온성 액체의 회수방법.

청구항 8

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 극초단파를 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 이온성 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 가짐에도 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, 극초단파는 30 MHz ~ 3 GHz 주파수와 124 neV ~ 12.4 μeV의 강한 에너지를 지니고 있어 매질을 통해 다른 매체에 에너지를 쉽게 전달할 수 있는 장점이 있다.

<9> 극초단파가 물질을 가열시키는 원리는 쌍극자 분극을 이용한 것과, 이온성 전도(ionic conduction)를 이용한 것이다.

<10> 첫번째 극초단파를 이용해 물질을 가열시키는 원리는 쌍극자 분극을 통한 가열이다. 높은 유전상수를 갖는 극성 물질에 쌍극자는 극초단파에 의해 형성되는 전기장에 의해 회전을 하여 자기 정렬을 이룬다. 주파수가 낮으면, 모든 쌍극자가 전기장에 방향에 따라 정렬을 이룬 후, 다음으로 형성되는 전기장에 방향에 따라 재정렬될 수 있다. 그러나 주파수가 높으면 모든 쌍극자가 전기장에 방향에 따라 정렬되기 전에, 일부의 쌍극자는 다음 전기장의 방향에 따라 재정렬을 이루어 같은 용액내에서 상차이를 발생시킨다. 이러한 쌍극자의 상차이는 분자간의 마찰 및 붕괴를 일으켜, 분자의 에너지 손실을 발생시킨다. 상기 분자의 에너지 손실은 열에너지로 전환되어 극성 물질을 가열시킬 수 있다.

<11> 두 번째로 열을 전달하는 방법이 이온성 전도이다. 전기장이 빠르게 변화하며 이러한 물질들의 이온 운동(ionic motion)을 야기시켜 에너지를 발생시키고, 결과적으로 용액에 국소적 강열을 발생시켜 용액을 가열시킬 수 있다.

<12> 이와 같은 원리 이용하여, 극초단파를 이용하여 별도의 가열장치 및 촉매 없이 극초단파만을 물질에 조사하여 단시간에 가열시키고, 특정 화합물를 결합시키거나, 절단시킨다.

<13> 극초단파는 상기와 같이 쌍극자 분극 및 이온성 전도를 통해 빠르게, 용액을 가열시키거나 화합물의 구조를 변화시킬 수 있지만, 이온성 액체는 분해온도가 300℃이상으로 이온성 액체를 이루어 있는 이온들의 결합이 안정하여 극초단파에 의해 분해 또는 변형이 일어날 수 없다.

<14> 이에, 본 발명자들은 이온성 액체와 물 또는 다른 용매가 혼합된 혼합물에 극초단파를 조사하여 물 또는 다른 용매를 선택적으로 가열 및 증발시킴으로써, 혼합물로부터 분리하는 방법을 알아내고, 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

<15> 본 발명의 목적은 이상계의 형성이나 반응 매질에 첨가제로 사용된 이온성 액체를 포함하는 혼합물 내에 초음파를 조사하여 이온성 액체를 제외한 물 또는 유기용매를 가열 분리 및 회수하는 방법을 제공하는데 있다.

과제 해결수단

<16> 상기 목적을 달성하기 위해서, 본 발명은 극초단파를 이용한 이온성 액체의 분리방법을 제공한다.

효 과

<17> 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 극초단파를 통해, 물 또는 다른 용매를 선택적으로 가열 및 증발시켜, 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

<18> 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

<19> 본 발명은 이상계의 형성이나 반응 매질에 첨가제로 사용된 이온성 액체를 극초단파를 이용하여 회수하는 이온성 액체의 회수방법을 제공한다.

<20> 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 극초단파를 이용하여 분리 및 회수하는 방법을 포함한다.

<21> 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 합성할 수 있다.

<22> 본 발명에 따른 이온성 액체의 회수방법은 극초단파에 의해 유기용매 또는 물을 가열 및 증발시켜 분리하는 방법을 포함한다.

<23> 극초단파가 조사된 이온성 액체가 포함된 혼합물에서는 비점이 높은 이온성 액체를 제외하고, 상대적으로 비점이 낮은 물 또는 유기용매 등만이 선택적으로 가열 및 증발되므로 극초단파를 조사하는 것만으로도 효율적으로 회수될 수 있다.

<24> 본 발명에 따라 이온성 액체를 분리하기 위한 극초단파의 주파수 영역은 30 MHz ~ 300 GHz인 것이 바람직하다. 상기 영역의 주파수는 미터파, 데시미터파, 센티미터파의 주파수를 사용하며 물 또는 유기용매를 선택적으로 가열 및 증발 시킬 수 있다.

<25> 이때, 상기 주파수가 30 MHz 미만이면 물 또는 유기용매의 가열이 충분히 일어나지 않아 증발되지 않는 문제가 있고, 300 GHz를 초과하면 물 또는 유기용매의 증발 효율에 비해 에너지 소비가 크고, 이온성 액체가 증발되는 문제가 있다.

<26> 본 발명에 따른 이온성 액체를 분리하기 위한 극초단파는 연속 또는 비연속적으로 조사될 수 있다. 극초단파를 비연속적으로 조사할 경우, 극초단파를 20 ~ 30 초 동안 조사하고, 1 ~ 2초 동안 조사를 멈추는 과정을 반복하여 수행할 수 있다.

<27> 본 발명에 따른 이온성 액체를 분리하기 위한 극초단파 조사시간은 포함된 물 또는 유기용매가 모두 배출될 때

까지 조사하며, 상기 주파수가 증가할수록 극초단파 조사시간은 단축될 수 있다.

<28> 또한, 본 발명에 따른 이온성 액체를 분리하기 위한 극초단파를 이용한 회수 공정은 초원심 분리, 여과, 흡수, 담체를 이용한 흡착 및 탈착과정을 더 포함한다.

<29> 상기 회수 공정은 이온성 액체의 큰 분자량과 밀도 및 전도성과 같은 성질을 이용하여 초원심 분리, 여과 또는 흡수, 담체를 이용한 흡착 및 탈착의 방법을 극초단파와 함께 적용하면 이온성 액체의 분리효과를 더욱 증가시킬 수 있다.

<30> 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.

<31> 이하 실시예에 의하여 본 발명을 상세히 설명한다. 단 하기 실시예는 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명이 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

<32> <제조예 1> 이온성 액체 및 물의 혼합물 제조 1

<33> [Bmim][BF_4](C-Tri)을 5 부피%로 물과 혼합한 혼합물을 제조한다.

<34> <제조예 2> 이온성 액체 및 물의 혼합물 제조 2

<35> [Bmim][BF_4]을 10 부피%로 물과 혼합한 혼합물을 제조한다.

<36> <제조예 3> 이온성 액체 및 물의 혼합물 제조 3

<37> [Bmim][BF_4]을 20 부피%로 물과 혼합한 혼합물을 제조한다.

<38> <제조예 4> 이온성 액체 및 물의 혼합물 제조 4

<39> [Bmim][BF_4]을 30 부피%로 물과 혼합한 혼합물을 제조한다.

<40> <제조예 5> 이온성 액체 및 물의 혼합물 제조 5

<41> [Bmim][BF_4]을 40 부피%로 물과 혼합한 혼합물을 제조한다.

<42> <제조예 6> 이온성 액체 및 물의 혼합물 제조 6

<43> [Bmim][BF_4]을 50 부피%로 물과 혼합한 혼합물을 제조한다.

<44> <실시예 1> 이온성 액체의 분리 및 회수 1

<45> 상기 제조예 1에서 제조된 혼합물 0.5 ㎖을 모노모드 극초단파 발생기(CEM dicover, USA)(도 1(a) 참조)의 반응용기에 담고, 2450 MHz의 극초단파를 30초 동안 조사하고, 2초 동안 조사를 멈추고, 다시 30초 동안 조사하는 방법으로 이온성 액체를 분리 및 회수하였다.

<46> 상기 극초단파 발생기는 극초단파 발생 진동자가 반응용기 중심에 수직으로 설치되어 있어(도 1(b) 참조), 혼합물 전체에 균일하게 극초단파를 조사할 수 있어 회수율을 증가시킬 수 있다.

<47> <실시예 2> 이온성 액체의 분리 및 회수 2

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

<49> <실시예 3> 이온성 액체의 분리 및 회수 3

<50> 상기 실시예 1에서, 상기 제조예 1 대신 제조예 3을 사용한 것을 제외하고는 동일하게 수행하였다.

<51> <실시예 4> 이온성 액체의 분리 및 회수 4

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

<53> <실시예 5> 이온성 액체의 분리 및 회수 5

<54> 상기 실시예 1에서, 상기 제조예 1 대신 제조예 5를 사용한 것을 제외하고는 동일하게 수행하였다.

<55> <실시예 6> 이온성 액체의 분리 및 회수 6

<56> 상기 실시예 1에서, 상기 제조예 1 대신 제조예 6을 사용한 것을 제외하고는 동일하게 수행하였다.

<57> <실험예 1> 이온성 액체의 농도에 따른 회수효율

<58> 이온성 액체의 농도에 따른 본 발명에 따른 방법의 회수 효율을 알아보기 위해, 실시예 1 ~ 6에 의해 회수되는 이온성 액체의 회수율을 하기 표 1에 정리하여 나타내었다.

표 1

<59>

	조사 전		총 조사시간 (분)	조사 후		회수율(%)
	혼합물의 양(g)	이온성액체의 양(g)		혼합물의 양(g)	이온성액체의 양(g)	
실시예 1	0.5072	0.020	13	0.0245	0.020	100.39
실시예 2	0.5123	0.077	17	0.0790	0.078	101.39
실시예 3	0.5193	0.090	20	0.1020	0.090	100.34
실시예 4	0.5311	0.15	30	0.1702	0.15	100.50
실시예 5	0.5416	0.22	22	0.2307	0.22	100.47
실시예 6	0.5448	0.26	27	0.2877	0.27	100.68

<60> 표 1에 나타낸 바와 같이, 극초단파를 조사한 실시예 1 내지 6의 회수율은 모두 100 %로, 혼합되어 있던 물을 모두 배출시키고 순수한 이온성 액체만을 회수하였다.

도면의 간단한 설명

<61> 도 1은 극초단파 발생기(a) 및 이의 내부개략도(b)이다.

도면

도면1

