(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0001006
(43) 공개일자 2014년01월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 243/14 (2006.01) *C07C 243/20* (2006.01)
C07C 241/02 (2006.01) *B01J 20/22* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0069176
(22) 출원일자 2012년06월27일
심사청구일자 2012년06월27일

(71) 출원인
서강대학교산학협력단
서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)
(72) 발명자
허남회
서울특별시 서초구 방배로32길 71 (방배동, 방배렉슬) 302호
이병노
경기도 용인시 기흥구 사은로126번길 46 (보라동, 현대모닝사이드1차아파트) 301동 1604호
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

전체 청구항 수 : 총 12 항

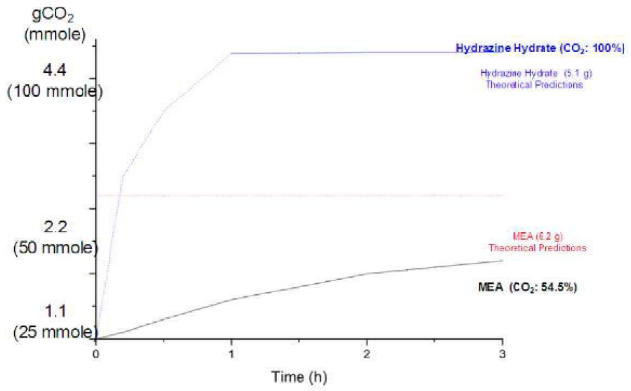
(54) 발명의 명칭 **이산화탄소 흡수 및 탈착용 히드라진 및 히드라진 유도체**

(57) 요 약

본 발명은 히드라진 및 히드라진 유도체를 이용하여 이산화탄소를 효율적으로 포집하여 이산화탄소 저장에 사용하거나, 더욱 유용한 화합물로 변환하는 내용에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 열적 안정성이 우수하고 상압에서 이산화탄소 흡수력이 크고 적은 에너지로도 재생이 가능한 히드라진 및 히드라진 유도체들을 이산화탄소 흡수제로 사용한 내용에 관한 것이다.

또한 이산화탄소 흡수 및 탈착 시 흡수제의 분해가 거의 없고 매우 효율적이고 안정적인 흡수제로써의 가능성을 제공하여 경제성이 우수하다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

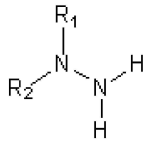
과제고유번호	2010K001050
부처명	교육과학기술부
연구사업명	신기술융합형성장동력사업
연구과제명	방사성의약품 표지 원천 요소 기술 개발
기 여 율	1/2
주관기관	서강대학교
연구기간	2011.07.10 ~ 2014.06.30이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	2009-0018937
부처명	교육과학기술부
연구사업명	중견연구자지원사업
연구과제명	다공성 나노 자성체 재료 개발 연구
기 여 율	1/2
주관기관	서강대학교
연구기간	2011.07.01 ~ 2012.06.30

특허청구의 범위

청구항 1

이산화탄소의 흡착 및 탈착을 조절할 수 있는 하기 화학식 I로 표현되는 이산화탄소 흡탈착용 히드라진 및 히드라진 유도체.

[화학식 I]



상기 화학식 I 에서 R_1 및 R_2는 각각 독립적으로 수소이거나, 또는 탄소 수 1 - 30의, 지방족 (aliphatic) 탄화수소, 또는 치환된 지방족 (aliphatic) 탄화수소, 또는 치환된 지방족 (aliphatic) 탄소 고리 화합물, 또는 치환된 지방족 (aliphatic) 헤테로 고리, 또는 치환된 방향족 (aromatic) 고리, 또는 치환된 헤테로 방향족 (aromatic) 고리 중의 하나이거나, 또는 Si, O, S, Se, N, P 또는 As 가 적어도 하나 이상 포함된 지방족 (aliphatic) 탄화수소, 또는 Si, O, S, Se, N, P 또는 As 가 적어도 하나 이상 포함된 지방족(aliphatic) 탄소 고리, 또는 Si, O, S, Se, N, P 또는 As 가 적어도 하나 이상 포함된 지방족 (aliphatic) 헤테로 고리, 또는 Si, O, S, Se, N, P 또는 As 가 적어도 하나 이상 포함된 헤테로 방향족 (aromatic) 고리 중의 하나이다.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 이산화탄소는 순수한 이산화탄소 기체 또는 이산화탄소를 포함하는 혼합기체 또는 고체 이산화탄소인 것을 특징으로 하는 히드라진 및 히드라진 유도체.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 히드라진 및 히드라진 유도체에 흡착된 이산화탄소는 순수한 이산화탄소 기체 또는 이산화탄소 고체이고, 이산화탄소가 포함된 혼합 기체인 경우 포함된 이산화탄소의 함량은 1 - 99 부피%인 것을 특징으로 하는 히드라진 및 히드라진 유도체.

청구항 4

청구항 1에 있어서, 상기 이산화탄소는 용매 없는 조건에서 히드라진 및 히드라진 유도체에 흡착시키는 것을 특징으로 하는 히드라진 및 히드라진 유도체.

청구항 5

청구항 1에 있어서, 상기 이산화탄소는 용매 조건에서 히드라진 및 히드라진 유도체에 흡착시키는 것을 특징으로 하는 히드라진 및 히드라진 유도체.

청구항 6

청구항 5에 있어서, 상기 용매는 물, 알코올, 에테르, 지방족 탄화수소, 방향족 탄화수소 또는 이들의 2 이상의 혼합용매인 것을 특징으로 하는 히드라진 및 히드라진 유도체.

청구항 7

청구항 6에 있어서, 상기 알코올은 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, n-뷰탄올, 이소뷰탄올, sec-뷰탄올, tert-뷰탄올, n-펜탄올, 이소펜탄올, sec-펜탄올, tert-펜탄올, 헥산올, 헵탄올, 옥탄올, 노난올, 데칸올, 운데칸올, 도데칸올, 펜타데칸올, 에틸렌글리콜, 글리세롤, 에리쓰리톨, 자일리톨 또는 만니톨이고;

상기 에테르는 디메틸에테르, 디에틸에테르 THF, 다이옥신인 것을 특징으로 하는 히드라진 및 히드라진 유도체.

청구항 8

청구항 5에 있어서, 상기 용매의 함량은 히드라진 또는 히드라진 유도체의 1 - 99 % 의 함량비인 것을 특징으로 하는 히드라진 및 히드라진 유도체.

청구항 9

청구항 1에 있어서, 상기 이산화탄소의 흡착시 반응 압력 조건은 2 - 3000 psi인 것을 특징으로 하는 히드라진 및 히드라진 유도체.

청구항 10

청구항 1에 있어서, 상기 이산화탄소의 흡착시 반응 온도는 -20 내지 100 °C인 것을 특징으로 하는 히드라진 및 히드라진 유도체.

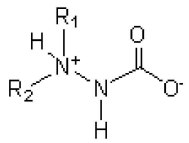
청구항 11

청구항 1에 있어서, 상기 이산화탄소의 탈착은 수분의 첨가에 의하는 것을 특징으로 하는 히드라진 및 히드라진 유도체.

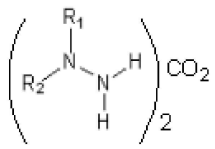
청구항 12

청구항 1 내지 청구항 11 중 어느 한 항의 히드라진 및 히드라진 유도체가 이산화탄소를 흡착하여 생성된 하기 화학식 II 및 III으로 표기되는 이산화탄소 흡착 생성물.

[화학식 II]



[화학식 III]



상기 화학식 I 에서 R_1 및 R_2는 각각 독립적으로 수소이거나, 또는 탄소 수 1 - 30의, 지방족 (aliphatic) 탄화수소, 또는 치환된 지방족 (aliphatic) 탄화수소, 또는 치환된 지방족 (aliphatic) 탄소 고리 화합물, 또는 치

환된 지방족 (aliphatic) 헤테로 고리, 또는 치환된 방향족 (aromatic) 고리, 또는 치환된 헤테로 방향족 (aromatic) 고리 중의 하나이거나, 또는 Si, O, S, Se, N, P 또는 As 가 적어도 하나 이상 포함된 지방족 (aliphatic) 탄화수소, 또는 Si, O, S, Se, N, P 또는 As 가 적어도 하나 이상 포함된 지방족(aliphatic) 탄소 고리, 또는 Si, O, S, Se, N, P 또는 As 가 적어도 하나 이상 포함된 지방족 (aliphatic) 헤테로 고리, 또는 Si, O, S, Se, N, P 또는 As 가 적어도 하나 이상 포함된 헤테로 방향족 (aromatic) 고리 중의 하나이다.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 히드라진 및 히드라진 유도체를 이용하여 이산화탄소를 효율적으로 포집하여 이산화탄소 저장에 사용하거나, 더욱 유용한 화합물로 변환하는 내용에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 열적 안정성이 우수하고 상압에서 이산화탄소 흡수력이 크고 적은 에너지로도 재생이 가능한 히드라진 및 히드라진 유도체들을 이산화탄소 흡수제로 사용한 내용에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 전 세계적으로 발생하고 있는 급격한 기후 변화를 통해 지구 온난화에 대한 심각성이 인식되기 시작하면서 이산화탄소(CO_2)나 메탄(CH_4)와 같은 온실 가스 배출을 줄이기 위한 노력이 선진국은 물론이고 개발도상국에서도 이루어지고 있다. 특히, CO_2가 지구 온난화의 주요 원인으로 지목되면서 국제 협약 등을 통하여 CO_2 배출을 최소화하려고 노력하고 있다. 이러한 국제적인 움직임으로 동일한 화석 연료를 사용해서 높은 효율을 가지면서도 적은 CO_2를 배출할 수 있는 연료 개발 연구가 진행되고 있으며, 다른 한편으로는 화석 연료를 사용하는 공장이나 발전소와 같은 설비로부터 나오는 CO_2를 효율적으로 포집해서 이산화탄소를 분리해서 저장하거나 다시 사용하려는 연구 개발이 지속적으로 수행되고 있다.

[0003] 이산화탄소를 포집하기 위한 포집 방법은 액체 흡수제를 이용한 화학적 흡수법, 고체 재료를 이용한 물리적 흡착법, 그리고 막을 이용한 분리법 등 크게 세 가지 방식으로 나눌 수 있다. 액체 흡수제를 이용한 화학적 흡수법은 이산화탄소의 농도가 적고 용량이 큰 주로 발전소나 산업 설비에서 나오는 배기가스 중에 섞여있는 CO_2를 포집하는데 유리하다. 특히, CO_2의 부피비가 20% 미만인 낮은 배출농도 조건에서도 액체 흡수제를 이용한 화학적 흡수법은 높은 포집 효율을 보이기 때문에 다른 두 포집 방식에 비해서 경제성이나 공정 적용 방법 측면에서 볼 때 아주 우수한 포집 방법으로 여겨지고 있다.

[0004] 이산화탄소를 포집하기 위한 액체 흡수제로알칸올 아민(alkanol-amines)을 사용하는 공정은 1930년대 처음 개발되었고 지금까지도 지속적으로 연구 개발되고 있는 공정이다. 액체 흡수제로 tri-ethanol-amine이 사용된 이래로 지금까지 mono-ethanol-amine (MEA), di-ethanol-amine, 2-methyl-amino-ethanol, di-isopropyl-amine, piperazine, 2-piperidine-methanol등 많은 alkanol-amine 계열의 화합물들이 개발되어 경제성 및 신뢰성을 갖는 흡수제로서 가능한 지에 대한 공정 개선 연구를 지속적으로 해 오고 있다. 그 중에서도 MEA는 이산화탄소와 흡수하는 반응 속도가 빠르고, 분자량이 가장 작고, 상대적으로 싸서 가장 널리 사용되고 있다. 일반적으로 MEA 흡수제는 20~40 중량%의 농도를 갖는 물과 혼합한 수용액으로 되어 있어서, 배기가스 중에 포함된 CO_2를 MEA가 용이하게 포집할 수 있고 CO_2를 함유한 MEA 흡수제는 반응 용기 내에서 가열되어 원래의 MEA 흡수제와 CO_2로 분리하는 공정 과정을 거친다. 분리된 이산화탄소는 다른 탱크로 이송되어 보관되고 재생된 MEA 흡수제 용액은 열교환기를 거쳐서 원래의 CO_2 포집 탱크로 보내서 다시 사용하는 순환과정을 반복함으로서 배기가스 중의 CO_2를 포집하고 분리하여 회수하고 있다.

[0005] 알칸올 아민과 같은 액체 흡수제를 이용한 화학적 흡수법은 다른 포획 방법에 비해서 경제성이나 공정 적용 방법 측면에서 볼 때 아주 우수한 포집 방법으로 여겨지고 있다. 알칸올 아민을 흡수제로 사용하는 기존 공정에서 가장 큰 문제점은 알칸올 아민이 CO_2와 강하게 화학적으로 결합할 수 있어서 포집이 쉬우나, 포집 후 이 둘을 분리하는 재생 공정에서 고온, 즉, 높은 에너지가 필요하다는 점이다. 더 큰 문제는 이러한 고온 재생 공정 과정에서 알칸올 아민의 분해가 일어나 흡수제의 성능이 급격하게 저하된다는 점이다. 따라서 흡수제 양을 전체 공정 과정 중에 늘 일정하게 유지하기 위해서는 분해되어 소모된 흡수제의 양만큼 흡수제를 지속적으로 공급해

주어야만 한다.

[0006] 일례로 공업적으로 적용 가능성이 높은 MEA의 경우 MEA의 아민 작용기가 CO_2와 강하게 화학적으로 결합되어 있어 포집 후 이 둘을 분리하는데 100 °C 이상의 고온이 필요한 재생 공정 과정에서 MEA의 분해가 아래의 모식도 1 과 같은 경로를 거쳐서 다양하게 진행된다. 따라서 공정 과정 중에 분해되어 소모된 MEA 양만큼 추가로 MEA를 지속적으로 공급해 주어야 한다. {J. Davis and G. T. Rochelle, Energy Procedia, 1, 327 (2009).}

[0007] 또한 MEA는 반응성이 뛰어나 주변 용기를 부식시키고 배기가스 중에 포함된 산소에 의해서 분해된다. 모식도 2에 보인 분해 과정처럼 일차적으로 MEA가 용기 표면을 부식시키고 이때 용기 표면에 발생된 철 이온이나 라디칼에 의해서 흡수제의 분해가 시작된다. 이후 초기에 만들어진 분해 생성물들이 산소에 의해서 추가적인 반응을 일으켜서 다양한 종류의 유기 산화물을 형성하면서 MEA 분해를 가속화 시킨다고 볼 수 있다. {S. Chi and G. T. Rochelle, Ind. Eng. Chem. Res., 41, 4178 (2002).}

[0008] 따라서 화학적 흡수법을 이용해서 배게가스 중에 포함된 이산화탄소 포집 및 재생을 효율적으로 하기 위해서는 CO_2 흡수가 쉬우면서 동시에 포집한 CO_2를 분리하는데 추가적인 에너지 비용이 적게 들며, 열적으로 안정해서 반응 공정 과정에서 분해가 적어 추가적인 흡수제 공급을 최소화 할 수 있는 새로운 흡수제의 개발이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 이에 본 발명자들은 화학적 흡수 방법을 이용해서 CO_2를 포집하고 재생하는 공정을 효율적으로 하기 위해서는 사용한 흡수제가 CO_2 포집을 용이하게 하면서 동시에 흡수제의 재생에 에너지가 적게 들고 또한 흡수제가 열적으로 안정해서 추가적인 흡수제의 공급을 최소화 할 수 있는, 즉 MEA를 대체할 수 있는 새로운 흡수제의 개발이 필요하다고 판단하여, 상온 상압에서 액체인 히드라진 (NH_2NH_2) 및 그 유도체들을 새로운 흡수제로 사용할 수 있는 기술을 개발하고자 하였다. 히드라진은 MEA와 같은 아민 흡수제가 가지고 있는 가장 큰 문제점인 고온 재생 과정을 상대적으로 낮은 온도에서 할 수 있기 때문에 재생 공정에 들어가는 추가적인 에너지가 적게 들어 공정 설계에 매우 유리하고 또한 재생 온도가 낮아 히드라진의 분해를 최소화할 수 있어 CO_2를 포집하고 재생하는 공정을 효율적으로 수행할 수 있다는 것을 발견하게 되어 본 발명을 완성하였다.

[0010] 히드라진은 상온에서 투명한 액체이고 분자량은 32.05로 MEA(61.08)에 비해서 반 정도로 작지만, 녹는점과 밀도는 MEA와 거의 비슷하다. 끓는점은 MEA(170 °C)가 히드라진(114 °C)에 비해서 높고, 염기의 세기도 MEA(pKa=9.50)가 히드라진(pKa=8.10)에 비해서 강하다. 따라서 염기의 특성만으로 보면 MEA가 히드라진에 비해서 CO_2를 더 잘 포집할 수 있을 것으로 기대된다. 그러나 이러한 MEA의 강한 흡수력이 CO_2 흡착 후에 다시 CO_2를 분리 하는 재생 공정에서 높은 에너지를 요구하게 되어 궁극적으로는 재생 공정에서 고온으로 인해서 흡수제가 쉽게 분해되는 부작용을 일으킨다. 이에 반해서 히드라진은 CO_2와 결합력이 상대적으로 약해서 작은 에너지로도 쉽게 CO_2를 분리할 수 있을 것으로 예상할 수 있으며, 이는 안정한 상태에서 이산화탄소 흡수 및 탈착 공정이 진행될 수 있을 것으로 기대된다.

[0011] MEA와 같은 알칸올 아민 계열의 액체 흡수제가 가진 이러한 단점을 극복 또는 보완하기 위하여 1) 공기 중에서 쉽게 산화가 되지 않으며, 2) 낮은 온도에서도 CO_2의 흡착이 용이하며, 3) CO_2를 포집한 화합물이 상대적으로 낮은 에너지 100 °C 이하)에서도 CO_2의 탈착이 용이하며, 4) 탈착되는 재생 온도에서 분해가 없는 이산화탄소 흡수제로 히드라진 및 그 유도체를 개발하고자 하였다.

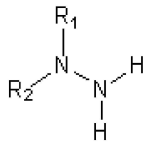
과제의 해결 수단

[0012] 본 발명은 액체 히드라진 및 그 유도체들을 비교적 온화한 조건 (온도 -10 ~ 100 °C) 에서 CO_2와 반응시킴으로써 히드라진 및 그 유도체들이 CO_2와 반응한 즉, CO_2가 히드라진 및 그 유도체들과 결합된 화합물을 합성하고자 하

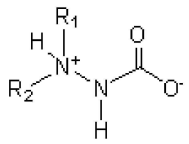
였다.

[0013] 이에 본 발명은 하기 화학식 I로 표현되는 히드라진 또는 히드라진 유도체들을 CO_2와 반응시켜 CO_2가 포집된 하기 화학식 II 또는 III 으로 표시되는 고체 히드라진 카르복실 산 유도체들로 전환되고, 이렇게 CO_2가 포집된 히드라진 유도체들을 다시 에너지가 적게 소모되는 온화한 조건 (100 도 이하) 에서, 다시 원래의 물질인 CO_2와 히드라진 또는 히드라진 유도체들로 되돌림으로써 CO_2 포집 및 재생이 용이한 이산화탄소 흡수제를 개발하고자 하였다.

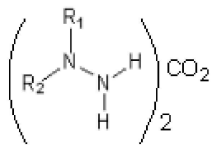
[0014] [화학식 I]

[0015] 

[0016] [화학식 II]

[0017] 

[0018] [화학식 III]

[0019] 

[0020] 상기 화학식 I, II 또는 III 에서 상기 R_1 및 R_2는 각각 독립적으로 수소이거나, 또는 탄소 수 1 - 30의, 지방족 (aliphatic) 탄화수소, 또는 치환된 지방족 (aliphatic) 탄화수소, 또는 치환된 지방족 (aliphatic) 탄소 고리 화합물, 또는 치환된 지방족 (aliphatic) 헤테로 고리, 또는 치환된 방향족 (aromatic) 고리, 또는 치환된 헤테로 방향족 (aromatic) 고리 중의 하나이거나, 또는 Si, O, S, Se, N, P 또는 As 가 적어도 하나 이상 포함된 지방족 (aliphatic) 탄화수소, 또는 Si, O, S, Se, N, P 또는 As 가 적어도 하나 이상 포함된 지방족 (aliphatic) 탄소 고리, 또는 Si, O, S, Se, N, P 또는 As 가 적어도 하나 이상 포함된 지방족 (aliphatic) 헤테로 고리, 또는 Si, O, S, Se, N, P 또는 As 가 적어도 하나 이상 포함된 헤테로 방향족 (aromatic) 고리 중의 하나이다.

발명의 효과

[0021] 본 발명을 통해서 이산화탄소 흡수제로 개발한 히드라진 및 그 유도체들은 상기한 바와 같이 아래와 같은 장점을 가지고 있다:

[0022] 1) MEA와 같은 알칸올 아민에 비해서 상대적으로 염기도는 낮음에도 불구하고 오히려 낮은 온도(상온)에서 배기가스에서 나오는 압력 근방에서도 CO_2의 흡착이 용이하다.

[0023] 2) CO_2와 흡착된 화합물에서 상대적으로 낮은 온도(100 $^{\circ}C$ 이하)에서도 이산화탄소의 탈착이 용이하다

[0024] 3) 상대적으로 낮은 온도에서 CO_2의 탈착이 일어나서 흡수제 분해가 거의 없다.

[0025] 4) 히드라진 및 그 유도체들은 공기 중에서 산화가 쉽게 일어나지 않는다.

[0026] 5) CO_2를 흡착한 후 CO_2 흡착 조건을 조절하면 쉽게 흡착 물질을 고체화 할 수 있다.

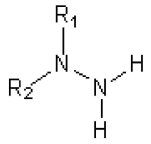
도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 본 발명의 이산화탄소 흡착 그래프이다.

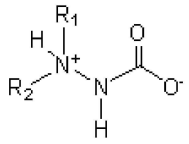
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 본 발명은 상기 화학식 I 로 표현되는 히드라진 및 그 유도체들과 CO_2를 반응하여, 반응한 히드라진 및 그 유도체가 CO_2를 최대 1몰 또는 1/2 몰로 표현되는 안정한 화합물인 화학식 II 또는 화학식 III으로 전환되고 이로부터 다시 재생공정을 거쳐서 CO_2를 탈착할 수 있는 방법을 제공한다 (반응식 1). 이 때 CO_2는 순수한 CO_2 (순수한 기체 또는 고체 이산화탄소 등)를 사용하거나 CO_2가 포함된 혼합 기체를 사용할 수 있다. 또한 혼합 기체의 경우 CO_2 함량이 1- 99 vol % 까지 모두 가능하며, 바람직하게는 5 - 50 vol % 의 CO_2 함량을 사용하지만, 이 범위를 한정하는 것은 아니다.

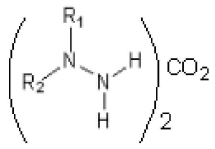
[0029] [화학식 I]

[0030] 

[0031] [화학식 II]

[0032] 

[0033] [화학식 III]

[0034] 

[0035] 상기 화학식 I, II, 및 III 에서 R_1 및 R_2는 각각 독립적으로 수소이거나, 또는 탄소 수 1 - 30의, 지방족 (aliphatic) 탄화수소, 또는 치환된 지방족 (aliphatic) 탄화수소, 또는 치환된 지방족 (aliphatic) 탄소 고리 화합물, 또는 치환된 지방족 (aliphatic) 헤테로 고리, 또는 치환된 방향족 (aromatic) 고리, 또는 치환된 헤테로 방향족 (aromatic) 고리 중의 하나이거나, 또는 Si, O, S, Se, N, P 또는 As 가 적어도 하나 이상 포함된 지방족 (aliphatic) 탄화수소, 또는 Si, O, S, Se, N, P 또는 As 가 적어도 하나 이상 포함된 지방족 (aliphatic) 탄소 고리, 또는 Si, O, S, Se, N, P 또는 As 가 적어도 하나 이상 포함된 지방족 (aliphatic) 헤테로 고리, 또는 Si, O, S, Se, N, P 또는 As 가 적어도 하나 이상 포함된 헤테로 방향족 (aromatic) 고리 중의 하나이다. 상기 지방족 (aliphatic) 탄화수소는 알킬, 알케닐기 등을 포함한다.

[0036] "알킬" 은 직쇄 또는 측쇄의 비치환 또는 치환된 포화 탄화수소기를 의미하며, 예를 들어, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 이소부틸, sec 부틸, tert 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 트리데실, 펜타데실 및 헵타데실 등을 포함한다. C1-C10 알킬은 탄소수 1 내지 10의 알킬 유니트를 가지는 알킬기를 의미하며, C1-C10 알킬이 치환된 경우 치환체의 탄소수는 포함되지 않은 것이다.

[0037] "알케닐" 은 지정된 탄소수를 가지는 직쇄 또는 분쇄의 비치환 또는 치환된 불포화 탄화수소기를 나타내며, 예

컨대, 에테닐, 비닐, 프로페닐, 알릴, 이소프로페닐, 부테닐, 이소부테닐, t-부테닐, n-펜테닐 및 n-헥세닐을 포함한다.

[0038] 방향족 (aromatic) 고리, 또는 치환된 헤테로 방향족 (aromatic) 고리는 아릴 화합물, 헤테로 아릴, 아릴 알킬 및 접합 아릴기 등을 포함한다.

[0039] “아릴”은 전체적으로 또는 부분적으로 불포화된 치환 또는 비치환된 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 탄소 고리를 의미한다. C6-30 아릴은 탄소수 6 내지 30의 탄소 고리 원자를 가지는 아릴기를 의미하며, C6-30 아릴이 치환된 경우 치환체의 탄소수는 포함되지 않은 것이다. 바람직하게는 아릴은 모노아릴 또는 비아릴이다. 모노아릴은 탄소수 5-6을 갖는 것이 바람직하며, 비아릴은 탄소수 9-10을 갖는 것이 바람직하다. 가장 바람직하게는 상기 아릴은 치환 또는 비치환된 페닐이다. 모노아릴, 예컨대, 페닐이 치환되는 경우에는, 다양한 위치에서 다양한 치환체에 의해 치환이 이루어질 수 있으며, 예컨대, 할로, 히드록시, 니트로, 시아노, C1-C4 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 가지쇄 알킬 또는 C1-C4 직쇄 또는 가지쇄 알콕시에 의해 치환될 수 있다.

[0040] “헤테로아릴”은 헤테로사이클릭 방향족기로서, 헤테로원자로서 Si, O, S, Se, N, P 또는 As 을 포함하는 것이다. C3-30 헤테로아릴은 탄소수 3 내지 30의 탄소 고리 원자를 가지는 헤테로아릴기를 의미하며, C3-30 헤테로아릴이 치환된 경우 치환체의 탄소수는 포함되지 않은 것이다. 헤테로원자의 개수는 바람직하게는 1-2이다. 헤테로아릴에서 아릴은 바람직하게는 모노아릴 또는 비아릴이고, 가장 바람직하게는 모노아릴이다. 헤테로아릴은 다양한 위치에서 다양한 치환체에 의해 치환될 수 있으며, 예컨대, 할로, 히드록시, 니트로, 시아노, C1-C4 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 가지쇄 알킬, C1-C4 직쇄 또는 가지쇄 알콕시에 의해 치환될 수 있다.

[0041] “아릴알킬”은 아릴기로 치환된 알킬기를 의미한다. C6-30 아릴알킬은 탄소수 6 내지 30의 아릴알킬 유니트를 가지는 아릴알킬을 의미하며, C6-30 아릴알킬이 치환된 경우 치환체의 탄소수는 포함되지 않은 것이다. 아릴알킬에서 아릴은 바람직하게는 모노아릴 또는 비아릴이고, 알킬은 바람직하게는 C1-3 알킬, 보다 바람직하게는 C1 알킬이다. 아릴알킬에서 아릴은 다양한 위치에서 다양한 치환체에 의해 치환될 수 있으며, 예컨대, 할로, 히드록시, 니트로, 시아노, C1-C4 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 가지쇄 알킬, C1-C4 직쇄 또는 가지쇄 알콕시 또는 알킬카르복실니트로에 의해 치환될 수 있다

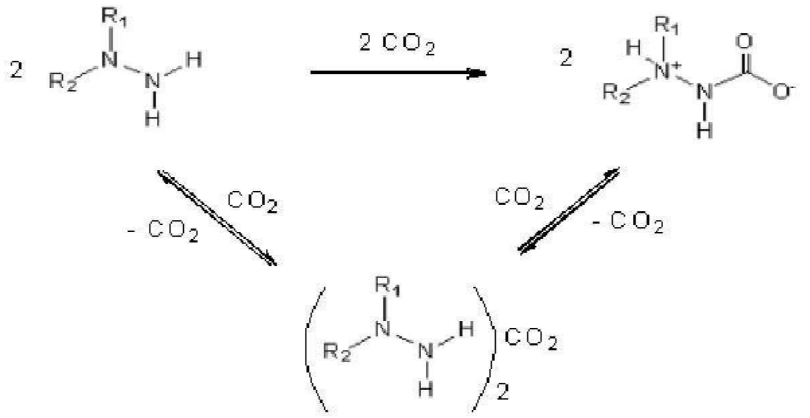
[0042] “접합 아릴기”는 접합(fused)된 다중 아릴 고리로 이루어진 고리형을 의미하며, 나프탈렌, 페난트렌, 안트라센, 벤조[a]피렌, 벤조[b]피렌, 벤조[e]피렌, 아세나프탈렌, 아세나프텐, 벤조[b]플루오란센, 벤조[j]플루오란센, 크리센, 플루오란센, 플루오렌, 피렌 등이 있으며, 이는 치환 또는 비치환된 접합아릴기이다. 다양한 위치에서 다양한 치환체에 의해 치환이 이루어질 수 있으며, 예컨대, 할로, 히드록시, 니트로, 시아노, C1-C4 치환 또는 비치환된 직쇄 또는 가지쇄 알킬 또는 C1-C4 직쇄 또는 가지쇄 알콕시에 의해 치환될 수 있다.

[0043] 출발물질인 화학식 I의 물질들은 순수한 물질을 사용하거나, 물, 알코올, 에테르 등의 용매에 1 - 97 %의 함량비를 가지는 것을 사용할 수 있다. 여기서 알코올의 경우, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, n-뷰탄올, 이소뷰탄올, sec-뷰탄올, tert-뷰탄올, n-펜탄올, 이소펜탄올, sec-펜탄올, tert-펜탄올, 헥산올, 헵탄올, 옥탄올, 노난올, 데칸올, 운데칸올, 도데칸올, 펜타데칸올 등을 포함하나 이에 한정하는 것이 아니며, 에틸렌글리콜, 글리세롤, 에리쓰리톨, 자일리톨, 만니톨과 같은 폴리올도 포함하나 이에 한정되지 않는다.

[0044] 에테르를 유활 용제로 사용하는 경우, 탄소수 2개 이상의 20 개 정도의 디메틸에테르, 디에틸에테르 THF, 다이옥신 등을 포함하나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0045] 화학식 I, II, 및 III의 화합물들과 이산화탄소 포집 관계를 하기의 반응식 1로써 표현 할 수 있다.

[0046] [반응식 1]

[0047] 

[0048] 즉, 상기 반응식 1에 나타난 반응을 용매 없이 진행시키거나, 물, 알코올, 에테르, 지방족 탄화수소 방향족 탄화수소를 용매로 사용할 수 있으며, 또한 이들의 혼합물을 용매로 사용할 수도 있다.

[0049] 알코올의 경우, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, n-뷰탄올, 이소뷰탄올, sec-뷰탄올, tert-뷰탄올, n-펜탄올, 이소펜탄올, sec-펜탄올, tert-펜탄올, 헥산올, 헵탄올, 옥탄올, 노난올, 데칸올, 운데칸올, 도데칸올, 펜타데칸올 등을 포함하나 이에 한정하는 것이 아니며, 에틸렌글리콜, 글리세롤, 에리쓰리톨, 자일리톨, 만니톨과 같은 폴리올도 포함하나 이에 한정되지 않는다.

[0050] 에테르를 윤활 용제로 사용하는 경우, 탄소수 2개 이상의 20 개 정도의 디메틸에테르, 디에틸에테르 THF, 다이옥신 등을 포함하나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0051] 또한, 탄소 수 5 15의 지방족 탄화수소 또는 탄소 수 6 15의 방향족 탄화수소를 윤활 용제로 사용하는 경우, 펜탄, 헥산, 헵탄 등의 지방족 탄소화합물 또는 벤젠, 톨루엔, 및 자일렌 등의 방향족 탄소화합물 또는 산소, 질소 등의 헤테로 원자가 치환된 방향족 탄소화합물 등의 유기 용제를 포함하나 이에 한정하는 것은 아니다. 또한 상기한 윤활 용제들의 혼합물을 윤활 용제로 사용할 수도 있다. 이 용제의 함량은 중량비 1 - 99 % 까지 가능하지만, 바람직하게는, 10 - 90 % 정도이며, 더욱 바람직하게는 20 - 85 % 이다.

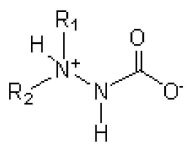
[0052] 본 발명의 바람직한 구현예에 있어서, 상기 이산화탄소의 흡착시 반응 압력 조건은 2 - 3000 psi에서 반응시킨다. 보다 바람직하게는 3 - 100 psi에서 반응시킨다.

[0053] 본 발명의 바람직한 구현예에 있어서, 상기 이산화탄소의 흡착시 반응 온도는 -20 내지 100 °C에서 반응시킨다. 보다 바람직하게는 0 - 50°C에서 반응시킨다.

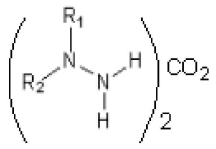
[0054] 본 발명의 바람직한 구현예에 있어서, 상기 이산화탄소의 탈착은 수분을 첨가하여 이산화탄소를 탈착시킨다. 이산화탄소를 흡착한 히드라진 및 히드라진 유도체는 고체 상태에 있으나, 물을 첨가하면 이산화탄소가 분해되어 기체로 빠져나온다.

[0055] 본 발명의 다른 양태에 따르면, 본 발명은 히드라진 및 히드라진 유도체가 이산화탄소를 흡착하여 생성된 하기 화학식 II 및 III으로 표기되는 이산화탄소 흡착 생성물을 제공한다.

[0056] [화학식 II]

[0057] 

[0058] [화학식 III]

[0059] 

[0060] 상기 화학식 I 에서 R_1 및 R_2는 각각 독립적으로 수소이거나, 또는 탄소 수 1 - 30의, 지방족 (aliphatic) 탄화수소, 또는 치환된 지방족 (aliphatic) 탄화수소, 또는 치환된 지방족 (aliphatic) 탄소 고리 화합물, 또는 치환된 지방족 (aliphatic) 헤테로 고리, 또는 치환된 방향족 (aromatic) 고리, 또는 치환된 헤테로 방향족 (aromatic) 고리 중의 하나이거나, 또는 Si, O, S, Se, N, P 또는 As 가 적어도 하나 이상 포함된 지방족 (aliphatic) 탄화수소, 또는 Si, O, S, Se, N, P 또는 As 가 적어도 하나 이상 포함된 지방족(aliphatic) 탄소 고리, 또는 Si, O, S, Se, N, P 또는 As 가 적어도 하나 이상 포함된 지방족 (aliphatic) 헤테로 고리, 또는 Si, O, S, Se, N, P 또는 As 가 적어도 하나 이상 포함된 헤테로 방향족 (aromatic) 고리 중의 하나이다.

[0061] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하기로 하나, 하기한 실시예는 본 발명을 예증하기 위한 것일 뿐, 본 발명을 제한하는 것은 아님을 이해하여야만 할 것이다.

[0062] **실시예 1 :**

[0063] 히드라진모노하이드레이트 5 g을 30 mL 반응기에 넣고 상온에서 이산화탄소 압력을 3기압 조건에서 일정하게 유지 하였다. 30분 경과 후, 7.6 g의 흰색 고체가 생성되었다. 이 고체를 XRD로 분석한 결과 히드라진과-이산화탄소가 1:1으로 결합된 물질 ($H_3N^+NHCOO^-$)이었다.

[0064] **비교실시예 1 :**

[0065] 나머지는 실시예 1과 동일하며, 흡착제로 모노에탄올아민 (MEA, monoethanolamine) 6.2 g을 사용하였다. 180 분 후 질량을 측정하니 1.2 g 의 질량만 증가 하였다. 생성된 화합물은 일부는 미반응 모노에탄올아민이고 약 54%가 이산화탄소와 결합된 화합물이었다.

[0066] 이상 실시예 1과 비교 실시예 1의 결과를 도 1에 나타내었다.

[0067] **실시예 2 :**

[0068] 나머지는 실시예 1과 동일하며, 압력을 2기압 조건에서 유지 하였다. 40 분 경과 후, 이산화탄소 4.4 g이 결합됨을 확인하였다.

[0069] **실시예 3 :**

[0070] 나머지는 실시예 1과 동일하며, 압력을 1기압 조건에서 유지 하였다. 90 분 경과 후, 이산화탄소 4.4 g이 결합됨을 확인하였다.

[0071] **실시예 4 :**

[0072] 나머지는 실시예 1과 동일하며, 이산화탄소를 0.5기압 조건에서 흘려주었다. 180 분 경과 후, 이산화탄소 4.4 g이 결합됨을 확인하였다.

[0073] **실시예 5 :**

[0074] 히드라진모노하이드레이트 5 g 과 물 5 g 을 사용하였으며, 나머지는 실시예 1과 동일하다. 60분 경과 후 흰색 고체 7.5 g을 회수하였다.

[0075] **실시예 6 :**

[0076] 나머지는 실시예 5와 동일하며, 압력을 2기압 조건에서 유지 하였다. 80 분 경과 후, 흰색 고체 7.5 g을 회수하였다.

[0077] **실시예 7 :**

[0078] 나머지는 실시예 5와 동일하며, 압력을 1기압 조건에서 유지 하였다. 100 분 경과 후, 흰색 고체 7.5 g을 회수하였다.

[0079] **실시예 8 :**

[0080] 나머지는 실시예 5와 동일하며, 이산화탄소를 0.5기압 조건에서 흘려주었다. 160 분 경과 후, 흰색 고체 7.5 g 을 회수하였다.

[0081] **실시예 9 :**

[0082] 히드라진모노하이드레이트 5 g 과 물 10 g 을 사용하였으며, 나머지는 실시예 5와 동일하다. 70 분 경과 후 흰색 고체 7.5 g을 회수하였다.

[0083] **실시예 10 :**

[0084] 나머지는 실시예 9와 동일하며, 압력을 2기압 조건에서 유지 하였다. 110 분 경과 후, 흰색 고체 7.5 g을 회수하였다.

[0085] **실시예 11 :**

[0086] 나머지는 실시예 9와 동일하며, 압력을 1기압 조건에서 유지 하였다. 130 분 경과 후, 흰색 고체 7.5 g을 회수하였다.

[0087] **실시예 12 :**

[0088] 나머지는 실시예 9와 동일하며, 이산화탄소를 0.5기압 조건에서 흘려주었다. 180 분 경과 후, 흰색 고체 7.5 g 을 회수하였다.

[0089] **실시예 13 :**

[0090] 이산화탄소와 산소 혼합기체 (5:5)를 사용하였으며 , 나머지는 실시예 5와 동일하다. 60분 경과 후 흰색 고체 7.5 g을 회수하였다.

[0091] **실시예 14 :**

[0092] 나머지는 실시예 13과 동일하며, 압력을 2기압 조건에서 유지 하였다. 80 분 경과 후, 흰색 고체 7.5 g을 회수하였다.

[0093] **실시예 15 :**

[0094] 나머지는 실시예 13과 동일하며, 압력을 1기압 조건에서 유지 하였다. 100 분 경과 후, 흰색 고체 7.5 g을 회수하였다.

[0095] **실시예 16 :**

[0096] 나머지는 실시예 13과와 동일하며, 이산화탄소를 0.5기압 조건에서 흘려주었다. 160 분 경과 후, 흰색 고체 7.5 g을 회수하였다.

[0097] **실시예 17 :**

[0098] 이산화탄소와 산소 혼합기체 (2:8)를 사용하였으며 , 나머지는 실시예 5와 동일하다. 60분 경과 후 흰색 고체 7.5 g을 회수하였다.

[0099] **실시예 18 :**

[0100] 나머지는 실시예 17과 동일하며, 압력을 2기압 조건에서 유지 하였다. 80 분 경과 후, 흰색 고체 7.5 g을 회수하였다.

[0101] **실시예 19 :**

[0102] 나머지는 실시예 17과 동일하며, 압력을 1기압 조건에서 유지 하였다. 100 분 경과 후, 흰색 고체 7.5 g을 회수하였다.

[0103] **실시예 20 :**

[0104] 나머지는 실시예 17과 동일하며, 이산화탄소를 0.5기압 조건에서 흘려주었다. 160 분 경과 후, 흰색 고체 7.5 g을 회수하였다.

[0105] **실시예 21 :**

[0106] 실시예 1에서 얻어진 고체 화합물 7.6 g 과 20 g 의 물을 환류장치가 있는 flask에넣고 70 $^{\circ}$C 로 가열하였다. 5 분 후에 이산화탄소는 모두 기화하고 히드라진 하이드레이트를 정량적으로 얻을 수 있었으며, 발생한 이산화탄소는 98% 이상의 순도를 보여주었다.

[0107] **실시예 22 :**

[0108] 나머지는 실시예 21과 동일하며 10 g 의 물을 사용하였다. 10 분 후에 이산화탄소는 모두 기화하고 히드라진 하이드레이트를 정량적으로 얻을 수 있었으며, 발생한 이산화탄소는 98% 이상의 순도를 보여주었다.

[0109] **실시예 23 :**

[0110] 나머지는 실시예 21과 동일하며 5 g 의 물을 사용하였다. 20 분 후에 이산화탄소는 모두 기화하고 히드라진 하이드레이트를 정량적으로 얻을 수 있었으며, 발생한 이산화탄소는 98% 이상의 순도를 보여주었다.

[0111] **실시예 24 :**

[0112] 나머지는 실시예 21과 동일하며 온도는 50 °C 이다 . 20 분 후에 이산화탄소는 모두 기화하고 히드라진 하이드레이트를 정량적으로 얻을 수 있었으며, 발생한 이산화탄소는 98% 이상의 순도를 보여주었다.

[0113] **실시예 25 :**

[0114] 나머지는 실시예 24과 동일하며 10 g 의 물을 사용하였다. 30 분 후에 이산화탄소는 모두 기화하고 히드라진 하이드레이트를 정량적으로 얻을 수 있었으며, 발생한 이산화탄소는 98% 이상의 순도를 보여주었다.

[0115] **실시예 26 :**

[0116] 나머지는 실시예 21과 동일하며 5 g 의 물을 사용하였다. 40 분 후에 이산화탄소는 모두 기화하고 히드라진 하이드레이트를 정량적으로 얻을 수 있었으며, 발생한 이산화탄소는 98% 이상의 순도를 보여주었다.

[0117] **실시예 27 :**

[0118] 나머지는 실시예 21과 동일하며 온도는 25 °C 이다. 60 분 후에 이산화탄소는 모두 기화하고 히드라진 하이드레이트를 정량적으로 얻을 수 있었으며, 발생한 이산화탄소는 98% 이상의 순도를 보여주었다.

[0119] **실시예 28 :**

[0120] 나머지는 실시예 27과 동일하며 10 g 의 물을 사용하였다. 120 분 후에 이산화탄소는 모두 기화하고 히드라진 하이드레이트를 정량적으로 얻을 수 있었으며, 발생한 이산화탄소는 98% 이상의 순도를 보여주었다.

[0121] **실시예 29 :**

[0122] 나머지는 실시예 21과 동일하며 5 g 의 물을 사용하였다. 180 분 후에 이산화탄소는 모두 기화하고 히드라진 하이드레이트를 정량적으로 얻을 수 있었으며, 발생한 이산화탄소는 98% 이상의 순도를 보여주었다.

[0123] **실시예 30 :**

[0124] 실시예 1에서 얻어진 고체 화합물 7.6 g 과 20 g 의 물을 환류장치가 있는 flask에넣고 70 °C 로 가열하였다. 5 분 후에 이산화탄소는 모두 기화하고 히드라진 하이드레이트를 정량적으로 얻을 수 있었다. 이 과정을 10회 반복하였다. 10 회 반복하는 동안 모두 거의 동일한 결과를 얻을 수 있었으며, 발생한 이산화탄소는 98% 이상의 순도를 보여주었다.

[0125] **실시예 31 :**

[0126] 히드라진모노하이드레이트 5 g 과 메탄올 5 g 을 사용하였으며, 나머지는 실시예 1과 동일하다. 60 분 경과 후 흰색 고체 7.6 g을 회수하였다.

[0127] **실시예 32 :**

[0128] 히드라진모노하이드레이트 5 g 과 메탄올 10 g 을 사용하였으며, 나머지는 실시예 1과 동일하다. 60 분 경과 후 흰색 고체 7.6 g을 회수하였다.

[0129] **실시예 33 :**

[0130] 히드라진모노하이드레이트 5 g 과 메탄올 5 g 및 물 5 g 을 사용하였으며, 나머지는 실시예 1과 동일하다. 60 분 경과 후 흰색 고체 7.6 g을 회수하였다.

[0131] **실시예 34 :**

[0132] 히드라진모노하이드레이트 5 g 과 메탄올 5 g 및 다이에틸에테르 5 g 을 사용하였으며, 나머지는 실시예 1과 동일하다. 60 분 경과 후 흰색 고체 7.6 g을 회수하였다.

[0133] **실시예 35 :**

[0134] 히드라진모노하이드레이트 5 g 과 메탄올 5 g 및 톨루엔 5 g 을 사용하였으며, 나머지는 실시예 1과 동일하다. 60 분 경과 후 흰색 고체 7.6 g을 회수하였다.

[0135] **실시예 36 :**

[0136] 히드라진모노하이드레이트 5 g 과 메탄올 5 g 및 피리딘 5 g 을 사용하였으며, 나머지는 실시예 1과 동일하다. 60 분 경과 후 흰색 고체 7.6 g을 회수하였다.

[0137]

[0138] **실시예 37 :**

[0139] 히드라진모노하이드레이트 5 g 과 메탄올 5 g, 피리딘 5 g 및 물 5 g 을 사용하였으며, 나머지는 실시예 1과 동일하다. 60 분 경과 후 흰색 고체 7.6 g을 회수하였다.

[0140] **실시예 38 :**

[0141] 실시예 1에서 얻어진 고체 화합물 7.6 g 과 10 g 의 메탄올과 5 g의 물을 사용하였으며, 나머지는 모두 실시예 21과 동일하다. 10 분후 히드라진하이드레이트와 순수한 이산화탄소를 얻을 수 있었다.

[0142]

[0143] **실시예 39 :**

[0144] 실시예 1에서 얻어진 고체 화합물 7.6 g 과 10 g 의 메탄올과 10 g의 물을 사용하였으며, 나머지는 모두 실시예 21과 동일하다. 10 분후 히드라진하이드레이트와 순수한 이산화탄소를 얻을 수 있었다.

[0145] **실시예 40 :**

[0146] 실시예 1에서 얻어진 고체 화합물 7.6 g 과 5 g 의 메탄올, 5 g 의 다이에틸에테르와 10 g의 물을 사용하였으며, 나머지는 모두 실시예 21과 동일하다. 10 분후 히드라진하이드레이트와 순수한 이산화탄소를 얻을 수 있었다.

[0147] **실시예 41 :**

[0148] 메틸히드라진 4.6 g을 사용하였으며, 나머지는 동일하다. 30 분 후 이산화탄소가 4.4 g 흡착되었다.

[0149] **실시예 42 :**

[0150] 물 5 g을 사용하였으며, 나머지는 실시예 41과 동일하다. 30 분 후 이산화탄소가 4.4 g 흡착되었다.

[0151] **실시예 43 :**

[0152] 메틴올 5 g을 사용하였으며, 나머지는 실시예 41과 동일하다. 30 분 후 이산화탄소가 4.4 g 흡착되었다.

[0153] **실시예 44 :**

[0154] 페닐히드라진 10.8 g을 사용하였으며, 나머지는 동일하다. 30 분 후 이산화탄소가 4.4 g 흡착되었다.

[0155] **실시예 45 :**

[0156] 물 5 g을 사용하였으며, 나머지는 실시예 44와 동일하다. 30 분 후 이산화탄소가 4.4 g 흡착되었다.

[0157] **실시예 46 :**

[0158] 메탄올 5 g을 사용하였으며, 나머지는 실시예 44와 동일하다. 30 분 후 이산화탄소가 4.4 g 흡착되었다.

[0159] **실시예 47 :**

[0160] 다이페닐히드라진 9.2 g을 사용하였으며, 나머지는 동일하다. 30 분 후 이산화탄소가 2.2 g 흡착되었다.

[0161] **실시예 48 :**

[0162] 2-히드라지닐피리딘 10.9 g을 사용하였으며, 나머지는 동일하다. 30 분 후 이산화탄소가 4.4 g 흡착되었다.

[0163] **실시예 49 :**

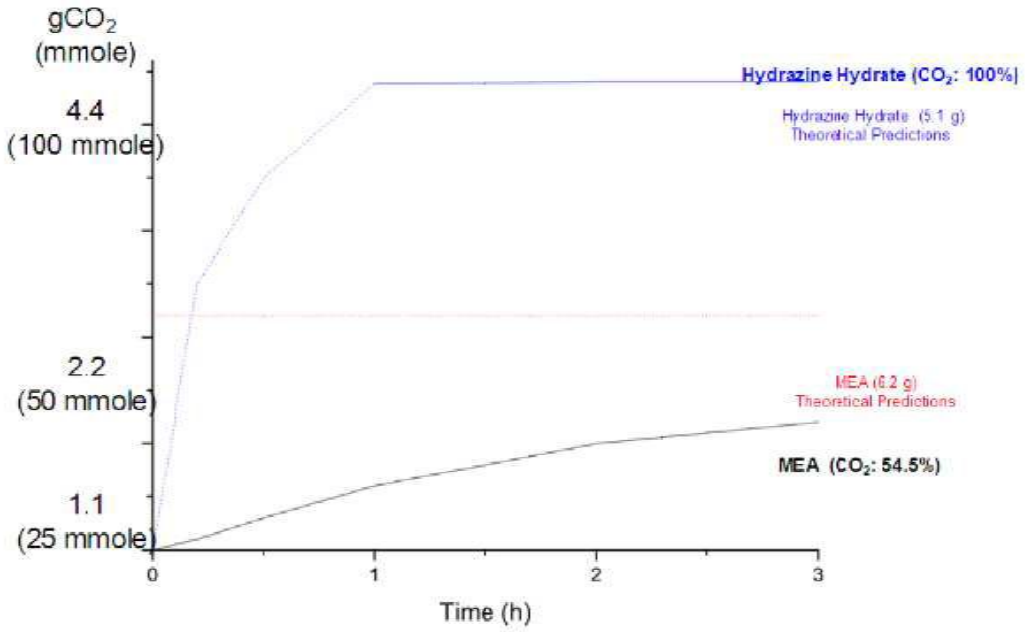
[0164] 실시예 42에서 얻어진 용액을 50 $^{\circ}$C 로 가열하였다. 15분후 이산화탄소는 순수한 기체로 증발하고 메틸 히드라진은 모두 회수되었다.

[0165] **실시예 50 :**

[0166] 실시예 46에서 얻어진 용액을 50 $^{\circ}$C 로 가열하였다. 15분후 이산화탄소는 순수한 기체로 증발하고 페닐 히드라진은 모두 회수되었다.

도면

도면1


gCO2
(mmole)
4.4
(100 mmole)
2.2
(50 mmole)
1.1
(25 mmole)
0
1
2
3
Time (h)
Hydrazine Hydrate (CO2: 100%)
Hydrazine Hydrate (5.1 g)
Theoretical Predictions
MEA (6.2 g)
Theoretical Predictions
MEA (CO2: 54.5%)