



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0035860
(43) 공개일자 2025년03월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 21/16 (2006.01) B01J 19/00 (2018.01)
B01J 19/26 (2006.01) C07C 281/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01B 21/16 (2013.01)
B01J 19/0053 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0118402
(22) 출원일자 2023년09월06일
심사청구일자 2024년10월02일

(71) 출원인
서강대학교산학협력단
서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)
(72) 발명자
허남희
서울특별시 서초구 방배로32길 71, 302호 (방배동, 방배택슬)
이병노
서울특별시 중랑구 동일로101길 88 (면목동)
손덕원
서울특별시 은평구 연서로15길 41-1, 201호 (구산동)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

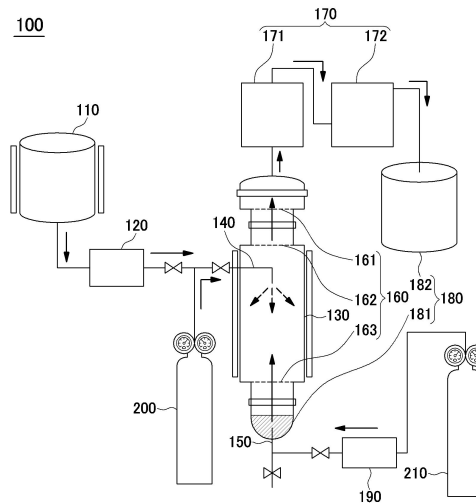
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 히드라진 유도체의 제조방법 및 이를 수행하는 히드라진 유도체 제조용 연속 공정 반응기

(57) 요약

본원은 히드라진 유도체의 제조방법 및 이를 수행하는 히드라진 유도체 제조용 연속 공정 반응기에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 19/26 (2013.01)

C07C 281/02 (2013.01)

B01J 2219/00033 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711178042
과제번호	2021-JDH-2-SB1-1
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	(재단)과학기술일자리진흥원
연구사업명	연구산업육성
연구과제명	고순도 고체 하이드라진 제조 최적화 공정 기술 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	서강대학교
연구기간	2023.01.01 ~ 2023.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

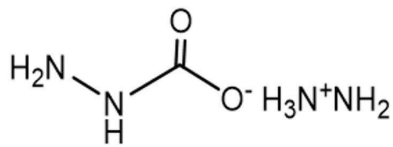
액체 히드라진 하이드레이트를 기체 이산화탄소와 반응시켜 하기 화합물 1, 화합물 2, 및 화합물 3으로서 표시되는 히드라진 유도체에서 선택되는 하나 이상을 수득하는 것

을 포함하는, 히드라진 유도체의 제조 방법으로서,

상기 액체 히드라진 하이드레이트를 노즐로 분사하는 것인,

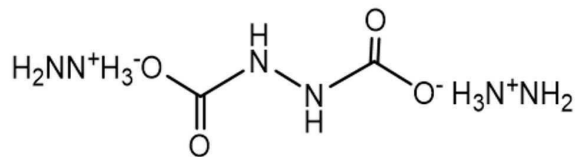
히드라진 유도체의 제조방법:

[화합물 1]



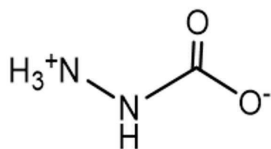
;

[화합물 2]



;

[화합물 3]



.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

무용매 조건에서 수행되는, 히드라진 유도체의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 액체 히드라진 하이드레이트는 0.5 mL/분 내지 10 mL/분의 유속으로 공급되는 것인, 히드라진 유도체의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 이산화탄소는 1 L/분 내지 10 L/분의 유속으로 공급되는 것인, 히드라진 유도체의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

25℃ 내지 100℃에서 수행되는, 히드라진 유도체의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

0.5 기압 내지 10 기압에서 수행되는, 히드라진 유도체의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 액체 히드라진 하이드레이트를 노즐로 분사하는 것은 운반 가스를 이용하는 것인, 히드라진 유도체의 제조 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 운반 가스는 질소, 헬륨, 아르곤, 및 수소에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 히드라진 유도체의 제조 방법.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 따른 히드라진 유도체의 제조 방법을 수행하는, 히드라진 유도체 제조용 연속 공정 반응기(100)로서,

반응기(130);

액체 히드라진 하이드레이트 보관 용기(110);

상기 액체 히드라진 하이드레이트 보관 용기로부터 상기 반응기의 상부에 연결되는 액체 히드라진 하이드레이트 분사 노즐(140);

이산화탄소 보관 용기(210); 및

상기 이산화탄소 보관 용기로부터 상기 반응기의 하부에 연결되는 이산화탄소 분사 노즐(150);

을 포함하는, 히드라진 유도체 제조용 연속 공정 반응기(100).

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 액체 히드라진 하이드레이트 분사 노즐(140)은 상기 반응기(130)의 중심부에 위치하는 것인, 히드라진 유

도체 제조용 연속 공정 반응기(100).

청구항 11

제 9 항에 있어서,

상기 반응기(130)의 길이는 500 mm 내지 1,500 mm인 것인, 히드라진 유도체 제조용 연속 공정 반응기(100).

청구항 12

제 9 항에 있어서,

상기 반응기(130)의 지름은 30 mm 내지 100 mm인 것인, 히드라진 유도체 제조용 연속 공정 반응기(100).

청구항 13

제 9 항에 있어서,

하나 이상의 응축장치(170)를 추가 포함하는, 히드라진 유도체 제조용 연속 공정 반응기(100).

청구항 14

제 9 항에 있어서,

하나 이상의 분산판(160)을 추가 포함하는, 히드라진 유도체 제조용 연속 공정 반응기(100).

청구항 15

제 9 항에 있어서,

운반 가스 보관 용기(200)를 추가 포함하는, 히드라진 유도체 제조용 연속 공정 반응기(100).

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은 히드라진 유도체의 제조방법 및 이를 수행하는 히드라진 유도체 제조용 연속 공정 반응기에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 히드라진(N_2H_4)은 암모니아(NH_3) 기체와 비슷한 화학적 성질을 갖고 있지만 상온에서 투명한 액체로서 물과 비슷한 녹는 점, 끓는 점, 밀도를 갖는다. 히드라진 및 치환된 히드라진 유도체들(메틸 히드라진, 다이메틸 히드라진, 페닐 히드라진, 1-메틸 히드라진, 1-페닐 히드라진 등)은 고분자에 기공을 만드는 발포제(forming agent), 농약이나 의약을 만드는데 필요한 전구체, 보일러 물의 산소 제거제, 연료 전지, 또는 로켓의 연료 등으로 다양하게 사용되고 있다. 히드라진은 아주 유독하고 반응성이 뛰어나서 무수 히드라진(anhydrous hydrazine)보다는 일반적으로 물에 푼 수용액 상태로 보관해서 사용한다. 그럼에도 불구하고, 액체 히드라진은 누출이나 기화로 인한 화재 발생 및 주변 금속이나 물질과의 급격한 반응으로 오염을 야기할 수 있기 때문에 그 응용에 많은 제한이 따른다.

[0003] 액체 히드라진이 가지고 있는 이러한 문제점들을 줄이기 위한 한 방안으로 고체 히드라진 염(hydrazinium salt)을 만들어서 히드라진 대용으로 사용하는 것이 제안되었다. 히드라진 염은 액체 히드라진에 황산이나 염산과 같은 산을 첨가해서 쉽게 만들 수 있다. 일례로서, 액체 히드라진에 황산 용액을 넣으면 침전이 생기면서 히드

라지늄 황화물 (hydrazinium sulfate)로 변환된다. 이러한 고체 히드라진 유도체들은 상온에서 안정한 고체의 형태를 갖고 있고 용액에서 다른 화합물과 반응할 때는 액체 히드라진과 유사한 특성을 가질 수 있다는 장점이 있다. 하지만 이들 히드라진 염들은 반응 시 용매가 필요하기 때문에 반응 후 용매 분리를 위한 추가 공정이 필요하고, 또한 잔류 음이온으로 인해 원하지 않는 불순물이 형성되는 단점이 있다. 또한, 히드라진 염들은 용액에서 히드라지늄 양이온(hydrazinium cation)으로 존재하기 때문에 반응성이나 수소를 발생할 수 있는 분해 능력이 히드라진에 비해서 현저하게 떨어진다. 이러한 단점들로 인해서 상온 상압에서 매우 안정한 고체 히드라진 염들은 그 종류가 다양하게 많이 개발되었음에도 불구하고 응용 연구가 매우 제한적으로 이루어지고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본등록특허공보 제10-2993856호.

발명의 내용

해결하려는 과제

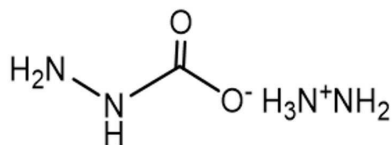
[0005] 본원은 히드라진 유도체의 제조방법 및 이를 수행하는 히드라진 유도체 제조용 연속 공정 반응기를 제공하고자 한다.

[0006] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

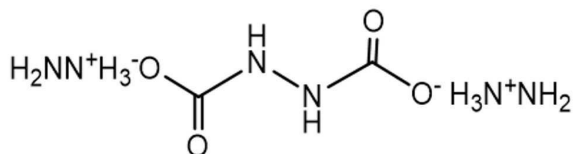
[0007] 본원의 제 1 측면은, 액체 히드라진 하이드레이트를 기체 이산화탄소와 반응시켜 하기 화합물 1, 화합물 2, 및 화합물 3으로서 표시되는 히드라진 유도체에서 선택되는 하나 이상을 수득하는 것을 포함하는, 히드라진 유도체의 제조 방법으로서, 상기 액체 히드라진 하이드레이트를 노즐로 분사하는 것인, 히드라진 유도체의 제조방법을 제공한다:

[0008] [화합물 1]



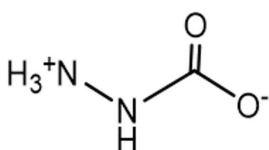
[0009] ;

[0010] [화합물 2]



[0011] ;

[0012] [화합물 3]



[0013] .

[0014] 본원의 제 2 측면은, 제 1 측면에 따른 히드라진 유도체의 제조 방법을 수행하는, 히드라진 유도체 제조용 연속 공정 반응기로서, 반응기; 액체 히드라진 하이드레이트 보관 용기; 상기 액체 히드라진 하이드레이트 보관 용기로부터 상기 반응기의 상부에 연결되는 액체 히드라진 하이드레이트 분사 노즐; 이산화탄소 보관 용기; 및 상기 이산화탄소 보관 용기로부터 상기 반응기의 하부에 연결되는 이산화탄소 분사 노즐을 포함하는, 히드라진 유도체 제조용 연속 공정 반응기를 제공한다.

발명의 효과

[0015] 본원의 구현예들에 따른 히드라진 유도체의 제조 방법은 액체 히드라진 하이드레이트가 노즐을 통하여 미세한 액상 입자로 분사되는 것으로서, 상기 액체 히드라진 하이드레이트와 이산화탄소의 접촉 면적이 최대화되어 반응 속도가 매우 빠를 수 있다.

[0016] 본원의 구현예들에 따른 히드라진 유도체의 제조 방법은 종래에 보고된 압력 조건 대비 낮은 압력 조건에서 고체 히드라진 유도체가 용이하게 형성될 수 있다.

[0017] 본원의 구현예들에 따른 히드라진 유도체의 제조 방법은 액체 히드라진 하이드레이트 및 이산화탄소의 반응시 발생하는 반응열을 용이하게 제거할 수 있다.

[0018] 본원의 구현예들에 따른 히드라진 유도체의 제조 방법은 액체 히드라진 하이드레이트에 포함되는 물의 분리에 반응열을 이용하여 에너지를 저장할 수 있다.

[0019] 본원의 구현예들에 따른 히드라진 유도체의 제조 방법은 무용매 반응으로서, 별도의 용매 제거 공정을 필요로 하지 않을 수 있다.

[0020] 본원의 구현예들에 따른 히드라진 유도체의 제조 방법은 반응하지 않은 이산화탄소를 용이하게 회수하고 재활용할 수 있다.

[0021] 본원의 구현예들에 따른 히드라진 유도체의 제조 방법은 촉매 또는 첨가제 없이 반응물의 유량 및 반응기의 온도 조절을 통하여 반응 속도 및 수율을 향상시킬 수 있다.

[0022] 본원의 구현예들에 따른 히드라진 유도체의 제조 방법은 소형 용기를 이용하여 대량 생산이 가능할 수 있다.

[0023] 본원의 구현예들에 따른 히드라진 유도체의 제조 방법은 투자비 및 공장 면적을 최소화할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은, 본원의 일 실시예에 있어서, 히드라진 유도체 제조용 연속 공정 반응기의 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0026] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.

[0027] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0028] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0029] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.

[0030] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~ 하는 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하

지 않는다.

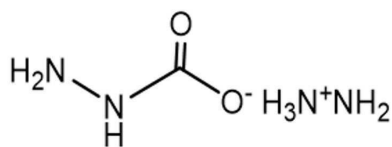
[0031] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합(들)"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

[0032] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.

[0034] 이하, 본원의 구현예를 상세히 설명하였으나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.

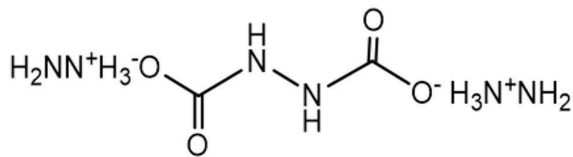
[0036] 본원의 제 1 측면은, 액체 히드라진 하이드레이트를 기체 이산화탄소와 반응시켜 하기 화합물 1, 화합물 2, 및 화합물 3으로서 표시되는 히드라진 유도체에서 선택되는 하나 이상을 수득하는 것을 포함하는, 히드라진 유도체의 제조 방법으로서, 상기 액체 히드라진 하이드레이트를 노즐로 분사하는 것인, 히드라진 유도체의 제조방법을 제공한다:

[0037] [화합물 1]



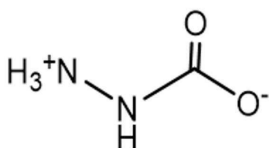
[0038] ;

[0039] [화합물 2]



[0040] ;

[0041] [화합물 3]



[0042] .

[0043] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 히드라진 유도체의 제조 방법은 무용매 조건에서 수행될 수 있다.

[0044] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 액체 히드라진 하이드레이트는 상기 노즐을 통하여 미세한 액상 입자로 분사되는 것일 수 있다.

[0045] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 액체 히드라진 하이드레이트는 약 0.5 mL/분 내지 약 10 mL/분의 유속으로 공급되는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 액체 히드라진 하이드레이트는 약 0.5 mL/분 내지 약 10 mL/분, 약 0.5 mL/분 내지 약 8 mL/분, 약 0.5 mL/분 내지 약 6 mL/분, 약 0.5 mL/분 내지 약 4 mL/분, 약 1.5 mL/분 내지 약 10 mL/분, 약 1.5 mL/분 내지 약 8 mL/분, 약 1.5 mL/분 내지 약 6 mL/분, 약 1.5 mL/분 내지 약 4 mL/분, 약 2.5 mL/분 내지 약 10 mL/분, 약 2.5 mL/분 내지 약 8 mL/분, 약 2.5 mL/분 내지 약 6 mL/분, 또는 약 2.5 mL/분 내지 약 4 mL/분의 유속으로 공급되는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 액체 히드라진 하이드레이트는 약 1 mL/분 초과 내지 약 5 mL/분 미만의 유속으로 공급되는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 액체 히드라진 하이드레이트는 약 3 mL/분의 유속으로 공급되는 것이 가장 바람직할 수 있다.

[0046] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이산화탄소는 질량유량계(mass flow controller; MFC)를 통하여 공급되는 것

일 수 있다. 상기 질량유량계의 유량은 약 30 L_m/분 이하일 수 있다.

- [0047] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이산화탄소는 약 1 L/분 내지 약 10 L/분의 유속으로 공급되는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이산화탄소는 약 1 L/분 내지 약 10 L/분, 약 1 L/분 내지 약 8 L/분, 약 1 L/분 내지 약 6 L/분, 약 1 L/분 내지 약 4 L/분, 약 1.5 L/분 내지 약 10 L/분, 약 1.5 L/분 내지 약 8 L/분, 약 1.5 L/분 내지 약 6 L/분, 약 1.5 L/분 내지 약 4 L/분, 약 2 L/분 내지 약 10 L/분, 약 2 L/분 내지 약 8 L/분, 약 2 L/분 내지 약 6 L/분, 약 2 L/분 내지 약 4 L/분, 약 2.5 L/분 내지 약 10 L/분, 약 2.5 L/분 내지 약 8 L/분, 약 2.5 L/분 내지 약 6 L/분, 또는 약 2.5 L/분 내지 약 4 L/분의 유속으로 공급되는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이산화탄소는 약 2 L/분 초과 내지 약 4 L/분 미만의 유속으로 공급되는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이산화탄소는 약 3 L/분의 유속으로 공급되는 것이 가장 바람직할 수 있다.
- [0048] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 히드라진 유도체의 제조 방법은 약 25℃ 내지 약 100℃에서 수행될 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 히드라진 유도체의 제조 방법은 약 25℃ 내지 약 100℃, 약 25℃ 내지 약 80℃, 약 25℃ 내지 약 60℃, 약 45℃ 내지 약 100℃, 약 45℃ 내지 약 80℃, 또는 약 45℃ 내지 약 60℃에서 수행될 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 히드라진 유도체의 제조 방법은 약 25℃ 초과 내지 약 60℃ 미만에서 수행될 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 히드라진 유도체의 제조 방법은 약 50℃에서 수행되는 것이 가장 바람직할 수 있다.
- [0049] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 히드라진 유도체의 제조 방법은 약 0.5 기압 내지 약 10 기압에서 수행될 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 히드라진 유도체의 제조 방법은 약 0.5 기압 내지 약 10 기압, 약 0.5 기압 내지 약 9 기압, 약 0.5 기압 내지 약 8 기압, 약 0.5 기압 내지 약 7 기압, 약 0.5 기압 내지 약 6 기압, 또는 약 0.5 기압 내지 약 5 기압에서 수행될 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 히드라진 유도체의 제조 방법은 약 0.5 기압 내지 약 5 기압에서 수행되는 것이 가장 바람직할 수 있다.
- [0050] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 액체 히드라진 하이드레이트를 노즐로 분사하는 것은 운반 가스를 이용하는 것일 수 있다. 여기서, 상기 운반 가스는 상기 액체 히드라진 하이드레이트를 작은 입자로 분사해서 상기 이산화탄소와 반응할 표면적을 증가시키는 것이다.
- [0051] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 운반 가스는 질소, 헬륨, 아르곤, 및 수소에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0052] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 운반 가스는 약 0.5 기압 내지 약 10 기압으로 공급되는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 운반 가스는 약 0.5 기압 내지 약 10 기압, 약 0.5 기압 내지 약 9 기압, 약 0.5 기압 내지 약 8 기압, 약 0.5 기압 내지 약 7 기압, 약 0.5 기압 내지 약 6 기압, 또는 약 0.5 기압 내지 약 5 기압으로 공급되는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 운반 가스는 약 1 기압 내지 약 2 기압으로 공급되는 것일 수 있다.
- [0054] 본원의 제 2 측면은, 제 1 측면에 따른 히드라진 유도체의 제조 방법을 수행하는, 히드라진 유도체 제조용 연속 공정 반응기(100)로서, 반응기(130); 액체 히드라진 하이드레이트 보관 용기(110); 상기 액체 히드라진 하이드레이트 보관 용기로부터 상기 반응기의 상부에 연결되는 액체 히드라진 하이드레이트 분사 노즐(140); 이산화탄소 보관 용기(210); 및 상기 이산화탄소 보관 용기로부터 상기 반응기의 하부에 연결되는 이산화탄소 분사 노즐(150)을 포함하는, 히드라진 유도체 제조용 연속 공정 반응기(100)를 제공한다.
- [0055] 본원의 제1 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제1 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제2 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.
- [0056] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 액체 히드라진 하이드레이트 분사 노즐(140)은 상기 반응기(130)의 중심부에 위치하는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 액체 히드라진 하이드레이트 분사 노즐(140)이 반응기(130) 상단에 위치하는 경우 수분 제거는 용이할 수 있으나, 반응 시간이 감소할 수 있으며, 상기 액체 히드라진 하이드레이트 분사 노즐(140)이 반응기(130) 하단에 위치하는 경우 반응이 잘 일어나지 않을 수 있다.
- [0057] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 액체 히드라진 하이드레이트 분사 노즐(140)은 공급 펌프(120)와 연결되는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 공급 펌프(120)는 액체 히드라진을 일정한 유량으로 공급하며, 상기 공급 펌프(120)의 용량은 약 0.01 mL/분 내지 약 20 mL/분일 수 있다.

- [0058] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이산화탄소 분사 노즐(150)은 질량유량계(mass flow controller; MFC)(190)와 연결되는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 질량유량계(190)의 유량은 약 30 L_m/분 이하일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 질량유량계(190)의 유량이 매우 작은 경우, 액체 히드라진 하이드레이트의 물수에 비해 이산화탄소의 물수가 작아 충분히 반응이 일어나지 않아 수분을 제거하기 어려울 수 있다.
- [0059] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 반응기(130)는 2 층으로 구성된 유리 반응기일 수 있다.
- [0060] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 반응기(130)의 길이는 약 500 mm 내지 약 1,500 mm인 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 반응기(130)의 길이는 약 500 mm 내지 약 1,500 mm, 약 500 mm 내지 약 1,300 mm, 약 500 mm 내지 약 1,100 mm, 약 700 mm 내지 약 1,500 mm, 약 700 mm 내지 약 1,300 mm, 약 700 mm 내지 약 1,100 mm, 약 900 mm 내지 약 1,500 mm, 약 900 mm 내지 약 1,300 mm, 또는 약 900 mm 내지 약 1,100 mm인 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 반응기(130)의 길이는 약 1,000 mm일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 반응기(130)의 길이가 길수록 반응물의 체류시간이 길어져 반응이 잘 일어날 수 있다. 여기서, 상기 반응기(130)의 길이는 반응기의 상단으로부터 반응기의 하단까지의 거리를 의미한다.
- [0061] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 반응기(130)의 지름은 약 30 mm 내지 약 100 mm인 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 반응기(130)의 지름은 약 30 mm 내지 약 100 mm, 약 30 mm 내지 약 85 mm, 약 30 mm 내지 약 70 mm, 약 45 mm 내지 약 100 mm, 약 45 mm 내지 약 85 mm, 약 45 mm 내지 약 70 mm, 약 60 mm 내지 약 100 mm, 약 60 mm 내지 약 85 mm, 또는 약 60 mm 내지 약 70 mm인 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 반응기(130)의 지름은 약 50 mm인 것일 수 있다. 여기서, 상기 반응기(130)의 단면의 지름을 의미한다.
- [0062] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 반응기(130)는 상기 반응기 외부로 흐르는 열매체유에 의하여 상온 내지 약 100℃의 온도 범위로 제어될 수 있다. 상온 미만에서 반응이 수행되는 경우 수분 제거가 제대로 이루어지지 않을 수 있으며, 약 100℃ 초과 온도에서 반응이 수행되는 경우 반응속도가 빠르고 다량의 반응열이 발생하여 수분제거에는 유리할 수 있으나, 상기 액체 히드라진 하이드레이트와 상기 이산화탄소가 분리되는 현상이 발생할 수 있다.
- [0063] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 히드라진 유도체 제조용 연속 공정 반응기(100)는 하나 이상의 응축장치(170)를 추가 포함할 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 히드라진 유도체 제조용 연속 공정 반응기(100)는 약 2 개의 응축장치(170)를 추가 포함할 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 응축장치(170)를 이용하여 액체 히드라진 하이드레이트로부터 분리된 물을 제거할 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 응축장치(170)는 기화된 물을 액화시키기 위하여 약 -1℃ 내지 약 -3℃로 설정될 수 있다.
- [0064] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 히드라진 유도체 제조용 연속 공정 반응기(100)는 하나 이상의 분산판(160)을 추가 포함할 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 히드라진 유도체 제조용 연속 공정 반응기(100)는 약 3 개의 분산판(160)을 추가 포함할 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 분산판(160)은 응축장치(171) 및 액체 히드라진 하이드레이트 분사 노즐(140) 사이; 및/또는 액체 히드라진 하이드레이트 분사 노즐(140) 및 회수조(181) 사이에 위치할 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 분산판(160)의 각 기체통과구멍의 직경은 약 20 메쉬(약 841 μm)일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 기체통과구멍의 크기가 20 메쉬 초과인 경우 이산화탄소가 분산판을 바로 통과하므로 분산판으로서 역할을 하지 못할 수 있으며, 20 메쉬 미만인 경우 이산화탄소가 배출되지 못하고 반응기 내부에 압력이 증가하여 반응기가 파손될 수 있다. 여기서, 상기 분산판(160)은 과량으로 공급되는 이산화탄소를 상기 반응기의 내부에 편향되어 흐르지 않도록 하는 역할을 한다.
- [0065] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 히드라진 유도체 제조용 연속 공정 반응기(100)는 운반 가스 보관 용기(200)를 추가 포함할 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 운반 가스는 질소, 헬륨, 아르곤, 및 수소에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0066] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 히드라진 유도체 제조용 연속 공정 반응기(100)는 하나 이상의 회수조(180)를 추가 포함할 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 히드라진 유도체 제조용 연속 공정 반응기(100)는 2 개의 회수조(180)를 추가 포함할 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 회수조(180)는 상기 응축장치(172)와 연결되거나, 및/또는 반응기 하단의 분산판(163) 및 이산화탄소 분사 노즐(150) 사이에 위치하는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 회수조(180)는 액체 히드라진 하이드레이트로부터 분리된 물을 회수하는 것일 수 있다.

[0068] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 하기 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0070] [실시예]

[0071] 1. 반응 시스템의 구성 (도 1 참조)

[0072] 1) 반응기

[0073] 2 층으로 구성된 유리 반응기에 액체 히드라진 하이드레이트와 이산화탄소를 넣고 반응시켜 히드라진 유도체를 수득하는 연속 공정을 수행하였다. 상기 연속 공정에 사용된 반응기의 용량, 길이, 및 지름은 각각 3.3 L, 1,000 mm, 및 65 mm이며, 상기 반응기 외부로 흐르는 열매체유에 의하여 상온 내지 100℃의 온도 범위로 조절되었다.

[0074] 2) 액체 히드라진 하이드레이트 및 이산화탄소 공급

[0075] 액체 히드라진 하이드레이트는 상기 반응기의 중간부에 위치하는 노즐을 통하여 분사되었으며, 운반 가스(carrier gas)로서 1 기압 내지 2 기압의 질소가 사용되었다. 상기 노즐은 공급 펌프와 연결되었으며, 상기 공급 펌프는 0.01 mL/분 내지 20 mL/분의 일정한 유량으로 히드라진을 공급하였다.

[0076] 이산화탄소는 질량유량계(mass flow controller; MFC)를 통하여 반응기의 하단에서 30 L/분의 유량으로 공급되었다. 공급된 이산화탄소는 상기 액체 히드라진 하이드레이트와 기상 반응하였으며, 이에 따라 히드라진 유도체를 수득하였다.

[0077] 3) 그 외

[0078] 반응기 상단 및 하단에 메쉬(mesh) 20 (841 μm)의 분산판을 사용하여 과량으로 공급되는 이산화탄소가 반응기 내부에 편향되지 않고 흐를 수 있도록 하였다. 반응기 외부의 응축 장치를 사용하여 액체 히드라진 하이드레이트로부터 분리된 물을 제거하였으며, 기화된 물을 액화시키기 위하여 상기 응축 장치의 온도를 -3℃ 내지 -1℃로 설정하였다. 액체 히드라진 하이드레이트로부터 분리된 물은 회수조를 이용하여 회수하였다.

[0079] 2. 최적의 반응 조건 설정

[0080] 1) 반응기 설정 온도에 따른 특성 확인

표 1

실시예	CO ₂ (L/분)	히드라진 (mL/분)	온도 (℃)	수율 (수분을 제외함) (%)	수분함량 (%)	pH	점도 (mpa · s)
1-1	5	1	25(RT)	43.4	34.0	9.7	73.9
1-2	5	1	50	54.8	19.5	9.1	727.5
1-3	5	1	60	35.6	16.0	8.8	3458.5
1-4	5	1	80	28.4	7.8	9.1	11878.2

[0082] 반응기의 최적 설정 온도를 파악하기 위하여, 반응기의 설정 온도를 각각 25℃, 50℃, 60℃, 및 80℃으로 설정하여 수분 제거 능력 및 점도를 측정하였다. 실시예 1-1 내지 실시예 1-4에서, 액체 히드라진 하이드레이트 및 CO₂는 각각 1 mL/분 및 5 L/분의 유속으로 공급되었다. 상기 표 1을 참조하면, 반응기의 온도가 50℃로 설정되었을 때 (실시예 1-2), 가장 높은 수율을 나타내었다.

[0083] 2) CO₂ 유속에 따른 특성 확인

표 2

실시예	CO ₂ (L/분)	히드라진 (mL/분)	온도 (℃)	수율 (수분을 제외함) (%)	수분함량 (%)	pH	점도 (mpa · s)
2-1	1	1	50	28.1	25.0	8.8	330.2

2-2	2	1	50	36.3	17.0	8.6	841.5
2-3	3	1	50	49.4	13.0	8.8	844.5
2-4	4	1	50	43.0	5.4	8.9	851.9
2-5	5	1	50	27.7	21.4	9.2	719

[0085] 이산화탄소의 최적 유속을 파악하기 위하여, 이산화탄소의 유속을 각각 1 L/분, 2 L/분, 3 L/분, 4 L/분, 및 5 L/분으로 설정하여 수분 제거 능력 및 점도를 측정하였다. 실시예 2-1 내지 실시예 2-5에서, 히드라진은 1 L/분의 유속으로 공급되었으며, 반응기의 온도는 50℃로 유지되었다. 상기 표 2를 참조하면, 이산화탄소가 3 L/분의 유속으로 공급되었을 때 (실시예 2-3), 가장 높은 수율을 나타내었다.

[0086] 3) 액체 히드라진 하이드레이트의 유속에 따른 특성 확인

표 3

[0087]

실시예	CO ₂ (L/분)	히드라진 (mL/분)	온도 (℃)	수율 (수분을 제외함) (%)	수분함량 (%)	pH	점도 (mpa · s)
3-1	1	1	50	31.5	8.9	8.8	1205.3
3-2	1	3	50	42.7	21.4	8.8	719
3-3	1	5	50	36.1	35.0	8.8	319.3
3-4	1	10	50	34.9	42.0	9.0	53.4

[0088] 액체 히드라진 하이드레이트의 최적 유속을 파악하기 위하여, 액체 히드라진 하이드레이트의 유속을 각각 1 mL/분, 3 mL/분, 5 mL/분, 및 10 mL/분으로 설정하여 수분 제거 능력 및 점도를 측정하였다. 실시예 3-1 내지 실시예 3-4에서, 이산화탄소는 1 L/분의 유속으로 공급되었으며, 반응기의 온도는 50℃로 유지되었다. 상기 표 3을 참조하면, 액체 히드라진 하이드레이트가 3 mL/분의 유속으로 공급되었을 때 (실시예 3-2), 가장 높은 수율을 나타내었다.

[0090] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수도 있다.

[0091] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

부호의 설명

- [0092]
- 100 히드라진 유도체 제조용 연속 공정 반응기
 - 110 액체 히드라진 하이드레이트 보관 용기
 - 120 공급 펌프
 - 130 반응기
 - 140 액체 히드라진 하이드레이트 분사 노즐
 - 150 이산화탄소 분사 노즐
 - 160 분산관
 - 161 제 1 분산관
 - 162 제 2 분산관

- 163 제 3 분산판
- 170 응축장치
- 171 제 1 응축장치
- 172 제 2 응축장치
- 180 회수조
- 181 제 1 회수조
- 182 제 2 회수조
- 190 질량 유량계
- 200 운반 가스 보관 용기
- 210 이산화탄소 보관 용기

도면

도면1

