

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2017-0104590 (43) 공개일자 2017년09월15일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>C02F 1/26</i> (2006.01) <i>B01D 11/04</i> (2006.01) <i>C02F 1/10</i> (2006.01) <i>C02F 1/38</i> (2006.01) <i>C02F 1/68</i> (2006.01) <i>C02F 103/08</i> (2006.01)		(71) 출원인 아디오닉스 프랑스 75007 파리 튀 드 그르넬 103
(52) CPC특허분류 <i>C02F 1/265</i> (2013.01) <i>B01D 11/0426</i> (2013.01)		(72) 발명자 드 수자, 기욤프 프랑스, 91800 브뤼노이, 아브뉴 데 튀엘스, 56 푸에셀, 재키 프랑스, 91640 보그리뉴즈, 튀 디 라부아르 마שר리, 14 (뒷면에 계속)
(21) 출원번호 10-2017-7022951		(74) 대리인 한양특허법인
(22) 출원일자(국제) 2016년01월18일 심사청구일자 없음		
(85) 번역문제출일자 2017년08월17일		
(86) 국제출원번호 PCT/FR2016/050086		
(87) 국제공개번호 WO 2016/116687 국제공개일자 2016년07월28일		
(30) 우선권주장 1550391 2015년01월19일 프랑스(FR)		

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **열 탈이온화 및 액체-상 이온 추출 액체에 의한 물의 탈염을 위한 장치 및 방법**

(57) 요약

본 발명은 2종 이상의 이온성 종의 추출을 포함하는 물 처리 방법에 관한 것으로서, 상기 이온성 종은 음이온성 종 및 양이온성 종을 포함하며 처리될 물에 존재하고, 상기 방법은 특히 액체 소수성 유기 상 및 처리될 물을 혼합하는 단계로, 상기 처리될 물이 액체 상태로 존재하고, 처리된 액체 수 및 상기 이온성 종으로 로딩된 소수성 액체 유기 상을 후속적으로 수득하기 위한 단계, 및 화학 종으로 로딩된 상기 유기 상의 열적 재생 단계를 포함한다. 본 발명은 또한 본 발명에 따른 방법에 사용될 수 있는 화합물 및 조성물에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

B01D 11/0488 (2013.01)

C02F 1/10 (2013.01)

C02F 1/38 (2013.01)

C02F 1/683 (2013.01)

C02F 2103/08 (2013.01)

C02F 2209/02 (2013.01)

(72) 발명자

도트리슈, 바스티앙

프랑스, 49000 앙제, 뤼 피에르 퀴리, 19

쉬치그로브스키, 멜라니

프랑스, 91190 지프-쉬르-이베트, 뤼 디 라 그뤼에

르 레지당스 클라리레 디 바우콘드란, 2 비스

메니에르, 세바스티앙

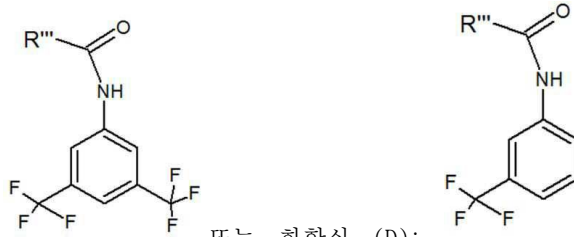
프랑스, 83210 벨죠티어, 빌라 라 칼라드 콰르티어

레즈 에스클라브우

명세서

청구범위

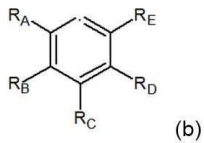
청구항 1



화학식 (C): 또는 화학식 (D): 의 하나 이상의 제1 유기 화합물, 일부 Calix[4]Est 및 유동화제 (fluidifying agent)를 포함하는 소수성 유기 액체 조성물:

여기서 R'''는 하기의 라디칼들:

- $m \leq 20$, 바람직하게는 ≤ 15 인 $-C_mH_{2m+1}$, 여기서 m은 정수임,
- $m \leq 20$ 인 $-C_mH_{2m-1}$, 여기서 m은 0이 아닌 정수임,
- $m \leq 10$ 인 $-C_mH_nF_pCl_qBr_s$, 여기서 n, p, q, s는 정수이고, 적어도 p, q 또는 s가 0이 아님,
- 및 하기 화학식 b의 아릴 라디칼:



로부터 선택되고

여기서 동일하거나 또는 상이한, 라디칼 R_A , R_B , R_C , R_D 및 R_E 중 하나 이상은 하기의 군:

- F, Cl, Br,
- $m \leq 4$ 인 C_mF_{2m+1} , 여기서 m은 0이 아닌 정수임,
- $p \leq 4$ 인 $CF_2CF_2C_pH_{2p+1}$, 여기서 p는 정수임,
- $p \leq 4$ 인 $CF_2C_pH_{2p+1}$, 여기서 p는 정수임,
- $p \leq 4$ 인 $CH_2C_pF_{2p+1}$, 여기서 p는 정수임,
- OCH_2CF_3 ,
- $C(=O)CF_3$,
- $m \leq 4$ 인 $C_mH_nF_pCl_qBr_s$, 여기서 n, p, q, s는 정수이고, 적어도 p, q 또는 s가 0이 아님,
- $m \leq 4$ 인 $C(=O)OC_mH_{2m+1}$, 여기서 m은 정수임, 및
- $m \leq 4$ 인 $C(=O)C_mH_{2m+1}$, 여기서 m은 정수임,

의, 할로젠 원자 또는 전자-끄는 기 (electron-withdrawing group), 특히 할로젠화된 라디칼 (halogenated radical)이고

동일하거나 또는 상이한, 나머지 라디칼(들) R_A , R_B , R_C , R_D 및 R_E 는 하기의 비-전자 끄는 라디칼들 (non-

electron withdrawing radicals):

- H,
- CH₃,
- CH₂CH₃,
- $p \leq 4$ 인 CH₂CH₂C_pF_{2p+1}, 여기서 p는 정수임,
- $m \leq 10$ 인 C_mH_{2m-1}, 여기서 m은 0이 아닌 정수임, 및
- $m \leq 10$ 인 C_mH_{2m+1}, 여기서 m은 0이 아닌 정수임,

로부터 선택되고

여기서 라디칼 R_A 내지 R_E 중 하나만이 이들 마지막 2개의 라디칼 C_mH_{2m-1} 및 C_mH_{2m+1} 중 하나 일 수 있다.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 R''' 라디칼은 n-C₇H₁₅, n-C₉H₁₉, n-C₁₁H₂₃ 또는 n-C₁₃H₂₇인 것인, 조성물.

청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서, 상기 유동화제는 극성 방향족 유기 화합물 (polar aromatic organic compounds)로 구성되는 군으로부터 선택되는 것인, 조성물.

청구항 4

2종 이상의 이온성 종 (ionic species)의 추출을 포함하는 물 처리 방법으로서, 상기 이온성 종은 음이온성 종 및 양이온성 종을 포함하며 처리될 물 (water to be treated)에 존재하고, 상기 방법은 하기 단계들:

a) 제1 반응기 내의, 제1 온도에서, 소수성 유기 액체 상과 처리될 물 사이를 혼합하여, 상기 처리될 물이 액체 상태로 존재하고, 처리된 액체 수 및 상기 이온성 종으로 하전된 (charged) 소수성 유기 액체 상을 후속적으로 (subsequently) 수득하기 위한 단계로서,

상기 소수성 상은:

음이온성 종의 용매화 (solvation)를 가능하게 하고, 25℃에서 물 중의 이의 pK_a가 적어도 9, 바람직하게는 적어도 10.5이고, 바람직하게는 25℃에서 물의 pK_a 보다 낮거나 또는 25℃에서 적어도 15 보다 낮은, 하나 이상의 제1 양성자성 (protic) 및 소수성 유기 화합물, 및

양이온 추출을 가능하게 하고, 25℃에서 메탄올 중의 이의 log K 값이 2 보다 크고 11 보다 작고, 바람직하게는 3 보다 크고 9 보다 작은 상기 양이온성 종의 착화 상수 (complexing constant)를 갖는, 하나 이상의 제2 소수성 유기 화합물;

을 포함하는, 단계,

b) 한편으로는 상기 처리된 액체 수와 다른 한편으로는 상기 이온성 종으로 하전된 상기 유기 액체 상을 분리하는 단계,

c) 제2 반응기 내의, 액체 상 중의, 제2 온도에서, 이온성 종으로 하전된 상기 유기 액체 상을 재생 액체 수와 혼합하여, 재생된 유기 액체 상과 이온성 종으로 하전된 재생 액체 수를 후속적으로 제조하기 위한 단계,

를 포함하고,

상기 제1 온도와 제2 온도 사이의 차이가 30℃ 내지 150℃인 것인, 방법.

청구항 5

청구항 4에 있어서, 액체 재생 수의 pH를 상당히 (significantly) 변화시키는 단계를 포함하지 않는 것인, 방법.

청구항 6

청구항 4 또는 청구항 5에 있어서, 상기 방법은 하기 단계들:

- d) 상기 재생된 유기 액체 상 및 상기 이온성 종으로 하전된 액체 수를 분리하는 단계,
 - e) 이온성 종으로 로딩된 (loaded) 상기 유기 액체 상 및 상기 재생된 유기 액체 상을 간접적으로 열 접촉 (thermal contacting)시키는 단계
- 를 포함하는 것인, 방법.

청구항 7

청구항 4, 청구항 5 또는 청구항 6 중 어느 한 항에 있어서, 상기 방법은 단계 c) 전에 수행되는 재생 수를 가열하는 단계를 포함하는 것인, 방법.

청구항 8

청구항 4 내지 청구항 7 중 어느 한 항에 있어서, 음이온성 종은 염화물 (chloride) 또는 황산염 (sulphate)인 것인, 방법.

청구항 9

- 청구항 1에 기재된 소수성 유기 액체 상을 포함하는 제1 반응기;
- 청구항 1에 기재된 소수성 유기 액체 상을 또한 포함하는 제2 반응기;
- 상기 유기 상을 제1 반응기로부터 제2 반응기로 이송(transferring) 하기 위한 연결 수단; 및
- 상기 제1 반응기로부터 배출된 후 상기 유기 액체 상을 가열하기 위한 수단

을 포함하는,

2종 이상의 이온성 종 추출용 장치로서, 상기 이온성 종은 적어도 하나의 음이온성 종 및 하나의 양이온성 종을 포함하며, 처리될 물에 존재하는 것인, 장치.

청구항 10

N-[3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐] 옥탄아미드 (octanamide).

청구항 11

N-[3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐] 데칸아미드 (decanamide).

청구항 12

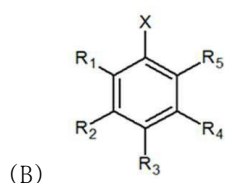
N-[3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐] 도데칸아미드 (dodecanamide).

청구항 13

N-[3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐] 테트라데칸아미드 (tetradecanamide).

청구항 14

하기 화학식 B의 화합물의 용도:



여기서, 동일하거나 또는 상이한, 라디칼 R_A , R_B , R_C , R_D 및 R_E 중 하나 이상은 하기의 군:

- F, Cl, Br,
- $m \leq 4$ 인 C_mF_{2m+1} , 여기서 m 은 0이 아닌 정수임,
- $p \leq 4$ 인 $CF_2CF_2C_pH_{2p+1}$, 여기서 p 는 정수임,
- $p \leq 4$ 인 $CF_2C_pH_{2p+1}$, 여기서 p 는 정수임,
- $p \leq 4$ 인 $CH_2C_pF_{2p+1}$, 여기서 p 는 정수임,
- OCH_2CF_3 ,
- $C(=O)CF_3$,
- $m \leq 4$ 인 $C_mH_nF_pCl_qBr_s$, 여기서 n, p, q, s 는 정수이고, 적어도 p, q 또는 s 가 0이 아님,
- $m \leq 4$ 인 $C(=O)OC_mH_{2m+1}$, 여기서 m 은 정수임, 및
- $m \leq 4$ 인 $C(=O)C_mH_{2m+1}$, 여기서 m 은 정수임,

의, 할로젠 원자 또는 전자-끄는 기, 특히 할로젠화된 라디칼이고

동일하거나 또는 상이한, 나머지 라디칼(들) R_A, R_B, R_C, R_D 및 R_E 은 하기의 비-전자 끄는 라디칼들:

- H,
- CH_3 ,
- CH_2CH_3 ,
- $p \leq 4$ 인 $CH_2CH_2C_pF_{2p+1}$, 여기서 p 는 정수임,
- $m \leq 10$ 인 C_mH_{2m-1} , 여기서 m 은 0이 아닌 정수임, 및
- $m \leq 10$ 인 C_mH_{2m+1} , 여기서 m 은 0이 아닌 정수임;

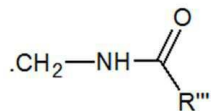
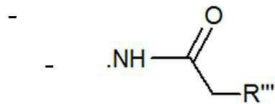
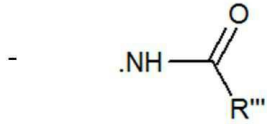
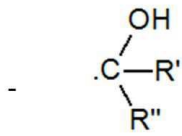
로부터 선택되고

여기서 라디칼 R_A 내지 R_E 중 하나만이 이들 마지막 2개의 라디칼 C_mH_{2m-1} 및 C_mH_{2m+1} 중 하나일 수 있고;

여기서 X 는 하기의 라디칼들:

- OH,

- - NH-R' ,



로부터 선택되고

여기서 동일하거나 또는 상이할 수 있는, R' 및 R''은 하기의 라디칼들:

- H,

- $n \leq 4$ 인 C_nH_{2n-1} , 여기서 n은 0이 아닌 정수임,

- $n \leq 4$ 인 C_nH_{2n+1} , 여기서 n은 0이 아닌 정수임,

- $p \leq 4$ 인 $CH_2CH_2C_pF_{2p+1}$, 여기서 p는 정수임,

- $p \leq 4$ 인 $CH_2C_pF_{2p+1}$, 여기서 p는 정수임,

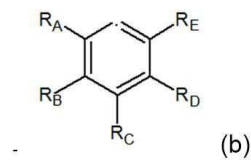
- $p \leq 4$ 인 $CF_2C_pH_{2p+1}$, 여기서 p는 정수임,

- $p \leq 4$ 인 $CF_2CF_2C_pH_{2p+1}$, 여기서 p는 정수임,

- $m \leq 4$ 인 C_mF_{2m+1} , 여기서 m은 0이 아닌 정수임,

- $m \leq 4$ 인 $C_mH_nF_pCl_qBr_s$, 여기서 n, p, q, s는 정수이고, 적어도 p, q 또는 s가 0이 아님,

- 및 하기 화학식 b의 아릴 라디칼:



로부터 선택되고

여기서, 동일하거나 또는 상이할 수 있는, RA, RB, RC, RD 및 RE는 상기 화학식 B에서 정의된 바와 같고;

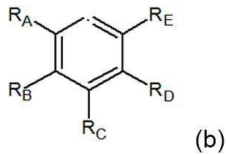
여기서 R'''은 하기 라디칼들:

- $m \leq 20$ 인 C_mH_{2m+1} , 여기서 m은 정수임,

- $m \leq 20$ 인 C_mH_{2m-1} , 여기서 m은 0이 아닌 정수임,

- $m \leq 10$ 인 $C_mH_nF_pCl_qBr_s$, 여기서 n, p, q, s는 정수이고, 적어도 p, q 또는 s가 0이 아님,

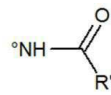
- $p \leq 4$ 인 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_p\text{F}_{2p+1}$, 여기서 p 는 정수임,
- $p \leq 4$ 인 $\text{CH}_2\text{C}_p\text{F}_{2p+1}$, 여기서 p 는 정수임,
- $p \leq 4$ 인 $\text{CF}_2\text{C}_p\text{H}_{2p+1}$, 여기서 m 은 정수임,
- $p \leq 4$ 인 $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}_p\text{H}_{2p+1}$, 여기서 m 은 정수임,
- $m \leq 4$ 인 $\text{C}_m\text{F}_{2m+1}$, 여기서 m 은 0이 아닌 정수임,
- 및 하기 화학식 b의 아릴 라디칼:



로부터 선택되고

여기서, 동일하거나 또는 상이할 수 있는, R_A , R_B , R_C , R_D 및 R_E 는 상기 화학식 B에서 정의된 바와 같다.

청구항 15



청구항 14에 있어서, 화학식 B에서 X는 $\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}'$ 인 것을 특징으로 하는, 용도.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명의 기술 분야는 해수를 포함한 물의 탈염에 적용되는 이온 추출이다.

배경 기술

[0002] 해수의 탈염에 대한 일반적인 접근법은 염수로부터 물의 추출을 포함한다. 이것은 주위 압력 또는 진공에서의 자연적이거나 또는 강제적인 가열에 의한 물의 증발/응결 (condensation) 기술 및 반투막 (나노여과, 역삼투...)등의 사용을 포함한다. 어떤 기술이든지, 이러한 접근법은 하기의 약점들 및 단점들과 조합된다:

[0003] 1. 일반적인 해수로부터 물의 추출의 53%를 초과하여, CaCO_3 , 이후의 CaSO_4 , 심지어 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 의 침전, 및 잔류수에 포함된 낮은 상대 용해도의 기타 염에 의한 장비의 스케일링 (scaling)으로 인한 제한된 수준의 수질 평가 (water valorization). 사용되는 기술이 이러한 물의 열적 기화와 관련되는 경우, 일반적으로 80°C 를 초과하여 사용되는 온도는 특정 염 (예를 들면, 이산화탄소의 증발에 의한 CaCO_3) 및 역 용해도 (inverted solubility) (물 중의 CaSO_4)를 갖는 염의 침전 임계값의 감소 요인이며, 염수로부터 물 추출의 최대 수준을 추가로 감소시켜 이후에 단지 30-35%에 도달한다.

[0004] 2. 에너지-소비 작동 모드. 물은 용해된 이온들에 대하여 매우 우세하므로 (중량% 및 mol%), 소금물로부터 물을 추출하는 것은 열역학적으로 바람직하지 않은 다량의 물질을 대체하는 것과 같다. 따라서, 물의 증발은 매우 에너지 소모적이다 (75°C 에서의 이의 증발 잠열은 2319 kJ/kg 이다). 이것은 표준 해수가 해수 kg 당 단지 36g의 염을 함유하는 경우, 증발되는 물의 리터 당 74.6 mL의 가솔린을 연소하는 것과 같다. 따라서, 소비되는 열에너지를 감소시키기 위하여, 진공 하에서 탱크를 사용하여 소비되는 열에너지를 10배 (an order of magnitude)로 낮추고, 따라서, 투자의 잉여량과 관련된 12개의 결과들을 포함하며 230 kJ/kg 까지 떨어지는 다중 효과 또는 다단 플래시 기술 (multi-stage flash technologies)이 개발되었다. 마찬가지로, 막 침투 또는 역 삼투압 (2011년도에 설치된 새로운 용량의 90% 이상을 나타냄)의 경우 소비되는 전기 에너지는 탈염화된 해수의 3.5 내지 4.5 kWh/m^3 이다.

- [0005] 3. 대기압 (진공)보다 훨씬 낮거나 또는 훨씬 높은 (80 bar까지) 작동 압력으로 인하여 고농도의 염화물과 조합 되는 것이 요구되는, 스테인리스 강의 사용. 이들 제품들은 값이 비싸지만, 여전히 내식성 (corrosion proof)이 아니며 이의 표면으로부터 금속 성분을 방출할 수 있어, 예컨대 크롬, 니켈, 몰리브덴, 망간 및 구리와 같은 독 성 금속에 의한 수질 오염을 일으킨다.
- [0006] 수 탈염에 대한 또 다른 접근법은 염수로부터 염을 추출하는 것이다. 이 접근법은 전기 투석막을 사용하여 저-염수 (<3-5 g/L)의 탈염 또는 이온 교환 수지를 사용하여 음용수 (potable water)로부터 초순수 (ultra-pure water)를 수득하도록 사용된다. 이러한 접근법은 또한 용량성 탈이온화 원리 (CDI 또는 CapDI)에 기반하여, 개발하에 있는 더욱 최신의 기술로, 단지 기수 (brackish water)로 불리우는 저염수의 탈염에 대하여 현재 적용 가능하다. 이들 시스템들의 기술적 및 경제적 한계는 필수적으로 막, 수지 또는 전극 수준에서의 이온의 이동 및/또는 저장 때문이다. 긴 사이클 시간 (long cycle times)과 결합된 매우 높은 저장 영역은 이들 용량성 탈이온화 기술이 현재 해물 처리에 배치되지 못하도록 하기 때문에, 따라서 낮은 염분으로 제한된다.
- [0007] 용매 추출 공정으로 또한 알려진, 액체 - 액체 추출 공정 (Liquid-liquid extraction processes)은 요즘에 화학 공학에서 분리 기술로서 상업적으로 사용된다. 이온성 화합물의 분리를 위하여, 산성 또는 염기성 유기 화합물을 분리하거나 물 중에 이들을 용해 (침출)한 후에 금속들 (Zn, Ni, Cu, Co, Cr, Mn...)을 정화하는 것이 현재 일반적이다 (습식제련 (Hydrometallurgy)). 이러한 분리 기술은 액체 - 액체 양이온 교환 공정을 통해 우라늄, 플루토늄, 세슘, 스트론튬의 염 또는 희토류염과 같은 고순도의 제품을 수득하도록 또한 사용된다.
- [0008] 친유성의 탈양성자화 가능한 (de-protonable) 약산을 갖는 크라운 에테르-유사 나트륨 추출 용매를 사용하여 수용액으로부터 수산화나트륨 (NaOH)을 추출하여 소수성 나트륨 알콕사이드를 형성하는 것을 가능하게 하는 것을 입증하는 『T. G. Levitskaia, et al. Anal. Chem. 2003, 75, 405-412』의 논문을 인용할 수 있는 이 분야에서의 매우 풍부한 참고문헌이 존재한다.
- [0009] $[DC18C6]_{(org)} + [RCOH]_{(org)} + [Na^+]_{(aq)} + [OH^-]_{(aq)} \leftrightarrow [RCO^- Na^+ DC18C6]_{(org)} + H_2O_{(aq)}$
- [0010] 이 문서는 0.02 M에서 DC18C6과의 조합하지 않고, 이후에 7개의 약산 (알코올계 유래)과 조합한, 0.04M의 수준에서 존재하고, 모두 니트로벤젠 중에 용해된, 1 M의 염도에서, NaF, NaCl, NaBr, NaNO₃ 및 NaClO₄의 추출의 예를 또한 제공한다. 이들 알코올 중 2개는 이의 pKa가 약 8.8인 플루오르화 방향족 알코올이다. 피크 레이트 (picrate) 이온들과 같은 소수성 이온들의 추출율은 비교적 높다. 그러나 염화 이온 Cl⁻와 같은 친수성 음이온의 경우, 계산된 추출율은 0.06% 내지 0.16%이며, 이것은 물로부터 친수성 NaCl을 추출하는 것이 매우 어렵고, 추출 성능에 대하여, 이 농도에서 알코올의 영향을 거의받지 않음을 확인한다.
- [0011] 특허 공개 공보 WO 2010/086575호에서는 예컨대 플루오르화 이온 교환기와 같은, 이온 교환기와 관련된 액상 및 소수성 플루오르화 상을 포함하는 직접 접촉 교환기에서의 사용이 이미 제안되었다. 그러나, 이 출원에 기재된 플루오르화 유기 액체 상은, 낮은 운영 비용 및 낮은 에너지 수요로 25℃에서 예컨대 0.2M NaCl와 같은 친수성 알칼리염에 대하여, 예를 들어, 50% 초과, 바람직하게는 70% 초과로 높은 수 탈염율을 달성하는데 불충분한 이온성 오르가노-플루오르화 화합물의 사용을 묘사한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 본 발명의 목적은 저온 (예를 들어, 실온에서) 및 고온 역-추출 (de-extraction)에서 (이들 2개의 단계는 30℃ 초과, 바람직하게는 50℃ 초과인 온도 차, ΔT를 가짐) 추출을 가능하게 하는, 충분히 온도-의존적인 이온 흡수능을 갖는 새로운 세대의 소수성 액체 상을 제공함으로써 이러한 단점들을 극복하는 것이다. 본 발명의 다른 측면은 낮은 에너지 균형을 갖고 물의 정화를 가능하도록 만드는 물 처리용 방법 및 장치에 관한 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0013] 본 발명은 실시예에 의해 제공되고 본질적으로 제한하지 않는 첨부된 도면을 참조하여 더 잘 이해될 것이고, 여기서:

도 1은 실시예 6B에 기재된 0.4M의 CEM 농도에 대해, 본 발명에 따른 ASM 4/Calix[4]Est 조성물을 사용하여, 다양한 농도 (가로 좌표 축) 및 온도 (원형: 20℃, 사각형: 40℃, 삼각형: 60℃ 및 다이아몬드: 80℃)에서 염수

의 %로 NaCl 추출율을 나타내는 그래프이다.

도 2는 실시예 6B의 ASM 4/Calix[4]Est 조성물 (다이아몬드: 0.2M, 원형: 0.4M 및 삼각형: 0.8M의 CEM)에 대하여, 실온에서 Mol/L 중의 NaCl의 다양한 초기 농도에 대한 NaCl 중의 CEM의 % 로딩율 (loading rates)을 나타내는 그래프이다.

도 3은 실시예 6C에 기재된 발명에 따른 다양한 농도 (삼각형: 0.2M, 다이아몬드: 0.4M 및 원형: 0.8M)에서 ASM4/Calix[4]Est 조성물을 사용하여 다양한 초기 농도 및 주위 온도에서 이를 함유하는 물의 % Na_2SO_4 에서의 추출율을 나타내는 그래프이다.

도 4는 본 발명에 따른 방법을 구현하는 것을 가능하도록 만드는 본 발명에 따른 장치를 갖는 실시예 7의 도식적 표현 (schematic representation)이다.

도 5는 장치의 다양한 부분의 작동 온도의 예를 나타내는 도 4의 예의 다른 도식적 표현이다.

도 6은 실시예 7의 장치에서 확인된 각각의 흐름에서 각각의 이온성 종의 농도 뿐만 아니라 처리될 물이 해수인 경우, 이들 흐름의 총 염도, 밀도, 온도 및 유속을 나타내는 표이다.

도 7은 실시예 8에 기재된 본 발명에 따른 장치의 다른 예의 도식적 표현이다.

도 8은 실시예 9에 기재된 본 발명에 따른 장치의 다른 예의 도식적 표현이다.

도 9는 화합물 ASMC11의 NMR 스펙트럼을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

발명의 설명

따라서, 본 발명은 특히 하기를 포함하거나, 또는 하기로 본질적으로 구성되거나, 또는 하기로 구성되는 소수성 유기 액체 조성물에 관한 것이다.

- 25℃에서 물 중의 이의 pKa가 적어도 9, 바람직하게는 적어도 10.5이고, 바람직하게는 25℃에서 물의 pKa 보다 낮거나 또는 25℃에서 적어도 15 보다 낮은, 바람직하게는 양성자성 및 소수성인, 하나 이상의 제1 유기 화합물, 및

- 25℃에서 메탄올 중의 이의 log K 값이 2 보다 크고 11 보다 작고, 바람직하게는 3 보다 크고 9 보다 작은 양이온성 종의 착화 상수 (complexing constant)를 갖는, 하나 이상의 제2 유기 및 소수성 화합물.

제1 화합물은 음이온성 종의 용매화를 가능하게 하는 화합물이며, 이것은 약어 ASM (음이온 용매화 분자: Anion Solvating Molecule)으로 명명된다. 제2 화합물은 양이온성 종의 추출 (예를 들면 용매화물 또는 킬레이트)을 가능하게 하는 화합물이며, 이것은 약어 CEM (양이온 추출 분자: Cation Extracting Molecule)으로 명명된다. 놀랍게도, 본 발명에 따른 ASM 및 CEM의 조합은 양이온 및 더욱 특히 유기 상으로 이송되기가 특히 어려운 친수성 음이온의 추출 (또는 용매화)을 가능하게 한다.

용어 "음이온성 종" 및 "양이온성 종"은 각각 용어 "음이온" 및 "양이온"과 동일하다.

pKa (또는 산성 상수)는 $\text{pKa} = -\log_{10}(\text{Ka})$ 로 정의되며, 여기서 Ka는 이러한 pKa에 대하여 표준 방식으로 측정되는 산 해리 상수이다. 고도의, 기본적인 pKa에 대하여 권장되는 표준 측정 방법은 바람직하게는 『Popov and al, IUPAC - Guidelines for NMR measurements for determination of high and low pKa Pure Appl.Chem., Vol. 78, No. 3, pp. 663-675, 2006』에 기재되어 있다.

K는 등온 열량 측정법의 표준 방법에 따라 측정된 25 ℃에서의 메탄올 중의 CEM 및 양이온의 착화 상수이다.

용어 "소수성"은 25℃에서 물 중의 이의 용해도가 적어도 0.1 몰/리터 미만인 화합물 또는 화합물의 혼합물을 의미한다. 바람직하게는, 소수성 화합물은 25 ℃에서 0.01 mol/l 미만, 바람직하게는 0.0001 mol/l 미만 및 유리하게는 1×10^{-5} mol/l 미만의 수 용해도를 갖도록 선택된다. 화합물의 소수성 (hydrophobicity) 또는 용해도는 표준 방법, 특히 UV-가시광 분광분석법에 의해 측정될 수 있다.

제1 화합물의 pKa는 바람직하게는 9 초과, 바람직하게는 10.5 초과, 바람직하게는 12 초과, 바람직하게는 13 초과이고 15 미만이다.

[0024] 대안적으로, 제1 화합물의 pKa는 12 내지 15, 바람직하게는 13 내지 14의 범위 내에서 선택된다. 12 내지 15의 pKa 범위는 12.1; 12.2; 12.3; 12.4; 12.5; 12.6; 12.7; 12.8; 12.9; 13.0; 13.1; 13.2; 13.3; 13.4; 13.5; 13.6; 13.7; 13.8; 13.9; 14.0; 14.1; 14.2; 14.3; 14.4; 14.5; 14.6; 14.7; 14.8; 14.9 또는 15.0의 pKa를 의미한다.

[0025] 바람직한 측면에 따르면, 조성물 중에서 하나 이상의 양이온의 추출을 가능하게 하는 제2 화합물은 4 내지 8, 바람직하게는 5 내지 7 범위의 상기 양이온에 대한 착화 상수 Log K를 갖는다. 5 내지 7의 Log K의 범위는 5.1; 5.2; 5.3; 5.4; 5.5; 5.6; 5.7; 5.8; 5.9; 6.0; 6.1; 6.2; 6.3; 6.4; 6.5; 6.6; 6.7; 6.8; 6.9 또는 7.0을 의미하는 것으로 이해된다.

[0026] 유리하게는, 이러한 제2 화합물은 또한 25℃에서 물 중의 나트륨에 대한 착화 상수가 1 이상인 것을 갖는다.

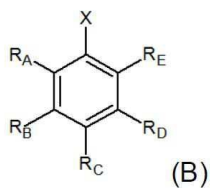
[0027] 본 발명은 또한 하나 이상의 ASM, 하나 이상의 CEM 및, 선택적으로, 유동화제 (fluidifying agent)를 포함하는 조성물에 관한 것이다. 화합물 ASM 및 CEM은 상기 및/또는 하기에 기재된 바와 같다.

ASM 화합물

[0029] 본원에 기재된 바와 같은 ASM 화합물, 이의 혼합물 및 상기 중을 포함하는 물로부터의 하나 이상의 음이온성 중을 추출하는 방법에서의 이의 용도 또한 본 발명의 일부이다.

[0030] ASM은 6 내지 50개의 탄소 원자, 바람직하게는 7 내지 30개의 탄소 원자, 특히 8 내지 20개의 탄소 원자를 포함하는 화합물 일 수 있고, 하나 이상의 방향족 고리 및 하나 이상의 할로젠 원자 또는 전자-끄는 기 (electron-withdrawing group) 특히 플루오르화된 기를 포함한다.

[0031] 유리하게는, ASM은 화학식 B의 화합물이다:



[0032] 여기서, 동일하거나 또는 상이한, 라디칼 R_A , R_B , R_C , R_D 및 R_E 중 하나 이상은 하기의 군:

[0034] - F, Cl, Br,

[0035] - $m \leq 4$ 인 C_mF_{2m+1} , 여기서 m은 0이 아닌 정수임,

[0036] - $p \leq 4$ 인 $CF_2CF_2C_pH_{2p+1}$, 여기서 p는 정수임,

[0037] - $p \leq 4$ 인 $CF_2C_pH_{2p+1}$, 여기서 p는 정수임,

[0038] - $p \leq 4$ 인 $CH_2C_pF_{2p+1}$, 여기서 p는 정수임,

[0039] - OCH_2CF_3 ,

[0040] - $C(=O)CF_3$,

[0041] - $m \leq 4$ 인 $C_mH_nF_pCl_qBr_s$, 여기서 n, p, q, s는 정수이고, 적어도 p, q 또는 s가 0이 아님,

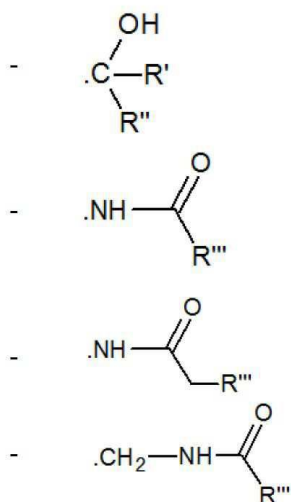
[0042] - $m \leq 4$ 인 $C(=O)OC_mH_{2m+1}$, 여기서 m은 정수임,

[0043] - $m \leq 4$ 인 $C(=O)C_mH_{2m+1}$, 여기서 m은 정수임,

[0044] 의, 할로젠 원자 또는 전자-끄는 기, 특히 할로젠화된 라디칼 (halogenated radical)이고

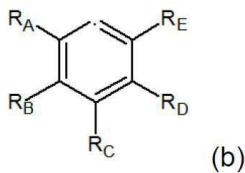
[0045] 동일하거나 또는 상이한, 나머지 라디칼(들) R_A , R_B , R_C , R_D 및 R_E 은 하기의 비-전자 끄는 라디칼들 (non-electron withdrawing radicals):

- [0046] - H,
- [0047] - CH₃,
- [0048] - CH₂CH₃,
- [0049] - $p \leq 4$ 인 CH₂CH₂C_pF_{2p+1}, 여기서 p는 정수임,
- [0050] - $m \leq 10$ 인 C_mH_{2m-1}, 여기서 m은 0이 아닌 정수임,
- [0051] - $m \leq 10$ 인 C_mH_{2m+1}, 여기서 m은 0이 아닌 정수임;
- [0052]로부터 선택되고
- [0053] 여기서 라디칼 R_A 내지 R_E 중 하나만이 이들 마지막 2개의 라디칼 C_mH_{2m-1} 및 C_mH_{2m+1} 하나일 수 있고;
- [0054] 여기서 X는 하기의 라디칼들:
- [0055] - OH,
- [0056] - NH-R',



- [0057]로부터 선택되고
- [0058] 여기서 동일하거나 또는 상이할 수 있는, R' 및 R''은 하기의 라디칼들:
- [0060] - H,
- [0061] - $n \leq 4$ 인 C_nH_{2n-1}, 여기서 n은 0이 아닌 정수임,
- [0062] - $n \leq 4$ 인 C_nH_{2n+1}, 여기서 n은 0이 아닌 정수임,
- [0063] - $p \leq 4$ 인 CH₂CH₂C_pF_{2p+1}, 여기서 p는 정수임,
- [0064] - $p \leq 4$ 인 CH₂C_pF_{2p+1}, 여기서 p는 정수임,
- [0065] - $p \leq 4$ 인 CF₂C_pH_{2p+1}, 여기서 p는 정수임,
- [0066] - $p \leq 4$ 인 CF₂CF₂C_pH_{2p+1}, 여기서 p는 정수임,
- [0067] - $m \leq 4$ 인 C_mF_{2m+1}, 여기서 m은 0이 아닌 정수임,
- [0068] - $m \leq 4$ 인 C_mH_nF_pCl_qBr_s, 여기서 n, p, q, s는 정수이고, 적어도 p, q 또는 s가 0이 아님,

[0069] - 및 하기 화학식 b의 아릴 라디칼:



[0070] -
[0071]로부터 선택되고

[0072] 여기서, 동일하거나 또는 상이할 수 있는, R_A , R_B , R_C , R_D 및 R_E 은 상기 화학식 B에서 정의된 바와 같고;

[0073] 여기서 R''' 는 하기 라디칼들:

[0074] - $m \leq 20$, 바람직하게는 ≤ 15 인 C_mH_{2m+1} , 여기서 m 은 정수임,

[0075] - $m \leq 20$ 인 C_mH_{2m-1} , 여기서 m 은 0이 아닌 정수임,

[0076] - $m \leq 10$ 인 $C_mH_nF_pCl_qBr_s$, 여기서 n , p , q , s 는 정수이고, 적어도 p , q 또는 s 가 0이 아님,

[0077] - $p \leq 4$ 인 $CH_2CH_2C_pF_{2p+1}$, 여기서 p 는 정수임,

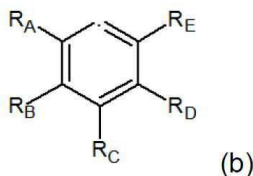
[0078] - $p \leq 4$ 인 $CH_2C_pF_{2p+1}$, 여기서 p 는 정수임,

[0079] - $p \leq 4$ 인 $CF_2C_pH_{2p+1}$, 여기서 m 은 정수임,

[0080] - $p \leq 4$ 인 $CF_2CF_2C_pH_{2p+1}$, 여기서 m 은 정수임,

[0081] - $m \leq 4$ 인 C_mF_{2m+1} , 여기서 m 은 0이 아닌 정수임,

[0082] - 및 하기 화학식 b의 아릴 라디칼:



[0083] -
[0084]로부터 선택되고

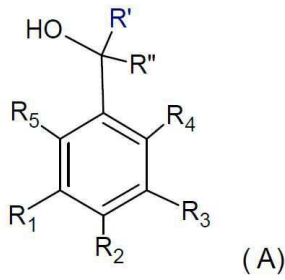
[0085] 여기서, 동일하거나 또는 상이할 수 있는, R_A , R_B , R_C , R_D 및 R_E 은 상기 화학식 B에서 정의된 바와 같다.

[0086] ASM 화합물 - 알코올

[0087] 이러한 화합물은 유리하게는 플루오르화 방향족 알코올의 군으로부터 선택된다. 예를 들면, 이 화합물은 예컨대 3-(트리플루오로메틸)페놀 (CAS 번호 98-17-9)인 페놀 유도체 일 수 있다.

[0088] 바람직하게는, 이 제1 화합물은 유리하게는 3개 이상의 불소 원자를 포함하는 메탄올성 페닐 화합물이다. 유리하게는, 이 화합물은 2개 이상의 $-CF_3$ 라디칼을 포함한다.

[0089] 본 발명의 일 실시 형태에 따르면, 이 제1 화합물은 하기 화학식 A의 화합물이다:



[0090]

[0091] 여기서

[0092] 동일하거나 또는 상이할 수 있지만, 여기서 R_1 , R_2 및 R_3 중 어느 하나는 플루오르화 라디칼인, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 및 R_5 은 하기의 라디칼들:

[0093] - H,

[0094] - F,

[0095] - $m \leq 4$ 인 C_mF_{2m+1} , 여기서 m 은 0이 아닌 정수임,

[0096] - $p \leq 4$ 인 $CF_2C_pH_{2p+1}$, 여기서 p 는 0이 아닌 정수임,

[0097] - $p \leq 4$ 인 $CF_2CF_2C_pH_{2p+1}$, 여기서 p 는 0이 아닌 정수임;

[0098]로부터 선택되고

[0099] 여기서 동일하거나 또는 상이할 수 있는, R' 및 R'' 은 하기의 라디칼들:

[0100] - H

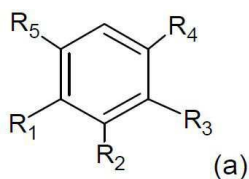
[0101] - $n \leq 4$ 인 C_nH_{2n-1} , 여기서 n 은 0이 아닌 정수임,

[0102] - $n \leq 4$ 인 C_nH_{2n+1} , 여기서 n 은 0이 아닌 정수임,

[0103] - $p \leq 2$ 인 $CH_2C_pF_{2p+1}$, 여기서 p 는 0이 아닌 정수임,

[0104] - $p \leq 2$ 인 $CH_2CH_2C_pF_{2p+1}$, 여기서 p 는 0이 아닌 정수임,

[0105] - 및 하기 화학식 a의 아릴 라디칼:



[0106]

[0107]로부터 선택되고

[0108] 여기서, 동일하거나 또는 상이할 수 있는, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 및 R_5 은 하기의 군:

[0109] - H,

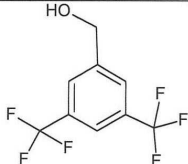
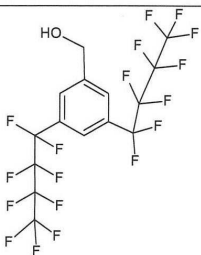
[0110] - F,

[0111] - $m \leq 4$ 인 C_mF_{2m+1} ,

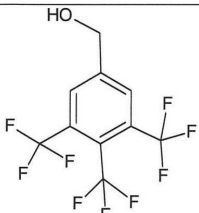
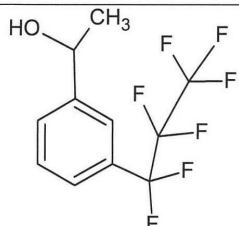
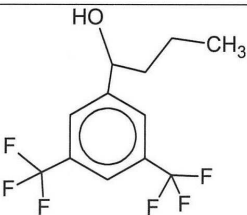
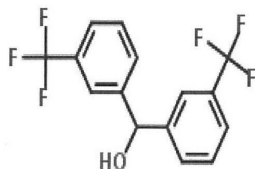
[0112] - $p \leq 4$ 인 $CF_2C_pH_{2p+1}$, 여기서 p 는 0이 아닌 정수임,

- [0113] - $p \leq 4$ 인 $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}_p\text{H}_{2p+1}$, 여기서 p 는 0이 아닌 정수임,
- [0114] 으로부터 선택된다.
- [0115] 유리하게는, 상기 제1 화합물은 하기 표 1에 기재된 화합물로 구성되는 군으로부터 선택된다:

표 1

ASM 반-전개 식 (Semi-developed formula)	분자식 CAS 번호	몰 중량 (g/mole)	밀도 (g/cm ³)	[ASM] 최대값 Mole/L	수 용해도 mMole/ L	pKa
	$\text{C}_8\text{H}_7\text{F}_3\text{O}$ 349-75-7	176.14	1.29 액체	7.32	32	14.6 +/- 1.0 (추정)
	$\text{C}_9\text{H}_6\text{F}_6\text{O}$ 32707-89-4	244.13	1.43 고체	5.86	2.29	14.5 +/- 1.0 (추정)
	$\text{C}_{15}\text{H}_6\text{F}_{18}\text{O}$ 916975-23-0	544.18	1.62	2.98	0.0005	14.01 +/- 0.1

[0116]

ASM 반-전개 식 (Semi-developed formula)	분자식 CAS 번호	몰 중량 (g/mole)	밀도 (g/cm ³)	[ASM] 최대값 Mole/L	수 용해도 mMole/ L	pKa
	C ₁₀ H ₅ F ₉ O 1010101-84-4	312.13	1.53	4.90	0.39	13.59 +/- 0.1
	C ₁₁ H ₉ F ₇ O 131608-30-5	290.18	1.39	4.70	0.42	14.5 +/- 1.0 (추정)
	C ₁₂ H ₁₂ F ₆ O 742097-71-8	286.21	1.30 액체	4.54	0.48	13.9 +/- 1.0 (추정)
	C ₁₅ H ₁₀ F ₆ O 1598-89-6	320.23	1.37 액체	4.28	0.07	13.3 +/- 1.0 (추정)

[0117]

[0118]

및 화합물 ASM 2, ASM 3 및 ASM 5는 이하에서 기재된다.

[0119]

본 발명의 일 측면에 따르면, 소수성 유기 액체 조성물은 하나 이상의 음이온의 용매화를 가능하게 하는 2종 이상의 화합물을 포함한다. 바람직하게는, 이들 화합물은 본 출원에 기재된 (ASM) 유형의 화합물로부터 선택된다.

[0120]

특히, 본 발명에 따른 액체 조성물은 [3-(트리플루오로메틸)페닐]메탄올 (CAS 번호 349-75-7) 및 [3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐]메탄올 (CAS 번호: 32707-89-4)의 혼합물을 포함할 수 있다. 서로에 대한 이들 화합물의 상대 부피 비는 다양할 수 있지만, 유리하게는 30/70 내지 50/50 부피/부피 (v/v) 범위의 비율이다. 바람직하게는 이 비율은 약 40/60 v/v이다.

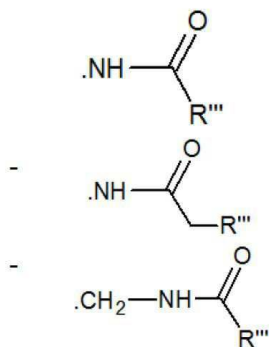
[0121]

대안적으로, 본 발명에 따른 액체 조성물은 3-(퍼플루오로부틸)페닐]메탄올 (ASM 5) 및 3,5-(퍼플루오로프로필)페닐]메탄올 (ASM 6)의 혼합물을 포함할 수 있다. 서로에 대한 이들 화합물의 상대 비율은 다양할 수 있지만, 유리하게는 60/40 내지 80/20 v/v 범위의 비율이다. 바람직하게는 이 비율은 약 70/30 v/v이다.

[0122]

ASM - 아마이드 화합물

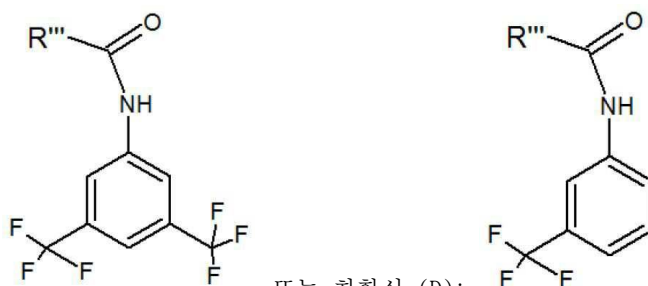
[0123] 화학식 B의 ASM 화합물은 또한 아미드 화합물 일 수 있다. 이 경우, 화학식 B 중의 X 라디칼은 다음과 같다:



[0124]

[0125] 여기서 R''' 은 전술한 바와 같다.

[0126] 바람직하게는, 상기 아미드는:



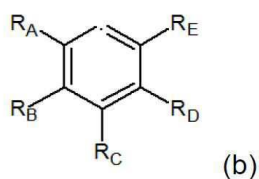
[0127] 화학식 (C): 또는 화학식 (D): 를 갖고, 여기서 R'''는 하기의 라디칼들:

[0128] - $m \leq 20$, 바람직하게는 ≤ 15 인 $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$, 여기서 m은 정수임,

[0129] - $m \leq 20$ 인 $\text{C}_m\text{H}_{2m-1}$, 여기서 m은 0이 아닌 정수임,

[0130] - $m \leq 10$ 인 $-\text{C}_m\text{H}_n\text{F}_p\text{Cl}_q\text{Br}_s$, 여기서 n, p, q, s는 정수이고, 적어도 p, q 또는 s가 0이 아님,

[0131] - 및 하기 화학식 b의 아릴 라디칼:



[0132]

[0133]로부터 선택되고

[0134] 여기서, 동일하거나 또는 상이한, 라디칼 R_A , R_B , R_C , R_D 및 R_E 중 하나 이상은 하기의 군:

[0135] - F, Cl, Br,

[0136] - $m \leq 4$ 인 $\text{C}_m\text{F}_{2m+1}$, 여기서 m은 0이 아닌 정수임,

[0137] - $p \leq 4$ 인 $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}_p\text{H}_{2p+1}$, 여기서 p는 정수임,

[0138] - $p \leq 4$ 인 $\text{CF}_2\text{C}_p\text{H}_{2p+1}$, 여기서 p는 정수임,

[0139] - $p \leq 4$ 인 $\text{CH}_2\text{C}_p\text{F}_{2p+1}$, 여기서 p는 정수임,

[0140] - OCH_2CF_3 ,

- [0141] - $C(=O)CF_3$,
- [0142] - $m \leq 4$ 인 $C_nH_nF_pCl_qBr_s$, 여기서 n, p, q, s 는 정수이고, 적어도 p, q 또는 s 가 0이 아님,
- [0143] - $m \leq 4$ 인 $C(=O)OC_mH_{2m+1}$, 여기서 m 은 정수임,
- [0144] - $m \leq 4$ 인 $C(=O)C_mH_{2m+1}$, 여기서 m 은 정수임,
- [0145] 의, 할로겐 원자 또는 전자-끄는 기, 특히 할로겐화된 라디칼이고
- [0146] 동일하거나 또는 상이한, 나머지 라디칼(들) R_A, R_B, R_C, R_D 및 R_E 은 하기의 비-전자 끄는 라디칼들:
 - [0147] - H,
 - [0148] - CH_3 ,
 - [0149] - CH_2CH_3 ,
 - [0150] - $p \leq 4$ 인 $CH_2CH_2C_pF_{2p+1}$, 여기서 p 는 정수임,
 - [0151] - $m \leq 10$ 인 C_mH_{2m-1} , 여기서 m 은 0이 아닌 정수임,
 - [0152] - $m \leq 10$ 인 C_mH_{2m+1} , 여기서 m 은 0이 아닌 정수임
- [0153]로부터 선택되고
- [0154] 여기서 라디칼 R_A 내지 R_E 중 하나만이 이들 마지막 2개의 라디칼 C_mH_{2m-1} 및 C_mH_{2m+1} 중 하나 일 수 있다.
- [0155] 바람직하게는, 라디칼 R''' 는 선형 또는 비-선형 알킬 사슬이고, 특히 $n-C_7H_{15}$, $n-C_9H_{19}$, $n-C_{11}H_{23}$ 또는 $n-C_{13}H_{27}$ 라디칼이다.
- [0156] 이들 아미드 화합물들은 본 발명에 따른 온도차 추출법에 특히 적합하다. 본 발명에 따른 추출용 조성물 ASM으로서 사용될 수 있는 이러한 유형의 다른 화합물은 예를 들어 하기와 같다:
- [0157] N-[3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐] 아세트아미드 (CAS 번호 16143-84-3),
- [0158] N-[3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐] -2-클로로아세트아미드 (CAS 번호 790-75-0),
- [0159] N-[3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐] -2-브로모아세트아미드 (CAS 번호 99468-72-1),
- [0160] N-[3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐] -2-클로로벤즈아미드 (CAS 번호 56661-47-3),
- [0161] N-[3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐] -4-클로로벤즈아미드 (CAS 번호 56661-30-4),
- [0162] N-[3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐] -4-브로모벤즈아미드 (CAS 번호 56661-31-5),
- [0163] N-[3,5-디클로로페닐] 아세트아미드 (CAS 번호 31592-84-4),
- [0164] N-[4-메틸-3,5-디클로로페닐] 아세트아미드 (CAS 번호 39182-94-0),
- [0165] N-[3-플루오로-5-(트리플루오로메틸)페닐] 아세트아미드 (CAS 번호 402-02-8),
- [0166] N-[2-플루오로-5-(트리플루오로메틸)페닐] 아세트아미드 (CAS 번호 349-27-9),
- [0167] N-[4-클로로-3-(트리플루오로메틸)페닐] 아세트아미드 (CAS 번호 348-90-3),
- [0168] N-[4-브로모-3-(트리플루오로메틸)페닐] 아세트아미드 (CAS 번호 41513-05-7),
- [0169] N-[2,5-디플루오로-3-(트리플루오로메틸)페닐] 아세트아미드 (CAS 번호 1994-23-6),
- [0170] N-[3-(트리플루오로메틸)페닐] 아세트아미드 (CAS 번호 351-36-0),
- [0171] N-[2-메틸-3-(트리플루오로메틸)페닐] 아세트아미드 (CAS 번호 546434-38-2),
- [0172] N-[2-아미노-3-(트리플루오로메틸)페닐] 아세트아미드 (CAS 번호 1579-89-1),

- [0173] N-[3- (트리플루오로메틸)페닐]-2,2,2-트리플루오로아세트아미드 (CAS 번호 2946-73-8),
- [0174] N-[3- (트리플루오로메틸)페닐]-2,2-디클로로아세트아미드 (CAS 번호 2837-61-8),
- [0175] N-[3- (트리플루오로메틸)페닐]-2,2,2-트리클로로아세트아미드 (CAS 번호 1939-29-3),
- [0176] N-[4-클로로-3-(트리플루오로메틸)페닐]-2,2,2-트리클로로아세트아미드 (CAS 번호 13692-04-1),
- [0177] N-[3- (트리플루오로메틸)페닐]-2-브로모아세트아미드 (CAS 번호 25625-57-4),
- [0178] N-[3- (트리플루오로메틸)페닐]프로판아미드 (CAS 번호 2300-88-1),
- [0179] N-[2-클로로-5-(트리플루오로메틸)페닐]프로판아미드 (CAS 번호 721-57-3),
- [0180] N-[3-(트리플루오로메틸)페닐](2,2-디메틸-프로판아미드) (CAS 번호 1939-19-1),
- [0181] N-[2-메틸-3-(트리플루오로메틸)페닐](2,2-디메틸-프로판아미드) (CAS 번호 150783-50-9),
- [0182] N-[4-클로로-2-메틸-3-(트리플루오로메틸)페닐](2,2-디메틸-프로판아미드) (CAS 번호 112641-23-3),
- [0183] N-[3-(트리플루오로메틸)페닐](2-클로로-프로판아미드) (CAS 번호 36040-85-4),
- [0184] N-[3-(트리플루오로메틸)페닐]부탄아미드 (CAS 번호 2339-19-7),
- [0185] N-[3-(트리플루오로메틸) 페닐]이소부탄아미드 (CAS 번호 1939-27-1),
- [0186] N-[3-(트리플루오로메틸)페닐]시클로펜탄카르복사미드.(CAS 번호 13691-84-4),
- [0187] N-[3-(트리플루오로메틸)페닐](2-메틸-펜탄아미드) (CAS 번호 1939-26-0),
- [0188] N-[3-(트리플루오로메틸)페닐](2,2-디메틸-펜탄아미드) (CAS 번호 2300-87-0),
- [0189] N-[3-(트리플루오로메틸)페닐](2-(4-브로모페닐)-아세트아미드) (CAS 번호 349420-02-6),
- [0190] N-[3-(트리플루오로메틸)페닐]-1-아다만탄카르복사미드 (CAS 번호 42600-84-0),
- [0191] N-[2-클로로-5-(트리플루오로메틸)페닐]옥탄아미드 (CAS 번호 4456-59-1).
- [0192] 하나 이상의 CEM 및 선택적으로 유동화제를 조합한 제제 중의 이들의 통합에 의해 ASM으로서 사용되는 이들 분자들은 이온성 중, 특히 물로부터 유기 추출 용매 상으로의 친수성 염들을 추출하는 것을 가능하게 한다.
- [0193] 본 발명의 또 다른 목적은 염수 탈염 및/또는 수성 매질로부터의 염 및/또는 이온 추출을 위한 이들 ASM 화합물, 특히 ASM 아미드의 용도에 관한 것이다. 특히, 이들 화합물은 본원에 기재된 바와 같은 본 발명에 따른 조성물 또는 방법에서 개별적으로 또는 혼합물로서 사용될 수 있다.
- [0194] **유기 액체 조성물 중의 ASM 농도**
- [0195] 본 발명의 바람직한 측면에 따르면, 본 발명에 따른 조성물 중의 제1 ASM 화합물 (또는 이들 화합물의 혼합물)의 물 농도는 적어도 0.1 M과 동일하다. 바람직하게는, 이 조성물은 보다 더 높으며, 특히 친수성 음이온의 추출을 최적화할 수 있도록 적어도 1 M과 동일하다. 이것은 또한 적어도 2 M과 같거나, 유리하게는 적어도 3M과 같거나, 예를 들어 적어도 4M과 같을 수 있다. 본 발명의 특정 변형에서, 제1 화합물 또는 제1 화합물의 혼합물은 순수하게 사용될 수 있다 (CAS 번호 349-75-7에 대하여 7.32 M의 물 농도).
- [0196] **밀도 및 용해도 및 점도**
- [0197] 본 발명의 유리한 측면에 따르면, 조성물 중에서 하나 이상의 음이온의 용매화를 가능하게 하는 제1 화합물은 이의 유리 (free) 또는 착화된 형태로 0.1 Mol/L 미만, 바람직하게는 0.01 Mol/L 미만, 바람직하게는 0.0001 Mol/L 미만, 보다 특히 1×10^{-5} Mol/L 미만의 물 중의 용해도를 갖는다.
- [0198] 본 발명의 다른 유리한 측면에 따르면, 조성물 중에서 하나 이상의 음이온의 용매화를 가능하게 하는 제1 화합물은 1.1 kg/L 초과, 이상적으로는 1.2 kg/리터 초과, 밀도를 갖는다.
- [0199] 본 발명의 또 다른 유리한 측면에 따르면, 조성물 중에서 하나 이상의 음이온의 용매화를 가능하게 하는 제1 화합물은 25℃에서 100 mPa.s 미만, 바람직하게는 50 mPa.s 미만, 예를 들어 20 mPa.s 미만의 점도를 갖는다.
- [0200] **CEM**

- [0201] 하나 이상의 양이온(CEM)을 추출할 수 있게 하는 제2 화합물은 유리하게는 예를 들어, 나트륨 이온 및/또는 알칼리토류 이온 또는 분리 필요에 따른 기타 양이온과 같은 우수한 알칼리 이온 추출 용량을 갖는 분자들로부터 선택될 수 있다. 추출은 CEM 및 ASM과의 상호 작용을 가능하게 하는 추출 조성물로 이들을 용매화함으로써 양이온 및 음이온의 용매화를 물로 대체함으로써 가능할 수 있다. 상호 작용의 성질은 수소 결합 및 정전기 상호 작용의 확립, 그리고 심지어 반데르발스 결합 (van der Waals bonds)을 동반하는 이온-쌍극자 상호 작용과 같은 현상을 포함한다. 바람직하게는, CEM은 착화하기 위한, 특히 양이온을 킬레이트화 (chelating) 하기 위한 화합물이다. "킬레이트"는 양이온이 적어도 2개의 결합/상호 작용에 의해 킬레이트화된 리간드에 결합된다는 사실에 의해 단순한 "복합체"와 구별된다.
- [0202] 제2 화합물은 유리하게는 비이온성 (또는 중성) 및/또는 비플루오르화 화합물의 군으로부터 선택될 수 있다. 14 내지 80의 범위의 탄소수를 갖는 크라운 에테르, 특히 비플루오르화 크라운 에테르의 사용이 고려될 수 있다.
- [0203] 용어 "크라운 에테르"는 14 내지 80의 범위의 탄소수를 갖는 사이클릭 분자를 의미하며, 크라운 에테르는 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79 또는 80개의 탄소 원자를 포함한다.
- [0204] 따라서, 제2 화합물은 DB21C7, B15C5, C15C5, DC18C6, DB18C6, DB24C8, Calix[4]Est, 및 Calix[4]Est 이외의 치환된 칼릭스아렌 (calixarene)으로 구성된 군으로부터 선택될 수 있다. 이들 화합물들의 화학식은 하기에 나타내었다.
- [0205] 제2 화합물은 바람직하게는 예를 들어, 32 내지 80개의 탄소 원자, 보다 특히 50 내지 70개의 원자, 예를 들어 58 내지 60개의 탄소 원자들을 포함할 수 있는 치환된 칼릭스아렌이다. 4-tert-부틸칼릭스[4]아렌-0,0',0'',0'''-테트라아세트산 테트라에틸 에스테르가 특히 나트륨 추출을 위하여 바람직하다.
- [0206] 본 발명에 따른 조성물은 또한 하나 이상의 양이온의 추출을 가능하게 하는 하나 이상의 화합물을 포함할 수 있으며, 이는 본원에 기재된 화합물들로부터 유리하게 선택될 수 있다.
- [0207] **밀도 및 용해도 및 점도**
- [0208] 본 발명의 바람직한 측면에 따르면, 조성물 중에서 하나 이상의 양이온의 추출을 가능하게 하는 제2 화합물은 이의 유리 형태 또는 양이온에 착화된 형태로 0.1 Mol/L 미만, 바람직하게는 0.01 Mol/L, 바람직하게는 0.0001 Mol/L 미만, 보다 특히 1×10^{-5} Mol/L 미만의 물 중의 용해도를 갖는다.
- [0209] 본 발명의 다른 바람직한 측면에 따르면, 조성물 중에서 하나 이상의 양이온의 추출을 가능하게 하는 제2 화합물은 25°C에서 0.2 M/L 초과, 바람직하게는 0.5 M/L 초과, 예를 들어 1 M/L 초과의 제1 화합물 (ASM) 중의 용해도를 갖는다.
- [0210] 본 발명의 다른 바람직한 측면에 따르면, 조성물 중에서 하나 이상의 양이온의 추출을 가능하게 하는 제2 화합물은 0.8 kg/L 초과, 바람직하게는 1.0 kg/L 초과, 이상적으로는 1.2 kg/L 초과, 밀도를 갖는다.
- [0211] 본 발명의 다른 바람직한 측면에 따르면, 액체 중에서 하나 이상의 양이온의 추출을 가능하게 하는 제2 화합물은 액체이며, 25°C에서 100 mPa.s 미만, 바람직하게는 50 mPa.s 미만, 예를 들어 20 mPa.s 미만의 점도를 갖는다.
- [0212] **유기 액체 조성물에서의 ASM 및 CEM의 상대 농도**
- [0213] 이온성 종의 최대 추출을 보장하기 위해, ASM 및 CEM의 농도는 추출되는 이온성 종의 수용액 중의 농도의 함수로서 선택된다.
- [0214] 따라서, 염수 및 추출 제제의 등량 (iso-volume)에서, CEM 화합물의 농도는 유리하게는 추출되는 양이온의 농도와 등물이거나 또는 더 높다. 약 2배로 높은 농도는 일반적으로 양이온 추출이 실질적으로 개선되지 않는 한도 이상을 구성한다.
- [0215] 놀랍게도, 추출되는 음이온보다 훨씬 높은 ASM의 물 농도가 최적화된 추출을 가능하게 하기 위해 요구될 수 있다. 따라서, 특히 음이온이 클로라이드 음이온인 경우, 만족할 만한 결과를 얻기 위해, 추출되는 음이온의 농도의 적어도 2 배, 바람직하게는 4배, 5배 또는 6배 이상, 또는 그 이상이 필요할 수 있다.
- [0216] 따라서, 음이온 및 양이온으로 구성된 염을 추출하기 위한 본 발명에 따른 조성물의 ASM/CEM의 상대 물 비는 유

리하계는 1, 2, 3, 4, 5 또는 6 이상이다. 산업적 적용을 위해 사용되는 상대 물 비율 ASM/CEM의 선택은 이들 화합물의 상대적 비용과 프로젝트의 기술적 및 경제적 데이터에 달려있다. 바람직하게는, 이 비율은 알코올 ASM의 경우 적어도 4와 같고, 아미드 ASM의 경우 1 내지 4이다.

[0217] 본 발명에 따른 조성물의 용도

[0218] 본 발명에 따른 조성물은 유리하게는 수성 상으로부터 친수성 이온들 (양이온, 음이온)을 추출하는데 사용될 수 있다. 이 이온 추출은 유기 상에서 수성 상으로의 화학적, 이온성 또는 기타 종들의 이송에 의해 보상되지 않는다는 것을 알아야 한다. 이 조성물은 염수 및 특히 해수에 존재하는 이온성 종의 추출에 특히 적합하다. 이 조성물은 해수의 탈염 및 일반적으로 염수의 정제 또는 처리에 유리하게 사용될 수 있다. "짠맛 (salty)"은 하나 이상의 염을 포함하는 물을 의미한다. "염"은 중성 산물을 형성하고 순 전하를 갖지 않는 양이온들 및 음이온들로 구성된 이온성 화합물을 의미한다. 이들 이온들은 무기성 (클로라이드 Cl^- , Na^+ 이온...)일 뿐만 아니라 유기성 (아세테이트 $\text{CH}_3\text{-COO}^-$, 암모늄 R_3NH^+ ...)이고 단원자 (플루오라이드 F^- , Mg^{2+} 이온...)일 뿐만 아니라 다원자 (질산염 NO_3^- , 탄산 수소염 HCO_3^- , 황산염 SO_4^{2-} , 등)일 수 있다.

[0219] 따라서, 본 발명에 따른 조성물은 본원에 기술된 본 발명의 다른 목적 중 어느 하나에 따라 이온 추출 방법 또는 장치에 사용하기에 특히 적합하다.

[0220] 추출되는 음이온 및 양이온

[0221] 본 발명에 따른 조성물에 포함되는 제1 화합물 및 제2 화합물은 알칼리 또는 알칼리토 금속염을 구성하는 하나 이상의, 바람직하게는 수 개의 이온성 종들의 용매화 및 추출을 가능하게 하는 화합물이다. 특히, 이들 이온성 종들은 해수에 존재하는 것들이며 표 II에 각각의 농도와 함께 수록되었다.

표 2

해수	Mol/m ³	g/m ³ -mg/L
Br ⁻	0.8	67.7
Cl ⁻	545.8	19,349.8
HCO ₃ ⁻	1.8	108.2
F ⁻	0.1	1.4
CO ₃ ²⁻	0.3	15.8
SO ₄ ²⁻	28.2	2,711.0
Mg ⁺⁺	52.4	1,273.7
Ca ⁺⁺	10.3	412.0
Sr ⁺⁺	0.09	7.7
Na ⁺	469.3	10,793.1
K ⁺	10.7	417.5
	1,120	35,158

[0222]

[0223] 따라서, 본 발명에 따른 조성물은 유기 상 중에서 Na^+ 또는 K^+ 또는 Na^+ 및 K^+ 의 혼합물을 추출하기 위한 본 발명에 따른 방법에서 사용될 수 있다. 바람직하게는, 본 발명에 따른 조성물에 의해 용매화된 음이온은 친수성 음이온, 예를 들어 Cl^- 또는 SO_4^{2-} 또는 HCO_3^- 또는 Cl^- 및 SO_4^{2-} 의 혼합물이다. 따라서, 본 발명에 따른 조성물은 NaCl, Na₂SO₄, NaHCO₃, KCl, K₂SO₄ 또는 KHCO₃의 수성 상의 추출, 또는 NaCl 및 Na₂SO₄, NaCl 및 NaHCO₃, NaCl 및 KCl, NaCl 및 K₂SO₄ 또는 NaCl 및 KHCO₃의 혼합물의 추출, 또는 이들 염 혼합물 중 어느 하나, 또는 NaCl 및 Na₂SO₄ 및 NaHCO₃ 및 KCl 및 K₂SO₄ 및 KHCO₃의 혼합물을 위해 적합하다.

- [0224] 대안적으로, 또는 부가적으로, 추출된 음이온들은 플루오린화물 (fluorides), 브롬화물 (bromides), HCO_3^- , 질산염 NO_3^- , CN^- , OH^- , 아질산염 NO_2^- , 탄산염 CO_3^{2-} , 또는 ClO_2^- 또는 아황산염 SO_3^{2-} 등이다.
- [0225] 과염소산염 ClO_4^- , 과망간산염 MnO_4^- , 피크레이트와 같은 보다 소수성인 음이온의 경우, ASM의 낮은 농도는 ECM에 의해 착화된 하나 이상의 양이온과 결합하여 유기상으로 이송을 충분히 가능하게 한다.
- [0226] **유동화제**
- [0227] CEM 및 ASM의 일부는 추출 방법의 작동 온도에서 고체 또는 점성 화합물이고, 이후 유동화제의 사용이 유리하다. 본 발명에 따른 방법은 특히 비교적 고농도의 염을 추출할 수 있기 때문에, 적어도 0.1mol/L의 조합된 CEM 및 ASM을 용해시킬 수 있는 가용화제를 동정할 필요가 있다. 실제로, 아세톤, 에틸 아세테이트, 헵탄, 디메틸포름아미드, 니트로메탄, 메탄올, 에탄올, 디에틸 에테르 또는 아세토니트릴과 같은 통상적인 용매는 예를 들면, 이러한 농도의 공지된 CEM 수준, 특히 관심있는 CEM인 칼릭스[4]에스테르 (Calix[4]Ester)에서 용해되지 않는다.
- [0228] 다른 한편으로는, 클로로포름과 같은 용매 및 보다 특히 극성 방향족 용매는본 출원의 가용화제로서 우수한 후보물질이 될 수 있는 능력을 갖는 것으로 보인다. 이것은 ASM와 유사한 성질, 즉 일반적으로 방향족 화합물에 의해 설명될 수 있다. 예를 들어, 2개의 방향족 고리로 구성된 1,3-비스(트리플루오로메틸)벤젠 (CAS 번호 402-31-3) 및 더욱 바람직하게는 벤질 벤조에이트 (CAS 번호 120-51-4)는 칼릭스[4]에스테르 및 ASM3를 포함하는 시험된 체계에 대한 가용화의 이러한 기준을 만족시킨다. 따라서, 하나의 방향족 고리 또는 2개의 방향족 고리 상에 하나 이상의 트리플루오로메틸-전자-끌리는 기의 존재는 특히 유리한 유동화 화합물을 얻을 수 있도록 한다.
- [0229] 본 발명의 바람직한 측면에 따르면, 상기 조성물은 ASM 및 CEM 화합물만으로 구성되며, 선택적으로 유동화 화합물과 조합하고, 따라서 ASM 및 CEM 및 유동화 화합물로 구성된 조성물을 구성한다.
- [0230] 본 발명의 바람직한 측면에 따르면, 상기 조성물은 위험한 것으로 분류된 화합물을 포함하지 않고 피부 자극 효과를 나타내지 않으며, 비-알레르기성이며 급성 경구 독성학을 나타내지 않는다.
- [0231] 바람직하게는, 본 발명에 따른 조성물은 니트로벤젠을 함유하지 않는다.
- [0232] 바람직하게는, 본 발명에 따른 조성물은 3개 이상의 플루오르 (fluorine) 원자를 포함하는 플루오르화 방향족 화합물 및 25℃에서 메탄올 중의 3 내지 9의 착화 상수를 갖는 CEM을 포함한다. CEM은 예를 들어 크라운 에테르 (Ether-crown), 크립탄드 (Cryptand) 또는 예컨대, 예를 들어 칼릭스[4]에스테르와 같은 기능화된 칼릭시아렌일 수 있다.
- [0233] 본 발명의 다른 목적은 화합물 3-(피플루오로부틸)페닐]메탄올에 관한 것이다.
- [0234] 본 발명의 또 다른 목적은 화합물 3,5-(피플루오로프로필) 페닐]메탄올에 관한 것이다.
- [0235] 본 발명은 더욱 [3-(피플루오로부틸)페닐]메탄올 및 3,5-(피플루오로프로필) 페닐]메탄올의 혼합물로 구성되거나 또는 이들로 본질적으로 구성되거나 또는 이들을 포함하는 조성물에 관한 것이다.
- [0236] 이들 2개의 화합물은 신규하며, 이들을 포함하는 상기 조성물도 신규하다.
- [0237] 본 발명의 또 다른 목적은 염수 탈염 및/또는 수성 매질로부터의 염 및/또는 이온 추출을 위한 단독으로 또는 혼합물로서 3-(피플루오로부틸)페닐]메탄올 및/또는 3,5-(피플루오로프로필)페닐]메탄올의 용도이다. 특히, 이들 화합물은 본원에 기재된 바와 같은 본 발명에 따른 조성물 또는 방법에서 개별적으로 또는 혼합물로서 사용될 수 있다.
- [0238] 바람직한 실시 형태에 따라, 상기 조성물은 칼슘 이온의 추출을 가능하게 하는 ECM을 포함하지 않는다.
- [0239] 본 발명은 또한 2종 이상의 이온성 종의 추출을 포함하는 물 처리 방법에 관한 것으로서, 상기 이온성 종은 음이온성 종 및 양이온성 종을 포함하며 처리될 물에 존재하고, 상기 방법은 하기 단계들:
- [0240] a) 제1 반응기 내의, 제1 온도에서, 소수성 유기 액체 상과 처리될 물 사이를 혼합하여, 상기 처리될 물이 액체 상태로 존재하고, 처리된 액체 수 및 상기 이온성 종으로 하전된 (charged) 소수성 유기 액체 상을 후속적으로 (subsequently) 수득하기 위한 단계로서,

- [0241] 상기 소수성 상은 본원에서 기재된 것과 같은 하기의 제1 및 제2 소수성 화합물, 특히:
- [0242] 25℃에서 물 중의 이의 pKa가 적어도 9, 바람직하게는 적어도 10.5이고, 바람직하게는 25℃에서 물의 pKa 보다 낮거나 또는 25℃에서 적어도 15 보다 낮은, 바람직하게는 양성자성 (protic)이고 소수성인, 제1 유기 화합물, 및
- [0243] 25℃에서 메탄올 중의 이의 log K 값이 2 보다 크고 11 보다 작고, 바람직하게는 3보다 크고 9보다 작은 착화 상수를 갖는, 제2 소수성 유기 화합물;
- [0244] 을 포함하는, 단계
- [0245] b) 한편으로는 상기 처리된 액체 수와 다른 한편으로는 상기 이온성 종으로 하전된 상기 소수성 유기 액체 상을 분리하는 단계,
- [0246] c) 제2 반응기 내의, 액체 상 중의, 제2 온도에서, 이온성 종으로 하전된 상기 유기 액체 상을 재생 액체 수와 혼합하여, 재생된 유기 액체 상과 이온성 종으로 하전된 재생 액체 수를 후속적으로 제조하기 위한 단계,를 포함하고, 상기 제1 온도와 제2 온도 사이의 차이가 30℃ 내지 150℃이다.
- [0247] 대안적으로, 본 발명은 또한 제1 유기 화합물이 ASM이고 제2 유기 화합물이 CEM인 상기 기재된 방법에 관한 것이다. 본 발명의 다른 변형에 따라, 상기 방법은 상기에서 기술한 바와 같지만, 제1 및 제2 유기 화합물은 본 발명에 따른 추출 조성물에 포함된다.
- [0248] 다수의 공지된 추출 방법과 대조적으로, 본 발명에 따른 방법은 포획된 이온 (captured ions)의 흡수 또는 방출을 가능하게 하는, 특히 수소 이온 H^+ 의 산-염기 이동도를 통한 pH에서의 변화를 기반으로 하지 않는다. 따라서, 본 발명의 바람직한 측면은 재생 액체 수의 pH가 현저하게 변경된 단계, 즉, +/- 2의 pH의 변화의 초과로, 예를 들어 처리될 물에 대하여 ± 1 인 단계를 포함하지 않는다는 것이다.
- [0249] 상기 방법은 해수 탈염에 특히 적합하기 때문에, 고려되는 이온성 종은 상기 표 II에 기재된 것 중 하나일 수 있다. 또한, 이 방법은 유리하게는 처리될 물로부터 하나 이상의 알칼리 또는 알칼리토 양이온성 종 뿐만 아니라 Cl^- 또는 SO_4^{2-} 이온과 같은 음이온성 종을 추출하는 것을 가능하게 한다. 이러한 음이온성 종은 친수성이며 특히 수성 매질로부터 추출하기가 어렵다는 것을 알아야 한다. 본 발명에 따른 방법의 특히 유리한 측면은 Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , 및 K^+ 의 수성 상을 동시에 추출할 수 있게 하는 것이다.
- [0250] **단계 a)**
- [0251] 처리될 물과 유기 상을 혼합하는 단계 a)는 예를 들어 회전, 원심분리 및/또는 이들 2개의 상들이 상이한 밀도인 경우, 수직 상호침투 (vertical interpenetration) (중력 컬럼: gravitational column)에 의해 두 개의 액체 상들을 교반함으로써 수행될 수 있다. 후자의 측면이 선호되는 것이다. 또한, 유기 상은 유리하게는 처리될 물 및 처리된 물의 밀도보다 높은 밀도를 갖도록 선택된다. 대안적으로, 유기 상은 처리될 물 및 처리된 물의 밀도보다 낮은 밀도를 갖도록 선택될 수 있다. 이들 2개의 경우에, 밀도 차이는 이러한 유형의 혼합물이 사용될 때 2개의 상의 효과적인 상호 침투를 가능하게 하기에 충분해야만 한다. 이 경우, 이 차이는 유리하게는 적어도 0.1 kg/L이다. 그러나, 원심 분리와 같은 다른 혼합 수단이 사용되는 경우, 이러한 차이는 0.05 kg/L 만큼 낮을 수도 있다.
- [0252] 또한, 혼합하는 단계 a)는 안정한 마이크로에멀전 (microemulsion) 또는 에멀전을 일으키는 조건 하에서 일어나지 않는 것이 바람직하다.
- [0253] **단계 b)**
- [0254] 수성 상 및 유기 상을 분리하는 단계는 유리하게는 유기 상 및 액체 수성 상의 단순한 중력적 디캔테이션 (gravitational decantation) 일 수 있다. 이 디캔테이션은 혼합물이 만들어진 반응기에서 일어날 수 있다. 대안적으로, 분리하는 수성 상 및 유기 상이 혼합되는 반응기로부터 떨어진 외부 수단, 예를 들어 원심 분리, 선택적으로 특정 원심 분리 유닛의 적용에 의해 달성될 수 있다.
- [0255] **단계 c)**
- [0256] 일단 상들이 분리되면, 이온성 종으로 하전된 액체 유기 상을 제2 반응기로 보내고, 여기서 액체 수 또는 재생

수와 접촉하도록 이동시킨다. 온도를 제외하고는, 이 혼합하는 단계 c)는 혼합하는 단계 a)에 대해 기재된 것과 유사한 작동 조건 하에서 수행될 수 있다. 그러나, 예를 들어, 압력과 같은 조건 중 일부는, 예를 들어, 물 또는 유동화제의 끓음 (boiling)을 피하도록 변할 수 있다.

[0257] 온도

[0258] 본 발명의 특히 유리한 측면에 따르면, 단계 a)는 주위 온도에서 수행된다. 또한 예비 가열 (preliminary heating) 또는 냉각 단계를 거치지 않고 물을 처리하는 것이 유리하다. 대안적으로, 예열 또는 냉각 단계가 발생할 수 있다. 이 경우, 가열되지 않거나 또는 냉각되지 않은 처리될 물과 비교하여, 처리될 물은 5℃ 이상, 유리하게는 2℃ 이상으로 가열되거나 냉각되지 않는 것이 바람직하다.

[0259] 본 발명의 또 다른 유리한 측면에 따르면, 제1 온도는 50℃ 미만의 온도지만 유리하게는 0℃ 초과와 온도이다. 이 온도는 10℃ 내지 40℃, 바람직하게는 15℃ 내지 30℃, 특히 바람직하게는 19℃ 내지 26℃ (예를 들어, 25℃)의 범위에서 선택 될 수 있다.

[0260] 10℃ 내지 50℃의 범위의 온도란 10℃, 11℃, 12℃, 13℃, 14℃, 15℃, 16℃, 17℃, 18℃, 19℃, 20℃, 21℃, 22℃, 23℃, 24℃, 25℃, 26℃, 27℃, 28℃, 29℃, 30℃, 31℃, 32℃, 33℃, 34℃, 35℃, 36℃, 37℃, 38℃, 39℃, 40℃, 41℃, 42℃, 43℃, 44℃, 45℃, 46℃, 47℃, 48℃, 49℃ 또는 50℃의 온도들을 의미한다.

[0261] 본 발명의 다른 유리한 측면에 따르면, 제2 온도는 50℃ 초과와 온도이고, 바람직하게는 70℃ 초과이다. 이 온도는 50℃ 내지 150℃, 바람직하게는 70℃ 내지 110℃, 특히 바람직하게는 80℃ 내지 90℃ (예를 들어, 85℃)의 범위에서 선택될 수 있다.

[0262] 50℃ 내지 150℃의 범위의 온도란 50℃, 51℃, 52℃, 53℃, 54℃, 55℃, 56℃, 57℃, 58℃, 59℃, 60℃, 61℃, 62℃, 63℃, 64℃, 65℃, 66℃, 67℃, 68℃, 69℃, 70℃, 71℃, 72℃, 73℃, 74℃, 75℃, 76℃, 77℃, 78℃, 79℃, 80℃, 81℃, 82℃, 83℃, 84℃, 85℃, 86℃, 87℃, 88℃, 89℃, 90℃, 91℃, 92℃, 93℃, 94℃, 95℃, 96℃, 97℃, 98℃, 99℃, 100℃, 101℃, 102℃, 103℃, 104℃, 105℃, 106℃, 107℃, 108℃, 109℃, 110℃, 111℃, 112℃, 113℃, 114℃, 115℃, 116℃, 117℃, 118℃, 119℃, 120℃, 122℃, 124℃, 126℃, 128℃, 130℃, 132℃, 134℃, 136℃, 138℃, 140℃, 142℃, 144℃, 146℃, 148℃ 또는 150℃의 온도들을 의미한다.

[0263] 제1 온도 및 제2 온도는 혼합물이 작동 압력에서 액체 상태로 유지되도록 필연적으로 선택된다. 이 온도들 사이의 차이인 ΔT 가 30℃ 내지 150℃, 바람직하게는 50℃ 내지 75℃의 범위 내에서 선택되는 경우가 특히 유리하다. 50℃ 내지 75℃ 범위의 ΔT 란 50℃, 51℃, 52℃, 53℃, 54℃, 55℃, 56℃, 57℃, 58℃, 59℃, 60℃, 61℃, 62℃, 63℃, 64℃, 65℃, 66℃, 67℃, 68℃, 69℃, 70℃, 71℃, 72℃, 73℃, 74℃ 또는 75℃의 ΔT 를 의미한다. 따라서, 제1 온도가 20℃인 경우 제2 온도는 50℃ 이상, 유리하게는 70℃ 이상일 수 있다.

[0264] 따라서, 본 발명의 방법은 우선 단계 a) 주위 온도에서 처리될 물로부터 유기 상으로 이온성 종을 이동하게 하는 단계, 이어서 단계 c) 이온성 종으로 하전된 유기 상을 재생하게 하는 단계를 포함할 수 있는데, 이것은 주위 온도 보다 높은 온도에서 일어나지만, 여전히 상대적으로 낮다 (예를 들어 150℃ 미만).

[0265] 상기 방법의 바람직한 측면에 따르면, 하기의 단계들을 포함한다:

[0266] d) 상기 재생된 유기 액체 상 및 상기 이온성 종으로 하전된 재생 액체 수를 분리하는 단계,

[0267] e) 이온성 종으로 하전된 상기 유기 액체 상 및 상기 재생된 유기 액체 상을 예를 들어, 열 교환기에 의해 간접적으로 열 접촉시키는 단계.

[0268] 본 발명의 특정 측면에 따르면, 상기 방법을 위해 가열 및/또는 냉각 단계들은 하기를 포함하는 것이 유리하다:

[0269] - 이온성 종으로 하전된 유기 상

[0270] - 특히 이온성 종으로 하전되지 않은 재생된 유기 상,

[0271] - 처리될 물,

[0272] - 처리된 물, 및/또는

[0273] - 재생 수;

[0274] 이는 제1 및 제2 반응기로의 이들 다양한 상 또는 물의 도입에 선행한다.

[0275] 이러한 가열 단계는 전술한 다양한 상 (즉, 유기 상 및 처리될 물, 처리된 물 및 이온성 종으로 하전된 물 (염

수)인 수성 상) 중 적어도 2종 사이의 열교환에 의해 전체적으로 또는 부분적으로 수행될 수 있다.

[0276] 특히, 본 발명에 따른 방법은 단계 c) 전에 수행된 재생 수를 가열하는 단계를 포함한다.

[0277] **압력**

[0278] 혼합 단계 a) 및/또는 c)는 해수면에서 약 1 atm의 대기압에서 또는 반응기내에 존재하는 액체의 중량 이외의 압력 수단의 적용없이 유리하게 수행된다.

[0279] 압력이 가해지는 경우, 정압 (positive) 또는 부압 (negative) 일 수 있다. 이러한 압력은 0.8 atm 내지 80 기압, 바람직하게는 1 내지 10 atm의 범위 일 수 있다.

[0280] **처리된 물의 사용**

[0281] 유리하게는, 단계 c)에서 사용되는 재생 액체 수는 단계 a)로부터 수득된 처리된 물의 일부이다. 대안적으로, 이것은 외부 소스 (external source)로부터 유래할 수 있다.

[0282] **조성물**

[0283] 유기 상은 본원에 기술된 본 발명에 따른 조성물로 구성되거나, 이들로 본질적으로 구성되거나, 또는 이를 포함한다. 이 조성물은 상기 방법을 수행하기 위해 특히 효과적이다. 본 발명에 따른 방법을 수행하기에 특히 적합한 조성물은 4-tert-부틸칼릭스[4]아렌-0,0',0'',0'''-테트라아세트산 테트라에틸 에스테르와 같은 칼릭스아렌 화합물과 관련된 조성물 ASM 7 및 ASM 4을 포함한다.

[0284] 본 발명의 상세한 설명에서, 이 조성물은 또한 "용매" 또는 "수지"로 불릴 수 있다.

[0285] **장치**

[0286] 본 발명은 또한 2종 이상의 이온성 종을 추출하기 위한 장치에 관한 것으로, 상기 이온성 종은 처리될 물에 존재하는 하나 이상의 음이온성 종 및 하나의 양이온성 종을 포함하고, 상기 장치는 하기를 포함한다:

[0287] - 본원에 기재된 본 발명에 따른 액체 소수성 유기 상 또는 조성물을 포함하는 제1 반응기.

[0288] 이 장치는 유리하게는 하기를 포함할 수 있다:

[0289] - 상기 소수성 및 액체 유기 조성물 및 선택적으로 처리될 물을 포함하는 제1 반응기로서, 상기 처리될 물은 액체 상태로 존재하며, 처리된 액체 수 및 상기 이온성 종으로 하전된 소수성 유기 액체 상을 후속적으로 제조하기 위한 것이고, 상기 제1 반응기는 한편으로는 상기 처리된 액체 수와 다른 한편으로는 상기 하전된 유기 액체 상의 제1 분리 수단 및 제1 혼합 수단을 더 포함하는, 제1 반응기,

[0290] - 이온성 종으로 하전된 소수성 유기 액체 상 및 선택적으로 상기 제1 반응기로부터 나오는 재생 처리된 액체 수를 포함하는 제2 반응기로서, 상기 이온성 종으로 하전된 재생 액체 수와 재생된 유기 상을 후속적으로 수득하기 위한 것이고, 상기 제2 반응기는 한편으로는 이온성 종으로 하전된 상기 액체 수와 다른 한편으로는 상기 재생된 유기 상의 제2 분리 수단 및 제2 혼합 수단을 포함하는, 제2 반응기;

[0291] - 선택적으로 상기 제2 반응기에서 온도를 제어하기 위한 수단;

[0292] - 하기를 제1 반응기와 제2 반응기 사이에서 이송을 가능하게 하는 연결 (connexion) 수단으로서:

[0293] - 상기 제1 반응기로부터 추출된 상기 재생 처리된 액체 수

[0294] - 상기 제1 반응기로부터 추출된 상기 하전된 소수성 유기 액체 상

[0295] - 상기 제2 반응기로부터 추출된 상기 재생된 소수성 유기 액체 상; 및 마지막으로,

[0296] - 한편으로는 상기 제1 반응기로부터 추출된 상기 하전된 소수성 유기 액체 상 및 다른 한편으로는 상기 제2 반응기로부터 추출된 상기 재생된 소수성 유기 액체 상 및/또는 이온성 종으로 하전된 상기 액체 수를 함께 가져오는 열 교환 기.

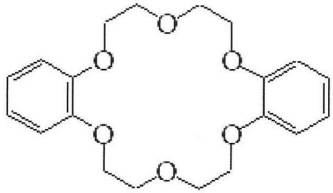
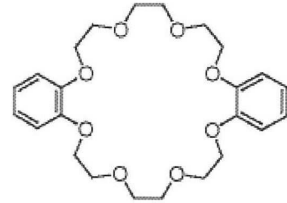
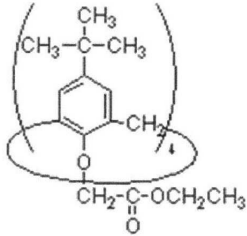
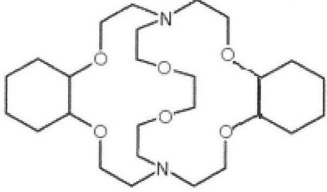
[0297] 본 발명의 특정 측면에 따르면, 반응기, 보다 특히 이동하지 않는 이들 반응기의 부분들은 스테인레스 강으로 제조되지 않는다.

[0298] 본 발명의 다른 특정 측면에 따르면, 제1 반응기 및/또는 제2 반응기는 가열하는 (가열기) 또는 냉각하는 (냉각기) 수단들을 포함하지 않는다.

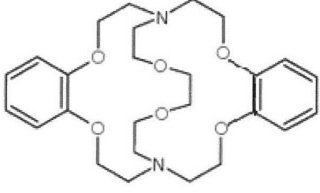
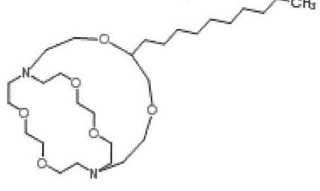
- [0299] 본 발명의 또 다른 특정 측면에 따르면, 상기 장치 내에 존재하는 유기 상은 본원에서 기재된 본 발명에 따른 조성물로 구성되거나, 또는 이로 본질적으로 구성되거나 또는 이를 포함한다.
- [0300] 본 발명에 따른 장치는 순수 및/또는 음용수가 얻어질 때까지 물의 이온성 종의 농도를 감소시키기 위하여 처리될 물의 연속적인 처리 단계를 가능하게 하도록 유리하게는 직렬로 (in series) 장착될 수 있다. 이러한 장치는 또한 본 발명에 의해 포함된다.
- [0301] 다른 실시 형태
- [0302] 다른 실시 형태에 따라, 본 발명은 처리될 물에 존재하는, 음이온성 종 및 양이온성 종으로 구성된 2종 이상의 이온성 종의 추출을 포함하는 물 처리 방법에 관한 것으로서, 상기 방법은 하기 단계들을 포함하고:
- [0303] a) 제1 반응기 내의, 제1 온도에서, 소수성 유기 액체 상과 처리될 물 사이를 혼합하여, 상기 처리될 물이 액체 상태로 존재하고, 처리된 액체 수 및 상기 이온성 종으로 하전된 소수성 유기 액체 상을 후속적으로 수득하기 위한 단계로서,
- [0304] 상기 소수성 상은:
- [0305] 음이온성 종의 용매화를 가능하게 하고, 25℃에서 물 중의 이의 pKa가 유리하게는 적어도 11이고, 25℃에서 물의 그것보다 낮거나, 또는 25℃에서 적어도 15 보다 낮은, 제1 양성자성 및 소수성 유기 화합물, 및
- [0306] 양이온 추출을 가능하게 하고, 25℃에서 메탄올 중의 이의 log K 값이 2 보다 크고 11 보다 작고, 바람직하게는 3 보다 크고 9 보다 작은 상기 양이온성 종의 착화 상수를 갖는, 제2 소수성 유기 화합물;
- [0307] 을 포함하는, 단계
- [0308] b) 한편으로는 상기 처리된 액체 수와 다른 한편으로는 상기 이온성 종으로 하전된 상기 소수성 유기 액체 상을 분리하는 단계,
- [0309] c) 제2 반응기 내의, 액체 상 중의, 제2 온도에서, 이온성 종으로 하전된 상기 유기 액체 상을 재생 액체 수와 혼합하여, 재생된 유기 액체 상과 이온성 종으로 하전된 재생 액체 수를 후속적으로 제조하기 위한 단계,
- [0310] 를 포함하고,
- [0311] 상기 유기 상은 칼슘 이온들을 거의 또는 전혀 함유하지 않는 이온성 종으로로딩된다.
- [0312] 바람직한 실시 형태에 따르면, 상기 유기 상은 선택적인 추출을 가능하게 하기 위해 칼슘 이온 및/또는 2가의 양이온의 추출을 가능하게 하는 화합물을 함유하지 않는다. 결과로서, 하나 이상의 2가 양이온종 (예컨대 칼슘, 마그네슘, 스트론튬, 바륨 등)의 추출만을 가능하게 하고, 1가의 양이온, 특히 나트륨이 거의 또는 전혀 없는 유기 상을 사용하는 것이 또한 가능하다.
- [0313] **실시예**
- [0314] **실시예 1: 테스트된 CEM의 설명**
- [0315] 본 발명에 따른 다양한 이온-추출 조성물이 제형화되었고, 테스트되었다. 이들 조성물 중 사용된 7개의 CEM은 하기와 같다:

명칭	명명법	화학식
크라운에테르 DB21C7	6, 7, 9, 10, 12, 13, 20, 21, 23, 24- 데카하이드로디벤조[b,k] [1, 4, 7, 10, 13, 16, 19] 헵타옥사시클로헥시코신 (디벤조- 21-크라운-7). CAS n° 14098-41-0, C ₂₂ H ₂₈ O ₇ , MW= 404 g/mole, MP = 107°C, S= 1.9 mMole/L (25°C 에서 추정). Log K(Na ⁺ , MeOH, 25°C) = 2.4 Log K(K ⁺ , MeOH, 25°C) = 4.19	
크라운에테르 B15C5	벤조[b]-1,4,7,10,13-펜타옥사- 시클로펜타데칸 (벤조-15-크라운-5). CAS n° 14098-44-3, C ₁₄ H ₂₀ O ₅ , MW= 268.31 g/mole, MP = 80°C, Log P = 0.91 (Exp), S= 11.6 mMole/L (25°C 에서 추정). Log K(Na ⁺ , MeOH, 25°C) = 3.03 Log K(K ⁺ , MeOH, 25°C) = 3.93	
크라운에테르 C15C5	퍼하이드로벤조[b]-1,4,7,10,13- 펜타옥사시클로펜타데칸 (시클로헥소-15- 크라운-5). CAS n° 17454-48-7, C ₁₄ H ₂₆ O ₅ , MW= 274.35 g/mole, 액체, FP = 100°C, d=1.12 g/mL, S = 57 mMole/L (25°C 에서 추정). Log K(Na ⁺ , MeOH, 25°C) = 3.71 – 3.9 Log K(K ⁺ , MeOH, 25°C) = 3.96	
크라운에테르 DC18C6	디시클로헥사노-1,4,7,10,13,16- 헥사옥사시클로옥타데칸 (디시클로헥사노-18-크라운-6). CAS n° 16069-36-6, C ₂₀ H ₃₆ O ₆ , MW= 372.51 g/mole, MP = 46-53°C, FP = 110°C, S = 36 mMole/L Log K(Na ⁺ , MeOH, 25°C) = 4.27 Log K(K ⁺ , MeOH, 25°C) = 5.97	

[0316]

크라운에테르 DB18C6	디벤조[b,k]-1,4,7,10,13,16- 헥사옥사시클로옥타데칸 (디벤조-18- 크라운-6). CAS n° 14187-32-7, C₂₀H₂₄O₆, MW= 360.41 g/mole, MP = 163°C, Log P = 2.20 (Exp), S = 1.1 mMole/L Log K(Na⁺, MeOH, 25°C) = 4.50 Log K(K⁺, MeOH, 25°C) = 5.12	
크라운에테르 DB24C8	6,7,9,10,12,13,20,21,23,24,26,27- 도데카하이드로디벤조[b,n][1,4,7,10,13,16, 19,22] 옥타옥사시클로테트라코신 (디벤조-24-크라운-8). CAS n° 14174-09-5, C₂₄H₃₂O₈, MW= 448 g/mole, MP = 104°C, Log P = 2.11 (Exp), 1.865 mg/L (25°C 추정). Log K(Na⁺, MeOH, 25°C) = 2.35 Log K(K⁺, MeOH, 25°C) = 3.61	
칼릭스아렌 Calix[4]Est	4-tert-부틸칼릭스[4]아렌-O,O',O'',O'''- 테트라아세트산 테트라에틸 에스테르 (칼릭스[4]아렌 테트라 에스테르, 나트륨 이오노포어 X). CAS n° 97600-39-0, C₆₀H₈₀O₁₂, MW= 993.27 g/mole, MP = 156-157°C, S < 1.10⁻⁶ mMole/L Log K(Na⁺, MeOH, 25°C) = 5.0	
크립탄드 DC[2.2.2]	C₂₆H₄₈N₂O₆ (디시클로헥사노크립탄드[222]) 5,6,14,15-디시클로헥사노- 4,7,13,16,21,24-헥사옥사-1,10- 디아자비시클로[8.8.8] 헥사코산 MW = 484 g/mole S = 3 mMole/L Log K(Na⁺, MeOH, 25°C) = 6.02 Log K(K⁺, MeOH, 25°C) = 6.92	

[0317]

크립탄드 DB[2.2.2]	$C_{26}H_{36}N_2O_6$ (디벤조크립탄드[222]) 5,6,14,15-디벤조-4,7,13,16,21,24- 헥사옥사-1,10-디아자비시클로[8.8.8] 헥사코산 CAS : 40471-97-4 MW = 472.57 g/mole S = 2.5 mMole/L $\text{Log } K(\text{Na}^+, \text{MeOH}, 25^\circ\text{C}) = 7.60$ $\text{Log } K(\text{K}^+, \text{MeOH}, 25^\circ\text{C}) = 8.74$	
크립탄드 데실 [2.2.2]	$C_{28}H_{56}N_2O_6$ (5-데실크립탄드[222]) 5-데실-4,7,13,16,21,24-헥사옥사-1,10- 디아자비시클로[8.8.8]헥사코산 CAS : 69878-46-2 MW = 516.75 g/mole S = 0.1 mMole/L $\text{Log } K(\text{Na}^+, \text{MeOH}, 25^\circ\text{C}) = 7.04$ $\text{Log } K(\text{K}^+, \text{MeOH}, 25^\circ\text{C}) = 9.0$	

[0318]

[0319]

상기에서 나타내는 10개의 CEM 중 7개를 ASM 1 중에서 가용화시킨 후, 이어서 NaCl 추출 측정을 수행하였다. 다른 것들은 ASM 2 중에서 가용화되었다.

[0320]

실시예 2: 테스트된 ASM의 설명

ASM 1 : (3TFMPPhOH)

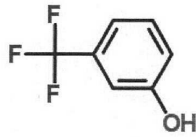
3-(트리플루오로메틸)페놀

N° CAS : 98-17-9

C₇H₅F₃O,

MW= 162.11 g/mole

무색 액체



파라미터	값	단위
밀도	1.33	kg/L
점도	< 50 25°C 에서	mPa.s
BP	177-178	°C
MP	-1.8	°C
FP	74	°C
Log P	2.95	-
용해도	3.83 (추정)	mMole/L
pKa	8.68 25°C 에서	-

ASM 2 : (3TFMBnOH)

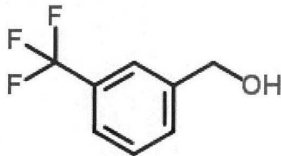
[3-(트리플루오로메틸)페닐]메탄올

N° CAS : 349-75-7

C₈H₇F₃O,

MW= 176.14 g/mole

무취 및 무색 액체.



파라미터	값	단위
밀도	1.295	kg/L
점도	9.4 20°C 에서	mPa.s
BP	260	°C
MP	< 25	°C
FP	84	°C
Log P	1.74 (추정)	-
용해도	32	mMole/L
pKa	14.74 +/- 1	-

ASM 3 : (35TFMBnOH)

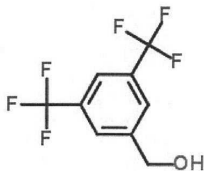
[3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐]메탄올

N° CAS : 32707-89-4

C₉H₆F₆O,

MW= 244.13 g/mole

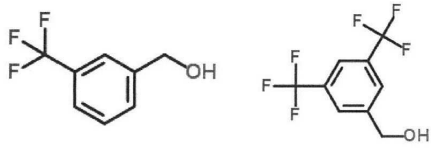
백색 고체.



파라미터	값	단위
밀도	(1.433)	kg/L
점도	-	mPa.s
BP	255	°C
MP	55	°C
FP	97	°C
Log P	3.0 (추정)	-
용해도	2.29	mMole/L
pKa	14.7 +/- 1	-

[0321]

ASM 4 = 60%부피 ASM 3+40% 부피 ASM 2
 백색, 무색 액체



파라미터	값	단위
밀도	1.389 20°C 에서	kg/L
점도	13.4 20°C 에서	mPa.s
BP	-	°C
MP	< 15	°C
FP	-	°C
Log P	2.0 (추정)	-
용해도	15	mMole/L
pKa	14.7 +/- 1	-

ASM 5 : (3C₄F₉BnOH)

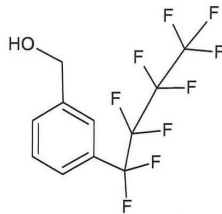
[3-(퍼플루오로부틸)페닐]메탄올

N° CAS : 알려지지 않음

C₁₁H₇F₉O,

MW= 326.16 g/mole

무취 및 무색 액체.



파라미터	값	단위
밀도	1.488	kg/L
점도	40 20°C 에서	mPa.s
BP	mmHg 에서	°C
MP	< 15	°C
FP	-	°C
Log P	4.57 (추정)	-
용해도	< 0.077 (UV-가시광 분광분석법에서 탐지되지 않음)	mMole/L
pKa	14.7 +/- 1	-

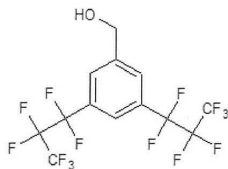
ASM 6 : (3,5-C₃F₇BnOH)

[3,5-(퍼플루오로프로필)페닐]메탄올

N° CAS : 알려지지 않음

C₁₃H₆F₁₄O,

MW= 444.16 g/mole



파라미터	값	단위
밀도	1.585	kg/L
점도	-	mPa.s
BP	mmHg 에서	°C
MP	-	°C
FP	-	°C
Log P	5.75 (추정)	-
용해도	< 0,07	mMole/L
pKa	14.25 +/- 1	-

[0322]

[0323] 약어인 BP, MP 및 FP는 상기의 데이터의 표에서 다음을 지정한다:

[0324] BP = 끓는점

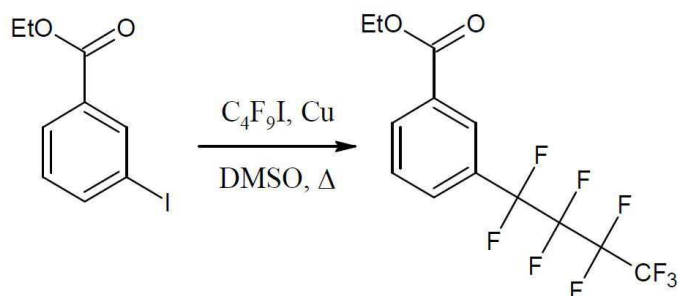
[0325] MP = 녹는점

[0326] FP = 인화점

[0327] **실시예 3**

[0328] 화학식 ASM5의 화합물은 하기 방법에 따라 합성된다:

[0329] 제1단계:

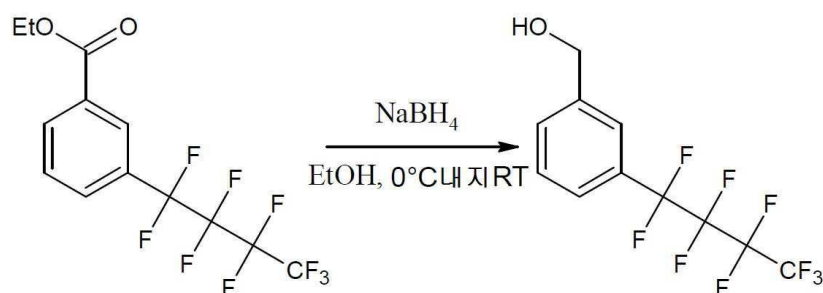


[0330]

[0331] 에틸 3-요오도벤조에이트 (207.9 g, 753.2 mmol, 1.0 eq.)의 용액, 구리 분말 (239.3 g, 3.766 mol, 5.0 eq.) 및 450 mL의 DMSO를 탈기시킨 후, 아르곤 대기하에 두었다. 그 후 혼합물을 130℃가 되게 하였고, 이어서 1-요오도페놀루오로부탄 (181.5 mL, 1.054 mol, 1.4 eq.)의 용액을 30분에 걸쳐 적가하였다. 반응 혼합물을 아르곤 대기 하에서 130℃에서 5시간 동안 교반하였다. 실온으로 복귀시킨 후, 2 L의 에틸 아세테이트 및 1 L의 물을 첨가하였다. 이어서, 혼합물을 실리카 (셀 라이트)를 통해 여과하였다. 유기 상을 물 (2x1 L)로 세척하고, 황산 나트륨 상에서 건조시키고, 여과한 다음 감압하에 농축시켜 조 (crude) 에틸 3-(페놀루오로부탄)벤조에이트 (269.0 g, 730.6 mmol, 97% 밝은 갈색 액체)를 수득 하였다.

[0332] 1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ (ppm) = 1.42 (t, 3J = 7.1 Hz, 3H), 4.44 (q, 3J = 7.1 Hz, 4H), 7.61 (t, 3J = 8.0 Hz, 1H), 7.78 (d, 3J = 7.7 Hz, 1H), 8.24-8.30 (m, 2H).

[0333] 제2 단계



[0334]

[0335] 아이스 베스에서 냉각된, 에틸 3-(페놀루오로부탄)벤조에이트 (269.0 g, 730.6 mmol, 1.0 eq.) 및 500 mL의 에탄올의 용액에 소량의 수소화붕소 나트륨 (82.9 g, 2.192 mol, 3.0 eq)을 첨가하였다. 온도는 조절되었고, 20℃ 이하이어야 한다. 일단 첨가가 완료되면, 반응 혼합물을 실온에서 15h 동안 교반하였다. 교반이 끝난 후, 차가운 온도에서 NH_4Cl 의 포화 용액 (2 L)을 첨가하고, 그 후에 2 L의 에틸 아세테이트로 희석시켰다. 수성 상을 에틸 아세테이트 (1x1 L)로 추출하였고, 유기 상을 i) NH_4Cl (1x1 L)의 포화 용액 및 ii) 물 (1x1L)로 세척하였다. 황산 나트륨상에서 건조시키고 여과한 후, 유기 상을 감압하에 농축시켜 조 [(3-페놀루오로부틸)페닐]메탄올 (228.9 g, 701.8 mmol, 96%, 밝은 갈색 액체)을 수득하였다.

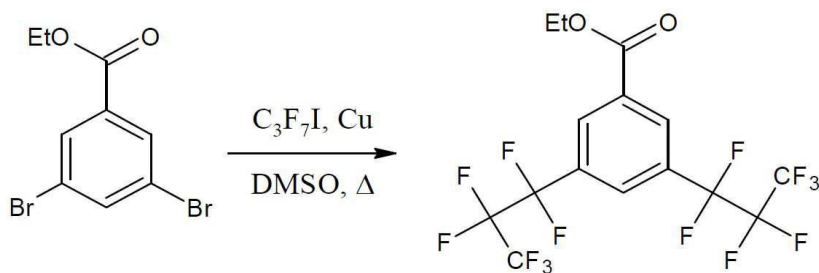
[0336] 상기 조 화합물을 진공 증류 (P = 5 mmbars, BP = 98-102℃)에 의해 정제하여 [(3-페놀루오로부틸)페닐]메탄올 (162.5 g, 498.2 mmol, 68%, 무색 액체)을 수득 하였다.

[0337] 1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ (ppm) = 1.72 (br s, 1H), 4.79 (s, 2H), 7.49-7.53 (m, 2H), 7.56-7.62 (m, 2H).

[0338] 실시예 4

[0339] 화학식 ASM6의 화합물은 하기 방법에 따라 합성된다:

[0340] 제1 단계

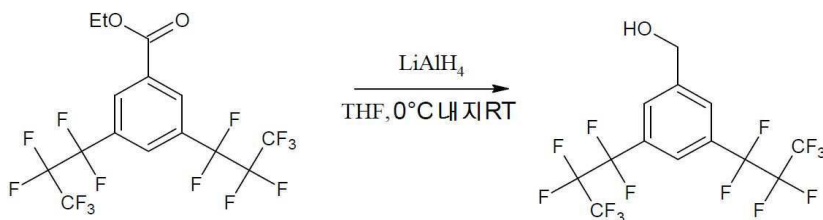


[0341]

[0342] 구리 분말 (10.32 g, 162.4 mmol, 5.0 eq.) 및 아세톤 (50 mL)의 현탁액에 수개의 요오드 결정을 첨가하였다. 30분 동안 교반한 후, 여과에 의해 액상을 제거하였고 구리를 아세톤 (60 mL) 중의 기체 상 염산 용액으로 세척한 후 아세톤 (60 mL)으로 세척하였다. 활성화된 구리를 에틸 3,5-디브로모벤조에이트 (10.0 g, 32.5 mmol, 1.0 eq.) 및 500 mL의 DMSO의 용액에 도입하였다. 현탁액을 탈기시킨 후, 아르곤 분위기 하에 두었다. 그 후 혼합물을 130℃가 되게 하였다. 1-요오도도페플루오로프로판 (13.2 mL, 90.9 mmol, 2.8 eq)의 용액을 30분에 걸쳐 적가하였다. 반응 혼합물을 아르곤 대기 하에서 130℃에서 5 h 동안 교반하였다. 실온으로 복귀시킨 후, 50 mL의 에틸 아세테이트 및 50 mL의 물을 첨가 하였다. 이어서, 혼합물을 셀 라이트를 통해 여과하였다. 유기 상을 물 (2x50 mL)로 세척하고, 황산 나트륨상에서 건조시키고, 여과하고 이어서 감압하에 농축시켜 조 에틸 3,5-비스(페플루오로프로판) 벤조에이트 (15.46 g, 31.8 mmol, 98%, 황색 고체)를 수득하였다.

[0343] ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz): δ (ppm) = 1.45 (t, $^3J = 7.1$ Hz, 3H), 4.46 (q, $^3J = 7.1$ Hz, 4H), 7.96 (br. s, 1H), 8.48 (br. s, 2H).

[0344] 제2 단계



[0345]

[0346] LiAlH_4 (1.81 g, 47.7 mmol, 1.5 Eq.) 및 무수 THF (10 mL)의 현탁액에 에틸 3,5-비스(페플루오로부탄) 벤조에이트 (15.46 g, 31.8 mmol, 1.0 eq.) 및 100 mL의 무수 THF의 용액을 아르곤 분위기 하에서 0℃에서 적가하였다. 첨가가 완료된 후, 반응 혼합물을 실온 (RT)에서 5 h 동안 교반하였다. 그 후, 10 mL의 에틸 아세테이트를 매우 천천히 첨가하였다. 15분 후, 10 mL의 10% 황산 용액을 0℃에서 조심스럽게 첨가한 후, 반응 매질을 20분 동안 교반하였다. 수성 층을 에틸 아세테이트 (3x50 mL)로 추출하였다. 유기 상을 합하였고, 포화된 NaCl 용액 (1x50 mL)으로 세척하였고, 황산 마그네슘 상에서 건조시키고, 여과시킨 후 감압하에 농축시켜 담황색 고체를 수득하였다. 이 고체를 헥산으로부터 재결정화하여 [3,5-비스(페플루오로부탄)] 페닐메탄올 (12.95 g, 29.3 mmol, 92%, 액체)을 수득하였다.

[0347] ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) : δ (ppm) = 4.88 (s, 2H), 7.70 (br. s, 1H), 7.82 (br. s, 2H).

[0348] **실시예 5: 페놀릭 유형: 3TFMPPhOH의 플루오르화된 ASM과 다양한 CEM을 포함하는 조성물**

[0349] 3-(트리플루오로메틸)페놀은 AlfaAesar로부터 구입하였으며, 순도는 98+%이다. 그것은 그대로 사용되었다.

[0350] 디벤조-18-크라운-6은 TCI Chemicals에서 구입했으며 > 99%의 순도를 가지므로, 그것은 그대로 사용되었다.

[0351] 3 mL의 3-(트리플루오로메틸)페놀에 217 mg의 디벤조-18-크라운-6을 첨가하여 0.2 mole/L의 DB18C6을 갖는 제형을 얻었다. 이 밀폐된 제형을 이후 하룻밤 동안 500 rpm으로 오비탈식으로 (orbitally) 교반하였고, 그 후 1 mL의 증류수를 2회 첨가하여 전체 물을 포화시켰다.

[0352] 다음날 아침에, 0.2 mol/L NaCl 수용액을 두 번 증류수로부터 제조하였고, 밤새 교반시킨 제형을 디칸테이션 (decantation) 하도록 방치하였다. 두 개의 무색 상의 명확한 경사 분리가 수 분 내에 일어났다. 그 후, 3 mL의

유기 추출 용액을 제거하였고 0.2 M NaCl을 포함하는 3 mL의 이 염수를 포함하는 플라스크로 옮긴 다음, 플라스크를 밀봉하였고 3시간 동안 실온에서 오비탈식으로 (보통 500 rpm) 교반하였다. 선택된 교반 속도 (400 내지 900 rpm)에서 1 내지 2 mm정도의 액적 (droplets)이 대량으로 존재함이 확인되었다.

[0353] 2시간 동안 교반한 후, 교반을 멈추고 두 상이 완전히 분리될 때까지 전체를 적어도 10분 동안 디캔테이션 하도록 방지하였다. 그 후, 상부의 수성 상을 제거한 후 적합한 양이온 분석 컬럼 및 적합한 음이온 분석 컬럼을 포함하는 메트로hm 이온 크로마토그래피 (Metrohm Ion Chromatography)로 이의 염도를 분석하기 위해 교반하고 회석하였다. 마찬가지로, 0.2M NaCl의 초기 수용액을 이 이온 크로마토그래피 장비로 또한 분석하여 나트륨과 염화물의 상대 농도를 측정하였다.

[0354] **결과:**

ASM : 3TFMPHOH	CEM : DB18C6 0.2M	[Na+] mmol/L	[Cl-] mmol/L	평균 mmol/L
처리될 물 0	NaCl 0.2M	188.77	193.33	191.05
처리된 물	NaCl 0.125M	130.6	119.4	125.0
23°C 에서 추출율	$\frac{([NaCl]_{aq0} - [NaCl]_{aq})}{[NaCl]_{aq0}}$	30.8%	38.8%	34.6%

[0355] 이 조성물은 물 중에 존재하는 NaCl의 3분의 1 이상 보다 약간이 등적 (iso-volume)에서 주위 온도에서 직접 접촉하여 추출할 수 있다. 게다가, 나트륨의 추출 용매 분자의 3분의 1 이상 보다 약간이 착화된 형태로 존재한다. 따라서, ASM의 존재 덕분에, 본 발명자들은 34.6%의 추출을 관찰하였으며, 여기서 이 ASM을 디클로로 메탄으로 대체하여 1.6%의 추출을 초과하지 않았다.

[0357] DB18C6에 대하여 전술한 것과 동일한 절차를 실시예 1에 기재된 다른 CEM에 적용하였다. 크로마토그래피 분석의 결과는 하기와 같다:

ASM : 3TFMPHOH	CEM : DB21C7 0.2M	[Na+] mmol/L	[Cl-] mmol/L	평균 mmol/L
처리될 물 0	NaCl 0.2M	183.77	196.29	190.03
처리된 물	NaCl 0.16M	166.4	155.7	161.1
23°C 에서 추출율	$\frac{([NaCl]_{aq0} - [NaCl]_{aq})}{[NaCl]_{aq0}}$	9.4%	20.7%	15.2%

ASM : 3TFMPHOH	CEM : B15C5 0.2M	[Na+] mmol/L	[Cl-] mmol/L	평균 mmol/L
처리될 물 0	NaCl 0.2M	188.77	193.33	191.05
처리된 물	NaCl 0.16M	156.4	169.1	162.7
23°C 에서 추출율	$\frac{([NaCl]_{aq0} - [NaCl]_{aq})}{[NaCl]_{aq0}}$	17.2%	12.5%	14.8%

ASM : 3TFMPHOH	CEM : C15C5 0.2M	[Na+] mmol/L	[Cl-] mmol/L	평균 mmol/L
처리될 물 0	NaCl 0.2M	183.77	196.29	190.03
처리된 물	NaCl 0.14M	145.2	136.0	140.6
23°C 에서 추출율	$\frac{([NaCl]_{aq0} - [NaCl]_{aq})}{[NaCl]_{aq0}}$	21.0%	30.7%	26.0%

[0358]

ASM : 3TFMPhOH	CEM : DC18C6 0.2M	[Na ⁺] mmol/L	[Cl ⁻] mmol/L	평균 mmol/L
처리될 물 0	NaCl 0.2M	192.45	182.55	187.50
처리된 물	NaCl 0.13M	136.4	127.2	131.8
23°C 에서 추출율	$\frac{([NaCl]_{aq0} - [NaCl]_{aq})}{[NaCl]_{aq0}}$	29.1%	30.3%	29.7%

ASM : 3TFMPhOH	CEM : DB24C8 0.2M	[Na ⁺] mmol/L	[Cl ⁻] mmol/L	평균 mmol/L
처리될 물 0	NaCl 0.2M	192.45	182.55	187.50
처리된 물	NaCl 0.12M	124.0	114.9	119.5
23°C 에서 추출율	$\frac{([NaCl]_{aq0} - [NaCl]_{aq})}{[NaCl]_{aq0}}$	35.5%	37.1%	36.3%

ASM : 3TFMPhOH	CEM : Calix[4]Est 0.2M	[Na ⁺] mmol/L	[Cl ⁻] mmol/L	평균 mmol/L
처리될 물 0	NaCl 0.2M	192.45	182.55	187.50
처리된 물	NaCl 0.045M	48.1	41.9	45.0
23°C 에서 추출율	$\frac{([NaCl]_{aq0} - [NaCl]_{aq})}{[NaCl]_{aq0}}$	75%	77%	76%

[0359]

[0360]

이러한 결과는 NaCl의 추출율이 CEM, 즉 추출 용매의 Na⁺ 양이온에 대한 친화성에 크게 의존한다는 것을 나타낸다.

[0361]

사실, 25°C의 메탄올 중의 나트륨에 대한 모든 이들 CEM 추출 용매의 공개된 착화 상수를 고려하면 첫번째 부분에서 선형 상관관계가 관찰되고, 이후 놀랍게도 물 중에서의 나트륨에 대한 CEM의 친화력은 Log K가 1을 초과하는 순간에 더욱 강하게 증가한다. 더욱이 이와 같은 경향은 KCl 또는 Na₂SO₄의 추출에서도 또한 얻어진다.

CEM	DB21C7	B15C5	C15C5	DC18C6	DB18C6	Calix4Est	DB24C8
25°C 에서 Log K (Na ⁺) MeOH	2.4	3.03	3.71-3.9	4.27	4.36-4.49	5.0-5.7	2.25
23°C 에서 추출율	15.2%	14.8%	26.0%	29.7%	34.6%	76%	36.3%

[0362]

[0363]

DB24C8만이 단지 이 규칙을 준수하지 않는다. 설명은 이 크라운 에테르가 매우 광범위하다는 사실로부터 올 수 있다. 실제로, 두 개의 Na⁺ 양이온의 흡수가 이미 이들 거대 고리 (macrocycles)에서 관찰되었다. 그러나, 이 DB24C8 화합물에 대한 2.25의 착화 상수는 여기서 단지 하나의 양이온만이 착화된 경우에 해당할 수 있다. DB24C8 (즉, 4.5)에 대해 공개된 것보다 2배 높은 착화 상수는 이후에 앞서 언급한 상관 관계를 회복할 수 있다. 따라서 동시에 CEM은 하기를 나타낸다:

[0364]

- 25°C에서 물 중의, 나트륨에 대한 1 이상의 착화 상수, 및

[0365]

- 25°C에서 메탄올 중의, 나트륨에 대한 4 이상의, 바람직하게는 4.75 초과와 착화 상수로, 이는 특히 높은 수준의 이온 추출 및 특히 NaCl, KCl 및 Na₂SO₄와 같은 염에 대한 이온 추출을 가능하게 한다.

[0366]

실시예 6: 메탄올성 페닐 유형의 플루오르화된 ASM (ASM 2 및 5) 또는 이들 화합물들의 혼합물 (ASM 4 및 7)과 CEM:Calix[4]Est를 포함하는 조성물

[0367]

실시예 6A: NaCl의 추출을 위한 조성물 ASM 2 / Calix[4]Est

[0368]

화합물 ASM 2는 Fluorochem (97 %의 순도)에서 구입하여 그대로 사용하였다.

[0369]

조성물 ASM 2/Calix[4]Est는 상기 실시예 5에서 기재된 것과 동일한 프로토콜에 따라 제조되었고, 테스트 및 분석되었다.

[0370] 조성물 ASM 2/Calix[4]Est에 대한 결과:

ASM : 3TFMBnOH	CEM : 0.2M Calix[4]Est	[Na+] mmol/L	[Cl-] mmol/L	평균 mmol/L
처리될 물 0	NaCl 0.2M	176.96	208.34	192.65
처리된 물	NaCl 0.08M	80.8	78.8	79.8
23°C 에서 추출율	$\frac{([NaCl]_{aq0} - [NaCl]_{aq})}{[NaCl]_{aq0}}$	54.3%	62.2%	58.6%

[0371]

[0372] 실시예 6B: NaCl의 추출을 위한 조성물 ASM 4 / Calix [4]Est

[0373] ASM 4는 ASM 2 및 ASM 3의 혼합물이다 (상온 및 압력 조건하에서 고체). 30.4mL의 ASM 4를 26.14 g의 ASM 3에 12.16 mL의 ASM 2를 첨가함으로써 제형화 하였다. ASM 2를 교반하고 용해시킨 후, 6.04 g의 Calix[4]Est를 첨가하였고 40°C로 약간 가열하여 신속하게 가용화하였다. 제형의 팽창은 칼릭스[4]에스테르의 가용화 및 물 중에서의 포화 후에 관찰되었다. 이들 조성물들을 실시예 5에 기재된 것과 동일한 절차에 따라 테스트하고 분석하였다.

[0374] 조성물 ASM 4/Calix[4]Est에 대한 결과:

ASM 4:3TFMBnOH + 35TFMBnOH	CEM :Calix[4]Est 0.2M	[Na+] mmol/L	[Cl-] mmol/L	평균 mmol/L
처리될 물 0	NaCl 0.2M	212.71	205.48	209.09
처리된 물	NaCl 0.04M	42.1	46.5	44.3
23°C 에서 추출율	$\frac{([NaCl]_{aq0} - [NaCl]_{aq})}{[NaCl]_{aq0}}$	80.2%	77.4%	78.8%

[0375]

[0376] 이 특정 실시예는 78.9%의 평균 추출 성능을 제공하기 위해 다시 재현되었고, 따라서 일관적이다.

[0377] 알코올 작용기의 메타 위치에서 두번째 트리플루오로메틸의 존재는 음이온의 더 우수한 용매화를 가능하게 함으로써 NaCl의 추출에 대한 매우 유리한 효과를 갖는다.

[0378] 도 1의 그래프는 다양한 염도의 염수 (NaCl) 및 주위 온도로부터 80°C까지의 범위의 다양한 온도에 대하여 ASM 4 및 Calix4Est 조성물 (0.4 M) 및 등적 부피의 물/(ASM 4/Calix[4]Est) 조성물로부터 수득한 추출율을 나타낸다.

[0379] 추출 성능은 NaCl 추출율이 최저 농도의 경우 90%에서 최고 농도의 경우 15%까지의 범위이며, 모두 등적 부피의 물/용매에서 20°C에 비해 60°C에서 약 1/3의 추출율이 감소하였다.

[0380] 이 ASM 4/Calix[4]Est 조성물의 경우, 전개된 엔탈피 상호 작용은 33 kJ/몰의 치환된 염의 정도인 것이 이 결과들을 통해 계산되었다. 따라서, 물의 리터 당 36g의 NaCl (표준 해수 농도)의 변위 (displacement)에 대하여 단지 21 kJ/kg의 탈염수의 기본 에너지가 필요하다. 물의 증발 잠열은 75°C에서 2319 kJ/kg이고, 본 발명에 따른 방법의 실시 동안 소비되는 에너지는 물의 증발에 필요한 것보다 100배 보다 적다.

[0381] 도 2의 그래프는 다양한 농도의 염수로의 추출인 경우, CEM (다이아몬드: 0.2M, 원형: 0.4M 및 삼각형 0.8M)의 농도의 함수로서 NaCl에 대한 CEM, Calix[4]Est의 로딩율을 나타낸다. 해수의 전형적인 염도 (0.6 M)에 근접한 염도에서 염수에 대한 추출/흡수 상의 말기에 최적 로딩율 (100%에 근접)을 얻기 위해서는, 농도가 Calix[4]Est의 0.2 M 내지 0.4 M인 것이 바람직하다.

[0382] 실시예 6C: Na₂SO₄의 추출을 위한 조성물 ASM 4 / Calix[4]Est:

[0383] Na₂SO₄의 추출은 또한 다양한 농도의 Calix[4]Est (삼각형: 0.2M, 다이아몬드: 0.4M 및 원형 0.8M)에 대해 이전에 기재된 조성물 ASM 4/Calix[4]Est으로 수행하였다. 도 3의 그래프는 상기 기재된 프로토콜에 따라 상이한

Na₂SO₄ 농도의 물에 대해 얻어진 이 염의 추출율을 나타낸다. CEM의 농도가 높을수록 Na₂SO₄의 향상된 추출을 가능하게 하는 것으로 보여진다.

[0384] 황산염은 가장 친수성인 음이온에 속하지만, 본 발명자들은 테스트된 모든 농도에 걸쳐 이들 염의 우수한 추출을 다시 관찰하였다.

[0385] **실시예 6D: NaCl의 추출을 위한 조성물 ASM 5/Calix[4]Est:**

[0386] ASM 5 화합물을 실시예 3에 기재된 방법에 따라 합성하였고 그것을 그대로 사용하였다.

[0387] 이 제형의 보다 높은 점도로 인해 회전 교반 (orbital stirring)을 900 rpm으로 사용한 것을 제외하고는 실시예 5에 기재된 것과 동일한 프로토콜에 따라 ASM 5/Calix[4]Est 조성물을 제조하였고, 테스트 및 분석하였다.

[0388] 조성물 ASM 5/Calix[4]Est에 대한 결과:

ASM 5: 3C4F9BnOH	CEM: Calix[4]Est 0.2M	[Na ⁺] mmol/L	[Cl ⁻] mmol/L	평균 mmol/L
처리될 물 0	NaCl 0.2M	189.17	191.24	190.20
처리된 물	NaCl 0.086M	86.65	86.44	86.55
23°C 에서 추출율	$\frac{([NaCl]_{aq0} - [NaCl]_{aq})}{[NaCl]_{aq0}}$	54.2%	54.8%	54.5%

[0389]

[0390] 물 중에서 훨씬 낮은 용해도를 갖는 생성물을 제외하고는 ASM 2과 비교하여, 약간 낮은 NaCl의 추출율을 수득하였다 (<0.077 vs. 32 mMole/L).

[0391] **실시예 6E: NaCl의 추출을 위한 조성물 ASM 7/Calix[4]Est**

[0392] ASM 7은 70% ASM 5 및 30% ASM 6 v/v의 혼합물이다. ASM 4와 동일한 과정으로 접촉될 화합물의 질량을 재계산한 후 수득하였다.

[0393] 이들 조성물을 실시예 5에 기재된 것과 동일한 절차에 따라 합성하였고, 제형화하였고, 테스트하고 분석하였다.

[0394] 조성물 ASM 7/Calix[4]Est에 대한 결과:

ASM 7: 3C4F9BnOH +35C3F7BnOH	MEC : Calix[4]Est 0.2M	[Na ⁺] mmol/L	[Cl ⁻] mmol/L	평균 mmol/L
처리될 물 0	NaCl 0.2M	212.7	205.5	209.1
처리된 물	NaCl 0.05M	54.2	50.2	52.2
23°C 에서 추출율	$\frac{([NaCl]_{aq0} - [NaCl]_{aq})}{[NaCl]_{aq0}}$	74.5%	75.6%	75%

[0395]

[0396] 훨씬 낮은 수용해도를 갖는 생성물을 제외하고는 ASM 4와 비교하여, 약간 낮은 정도의 NaCl의 추출을 수득하였다 (<0.07 vs 15 mMole/L).

[0397] **실시예 7 방법 및 장치**

[0398] 본 발명에 따른 방법을 구현할 수 있게 하는 본 발명에 따른 장치의 일 예를 도 4 및 도 5에 나타냈다. 이 실시예에는 액체 상 사이에서, 이온들의 고온 탈-추출/탈착의 시스템과 관련된 이온들의 냉온 추출/흡수에 대한 시스템에 관한 것이다. 도 5는 각 단계에서 그리고 장치의 각각의 흐름에 대한 액체들의 온도의 표시를 포함한다. 도 6은 처리될 물이 해수인 경우, 각각의 식별된 흐름 중의 각각의 이온성 종의 농도 뿐만 아니라 이들 흐름의 총 염도, 밀도, 온도 및 유량을 나타내는 표이다.

[0399] 반응기

[0400] 상기 장치는 유기 상 및 수성 상의 혼합 및 액체의 디캔테이션을 가능하게 하는 제1 반응기 (7) 및 제2 반응기

(9)를 포함한다. 이러한 혼합은 두 상 사이의 접촉을 가능하게 하여 따라서 이온 교환을 가능하게 한다. 접촉이 더 밀접할수록 이온 교환이 더 중요하다.

[0401] 이러한 반응기 (7) 및 (9)는 액체-액체 추출/흡수 중력 컬럼 (도 4에서 도시 된 바와 같고, 여기서 반응기 (7) 및 (9)는 유사한 구성인 것이 유리하다)을 포함 할 수 있다. 대안적으로, 반응기 (7) 및/또는 반응기 (9)는 혼합기-침강기 및/또는 원심 추출기/침강기로부터 선택될 수 있다.

[0402] 따라서, 이들 반응기 (7) 및 (9)는 교반 수단 (예를 들어, 하나 이상의 교반기)을 포함할 수 있어 혼합기가 축 (axial) 또는 반경류 (radial flow)에 의한 펌핑 작용 및 다소간의 전단력을 갖는 난류 작용을 더욱 보장할 수 있다.

[0403] 이들 교반 수단은 전단 및/또는 난류를 위한 프로펠러 또는 다른 회전 요소와 같은 이동 요소를 포함한다. 이들은 또한 원심분리 수단 및/또는 예를 들어, 원심분리 침강기를 포함하는 원심 분리기를 포함할 수 있다.

[0404] 대안적으로 또는 점증적으로, 이들은 반응기 내부에 구조화되거나 또는 구조화되지 않은 패킹이 존재하는 것과 같은 정적 전단 수단 (static shear means)을 포함할 수 있으며, 액체의 진행을 반대로 하는 정지로서 작용하여, 반응기 내에 존재하는 액체의 난류 및/또는 전단을 일으킬 수 있다.

[0405] 방법: 물 처리

[0406] 도 4 및 도 5에 도시된 예에서, 흡수 컬럼 (7)은 따라서 처리될 물 및 생성 된 염수보다 높은 밀도를 갖도록 선택되는 본 발명에 따른 소수성 유기 액체 상의 혼합을 허용한다.

[0407] 따라서, 반응기가 컬럼인 경우, 두 개의 액체 상은 유리하게는 컬럼 (7)의 수직 대향부 (vertically opposite parts)로 도입되고, 따라서 이들은 간단한 중력 효과에 의해 서로 반대 방향으로 순환한다. 보다 고밀도인 상을 도입할 수 있게 하는 개구 (opening)는 컬럼 (7)의 상부에 위치하지만 컬럼 (7)의 상단부에 의해 구성된 침강 영역 아래에 배치되는 것이 유리하다. 유사하게, 밀도가 낮은 상을 도입할 수 있게 하는 개구는 컬럼 (7)의 하부에 위치하지만 컬럼 (7)의 하단을 구성하는 침강 영역 위에 위치하는 것이 유리하다.

[0408] 상기에서 기재한 바와 같은 교반 수단은 유리하게는 2개의 액체 상의 밀접한 혼합을 가능하게 하기 위해 반응기 (7) 내에 포함된다.

[0409] 처리될 염수 (1)는 유리하게는 해수이며, 예를 들어 펌프에 의해 컬럼 (7)으로 도입되는데, 여기서 물에 용해된 이온들이 전체적으로 또는 부분적으로 유기상으로 전달되는데, 즉, 이 특정 경우에, calix[4]Est는 ASM 6 중의 0.3M의 수준으로 용해된다. 물과 혼합될 수 없는 유기 상은 따라서 전달될 이온의 적어도 일부에 대하여 높은 친화성을 갖는 이온 용매화 분자들을 함유한다. 이 특정 실시예에서, 여기서 컬럼의 상부에서 도입된 이온으로 하전되지 않은 유기 상 (10)이 처리될 물 (1)보다 밀도가 높고, 하전되지 않은 유기상 (10)은 컬럼을 따라 아래로 흐르고, 처리될 염수 (1)로부터 추출된 하전된 이온을 얻고 컬럼 (7)의 하단에 도달하는데, 여기서 이것은 합체 (coalescence) 후에 디캔테이션에 의해 축적된다. 역으로, 컬럼 (7)의 하부로 주입된 처리될 물 (1)은 차동 밀도 (아르키메데스의 원리)에 의해 위로 흐르는 동시에 서서히 이의 이온들을 하강하는 유기상으로 이송시켜 처리된 물 (2) 또는 탈염수로서 컬럼 (7)의 상단부에 도달한다. 이 처리 된 물은 전체적으로 또는 부분적으로 탈염 및/또는 탈이온화되는데, 다시 말하면, 이것은 이들 염을 구성하는 염들 및/또는 이온들의 전부 또는 적어도 일부를 잃고, 이것은 반응기 (7) 내로 통과하기 전에 용해된다. 예를 들어, 이러한 물은 탈 염소화 (dechlorinated) 또는 탈탄소화 (decarbonated) 된다.

[0410] 방법: 유기 상 가열

[0411] 이온들이 하전된 유기 상 (11)은, 이후에 반응기 (7)에서 이전 단계에서 처리된 물 (1)로부터 추출된 이온들을 방출하도록 하전된 유기 상 (11)을 허용하기 위해 충분한 온도 (도 5 참조)로 가열되도록 제1 열 교환기 (14)로 펌핑된다. 하전되고 가열된 유기 상 (12)은 이후에 제2 반응기 (9)의 상부로 도입되어 열처리된 물 (4)과 접촉하게 된다.

[0412] 제2 반응기

[0413] 반응기가 컬럼인 경우 이전에 기재된 바와 같이, 이 예에서와 같이, 2 개의 액체 상은 유리하게는 컬럼 (9)의 수직 대향부로 도입되어 간단한 중력 효과에 의해 서로 반대 방향으로 순환한다. 보다 고밀도인 상을 도입할 수 있게 하는 개구는 컬럼 (9)의 상부에 위치하지만 이 컬럼 (9)의 상단부에 의해 구성된 침강 영역 아래에 배치되는 것이 유리하다. 유사하게, 밀도가 낮은 상을 도입할 수 있게 하는 개구는 컬럼 (9)의 하부에 위치하지만

이 컬럼 (9)의 하단을 구성하는 침강 영역 위에 위치하는 것이 유리하다.

[0414] 상기에서 기재한 바와 같은 교반 수단은 유리하게는 2개의 액체 상의 밀접한 혼합을 가능하게 하기 위해 반응기 (9) 내에 포함된다.

[0415] 방법: 유기 상 재생

[0416] 열처리된 물 (4)은 유리하게는 반응기 (7) 내에서의 처리 종료 시에 수득되는 처리된 물 (2)로부터 나오며, 일부는 파이프 (3)에 의해 제2 열교환기(8)로 보내지는데, 그 내부에서 가열될 수 있다. 처리된 물 (15)의 다른 부분이 사용될 수 있다.

[0417] 이 고온 처리된 액체 수 (4)는 따라서 컬럼 (9)의 하부로 주입되고, 하전된 고온의 유기 액체 상 (12)과 혼합된다. 이 고온의 액체 수 (4)는 차동 밀도 (아르키메데스의 원리)에 의해 상승하는 동시에 하강하는 유기 상의 온도로 인해 서서히하전되고 이온-하전 수 (5)로서 컬럼 (9)의 상단부에 도달한다. 이 이온-하전 수 (5)는 바람직하게는 처리될 물 (1)에 존재하는 것보다 높은 이온 농도를 가지며, 이후에 염수 (brine) (또는 농축물)로 지칭된다. 이 염수 또는 농축물 (5)은 침강 후 진공처리시키고 (evacuated) 염수 (6)로서 냉각되도록 열 교환기 (8)로 보내진다. 컬럼 (9)의 상부에 도달한 하전된 유기 상 (12)은 고온 재생 수 (4) 보다 밀도가 높고, 하전된 고온 유기 상 (12)은 컬럼을 따라 아래로 흐르고 이의 추출된 이온들은 고온 액체 처리 수 (4)로 서서히 이동하여 컬럼 (9)의 하단에 도달하고, 여기서 이들은 합체 후에 침강에 의해 축적된다. 컬럼 (9)에서 추출된 염 (또는 이온)을 고온 재생 수 (4)로 이송시킨 이 재생된 유기 상 (13)은 이후에 열 교환기 (14)를 통과하여 냉각되어 제1 반응기 (7)의 상부로 다시 보내는데 (예를 들어, 펌프에 의해) 그안으로 도입되어 따라서 비하전된 유기 상 (10)으로서 재순환된다.

[0418] 유기 상 및 작동 온도

[0419] 본 발명에 따른 방법 및 장치에서, 제1 및 제2 반응기인 (7) 및 (9)의 매질의 온도를 제어하는 것은 이의 최적화된 작동을 보장하는 중요한 요인이다. 또한, 온도 제어 수단은 유리하게는 본 발명에 따른 장치에 포함되어 후자의 온도를 제어하고 가능하면 변경하도록 한다. 이들은 온도 측정 수단 (예컨대 온도계) 및/또는 가열 수단 (예를 들면, 열원) 또는 냉각 수단 (예를 들면, 냉각기)이 포함될 수 있다.

[0420] 도 4에 기재된 특정 실시예에서, 이러한 수단들은 유리하게는 하기와 같이 배치되거나 또는 그 일부를 형성할 수 있다:

[0421] 1 - 처리될 물 (1)을 제1 반응기 (7)로 공급하는 파이프,

[0422] 2 - 교환기 (14)로부터 제2 반응기(9)로 고온 이온-하전된 유기 상 (12)을 공급하는 파이프,

[0423] 3 - 열 교환기 (8)로부터 제2 반응기 (9)로 고온 재생 수 (4)를 공급하는 파이프, 및/또는

[0424] 4 - 열 교환기 (14)로부터 제1 반응기 (7)로 재생된 유기 상 (10)을 공급하는 파이프.

[0425] 상기 언급된 두번째 또는 세번째 경우에서, 제어 수단은 유리하게는 가열 수단을 포함한다. 상기 언급된 네번째 경우에서, 제어 수단은 유리하게는 냉각 수단을 포함할 수 있다.

[0426] 따라서, 본 발명에 따른 방법은 비-수혼화성 (non water miscible) 유기 상의 추출/이온 흡수에 대한 본질적인 특성으로 인해 처리될 물보다 염 (이온)으로 더욱 농축된 염수를 얻을 수 있게 하는데, 이것은 고려된 작동 온도에 따른다.

[0427] **실시예 8**

[0428] 실시예 7에 기재된 장치 및 공정의 변형이 도 7에 도시되어 있다. 이 변형에서, 비-수혼화성 유기 상은 처리될 물 및 생성된 염수 보다 밀도가 낮다. 도 7은 도 4에서 사용된 것과 동일한 번호를 나타낸다. 이 변형에서, 상기 컬럼은 역류 ("하향 (head down)")로 작동한다. 열 교환기의 왼쪽에는 콜드 섹션 (cold section)이 있고 열 교환기 (8) 및 (14)의 오른쪽에는 핫 섹션 (hot section)이 있다. 따라서, 이 장치의 구성 요소들은 도 4 및 실시예 7을 참조하여 기재된 바와 같다.

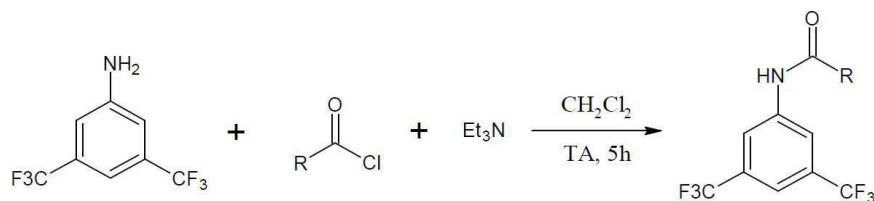
[0429] **실시예 9**

[0430] 본 발명에 따른 장치의 또 다른 변형이 도 8에 부분적으로 도시되어 있다. 이 장치에서, 컬럼 (7) 및 (9) 각각은 프로펠러를 갖는 로터 (rotor)/스테이터 (stator) 믹서 (20)와 침강 탱크 (30)의 조합에 의해 대체된다. 이들 각각의 조합은 일련의 흡수 또는 재생 단계들을 수행하도록 직렬로 연결될 수 있는, 추출/탈-추출 유닛을 형

성한다. 해수를 탈염시키고 99% 이상의 나트륨이 추출될 수 있는 물을 수득하는데 필요한 단계의 개수는 일반적으로 적어도 3단계, 바람직하게는 4단계 또는 5단계이다.

[0431] 실시예 10: 화합물 ASMC7, ASMC9, ASMC11 및 ASMC13의 합성

[0432] 합성 다이어그램



[0433]

[0434] R = n-C₇H₁₅ (ASMC7), n-C₉H₁₉ (ASMC9), n-C₁₁H₂₃ (ASMC11), n-C₁₃H₂₇ (ASMC13).

[0435] 프로토콜

[0436] 3,5-비스(트리플루오로메틸)아닐린 (8.79 mL, 56.29 mmol, 1.0 eq.)의 용액에, 디클로로메탄 (40 mL) 및 트리 에틸아민 (8.63 mL, 61.92 mmol, 1.1 eq.)을 교반 하에 첨가하였고, 산 염화물 (56.29 mmol, 1.0 eq.)을 적가 하였다. 온도는 첨가 동안에 조절하였고 38℃ (디클로로메탄의 끓는점)를 초과해서는 안된다. 반응 혼합물을 실 온에서 5 h 동안 교반하였다. 1M HCl (50 mL)의 용액을 첨가하였고, 이후 유기 상을 세척하였다. 1M HCl 용액 (50 mL) 및 포화 NaCl 용액 (50 mL)으로 연속적인 세척을 수행하였다. 유기 상을 Na₂SO₄상 에서 건조시키고, 여 과하였고, 이후 용매를 감압하에 증발시켰다. 그 후, 고체 잔류물을 석유 에테르 (저온 또는 실온)에 용해시키고, 세척하였고, 여과한 후 진공하에서 건조시켜 원하는 아미드를 수득하였다. 사용된 석유 에테르는 VWR 제조 의 CAS 번호 64742-49-0를 갖는 n-펜탄, 2-메틸 펜탄으로 주로 구성된 탄화수소의 혼합물이며, 여기서 이것은 오일 에테르 (Oil ether) 40-60℃ GPR RECTAPUR라는 이름으로 판매된다. 수득된 화합물은 하기의 특성을 갖는다:

R	성분	몰중량 (g/mole)	석유 에테르 T℃	수율	외관	녹는점
n-C ₇ H ₁₅	ASMC7	355.3	냉온 (-20℃)	91%	백색 고체	43-44℃
n-C ₉ H ₁₉	ASMC9	383.3	주위 온도	92%	백색 고체	79-81℃
n-C ₁₁ H ₂₃	ASMC11	411.4	주위 온도	92%	백색 고체	60-61℃
n-C ₁₃ H ₂₇	ASMC13	439.5	주위 온도	90%	백색 고체	53-54℃

[0437]

[0438] 상기 화합물들 ASMC7, ASMC9, ASMC11 및 ASMC13은 각각의 IUPAC 명: N-[3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐]옥탄 아미드, N-[3,5-비스(트리플루오로메틸) 페닐]데칸아미드, N-[3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐]도데칸아미드, N-[3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐]테트라데칸아미드를 갖고, NMR 분광법에 의해 추가로 확인하였다. 도 9는 ASMC11 화합물의 NMR 스펙트럼 (CDCl₃, 300 MHz)을 나타내고, 그 피크는 하기와 같다: 1 H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ (ppm) = 0.87 (t, 3J = 7.0 Hz, 3H), 1.20-1.35 (m, 20H), 1.73 (quint., 3J = 7.0 Hz, 2H), 2.40 (t, 3J = 7.0 Hz, 2H), 7.58 (s, 1H), 7.77 (bs, 1H), 8.04 (s, 2H).

[0439] 실시예 11: 유동화제(클로로포름 CHCl₃)의 존재하에 아미드계의 ASM 및 Calix[4]Est CEM을 포함하는 제제에 의 한 수용액으로부터의 염화나트륨의 추출 및 다른 ASM 및 화합물들과의 비교

[0440] 사용된 아미드계의 ASM은 화합물 ASMC7, ASMC9, ASMC11, 및 ASMC13이며, 이의 합성은 실시예 10에 기재되어 있 다. 비교예로서, ASM3 및 3,5-디(트리플루오로메틸)아닐린 (CAS 번호 328-74-5) 또한 추출용 조성물의 제조에서 사용되었다.

[0441] 상기 추출 조성물은 클로로포름 CHCl₃ 중에 상당한 양의 4-tert-부틸 칼릭스[4]아렌 테트라에틸 에스테르 (CAS 번호 97600-39-0) 및 ASM를 가용화함으로써 수득되었고, 각각 Calix[4]Est에 대하여 0.3 mol/L이고 ASM에 대하 여 0.3 mol/L의 CEM 및 ASM의 가용화 후 최종 농도를 수득하였다. 이들 밀봉된 제형은 2배의 증류수를 증가의

부피로 첨가한 후 2시간 동안 500 rpm에서 오비탈식으로 교반하여 전체 제형의 수 포화 (water saturation) 및 대조군의 pH 산출 (pH=7)을 가능하게 하였다. 이어서, 추출 조성물을 침강하도록 정치시킨다. 테스트된 모든 조성물은 안정적이고 신속하게 디캔트 (decanted)되었다 (최대로 수 분).

[0442] 0.4 mol/L NaCl 수용액은 두 배의 증류수로부터 제조되었다.

[0443] 그 후, 유기 추출 조성물을 약간 가열하여 맑은 용액을 수득할 때까지 수 초 (10 내지 30초)동안 핫 에어 건 (hot air gun) (약 50 내지 60°C의 온도)에 의해 화합물의 가용화를 촉진하였다.

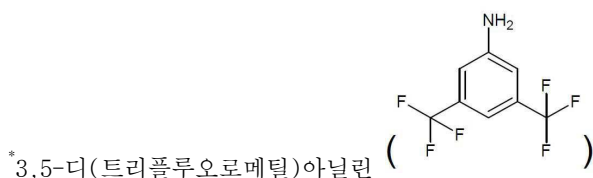
[0444] 3 mL의 유기 추출 조성물을 이후에 침강된 2-상 혼합물의 하부 상으로부터 제거하였고, 0.4 M NaCl에서 3 mL의 염수를 함유한 바이알로 옮긴 다음, 플라스크를 밀봉하고 실온 (RT) 즉, 20 내지 25°C 사이에서 2시간 동안, 오비탈식으로 교반하였다 (분당 500 회전). 60°C에서 추출하는 경우, 2시간 동안 자기 교반 (magnetic stirring) (분당 500 회전)을 가열 플레이트의 금형에서 간접 가열로 수행하였다. 교반의 말기에, 두 액체 상 사이의 NaCl 분포에서 틀림없이 평형을 달성하도록 이들 교반 동안에 1-2mm 정도의 액적들이 존재함을 확인하였다. 유기 상 및 수성 상의 외관은 투명하고 무색이거나 또는 약간 탁하다.

[0445] 2시간 동안 교반한 후, 교반을 멈추고 적어도 2개의 상이 완전하게 분리될 때까지 테스트 온도에서 10분 이내에 침강하도록 용액을 방치하였다. 그 후 상부 수성 상을 제거한 후, 적합한 양이온 분석 컬럼 및 적합한 음이온 분석 컬럼을 포함하는 메트콤 이온 크로마토그래피로 이의 염도 분석을 위해 교반하고 희석하였다. 유사하게, 0.4M에서의 NaCl의 초기 수용액을 또한 이 이온 크로마토그래피로 분석하여 나트륨 및 염화물의 상대 물 농도를 결정하였다. 모든 추출 및 분석을 중복해서 하였다. 하기의 표는 ASM 및 CEM의 등 몰량 분포에 대한 관찰된 결과를 나타낸다:

테스트된 ASM	Mol/L 중의 CEM의 농도	Mol/L 중의 ASM의 농도	물로 포화된 후의 외관	추출 T (°C)	처리될 물로부터 추출된 Na+ 몰%	처리될 물로부터 추출된 Cl- 몰%
ASMC13	0.300	0.300	약간 탁함	RT	22.7%	26.2%
ASMC13	0.300	0.300	약간 탁함	RT	23.8%	27.4%
ASMC13	0.300	0.300	약간 탁함	60°C	5.9%	6.9%
ASMC13	0.300	0.300	약간 탁함	60°C	9.0%	9.4%
ASMC11	0.300	0.300	약간 탁함, 일부 결정들	RT	22.4%	24.5%
ASMC11	0.300	0.300	약간 탁함, 일부 결정들	RT	23.1%	25.3%
ASMC11	0.300	0.300	약간 탁함, 일부 결정들	60°C	3.4%	4.9%
ASMC11	0.300	0.300	약간 탁함, 일부 결정들	60°C	7.1%	7.7%
ASMC9	0.300	0.300	약간 탁함	RT	25.2%	27.1%
ASMC9	0.300	0.300	약간 탁함	RT	21.7%	23.8%
ASMC9	0.300	0.300	약간 탁함	60°C	5.4%	6.9%

[0446]

테스트된 ASM	Mol/L 중의 CEM 의 농도	Mol/L 중의 ASM 의 농도	물로 포화된 후의 외관	추출 T (°C)	처리될 물로부터 추출된 Na ⁺ 몰%	처리될 물로부터 추출된 Cl ⁻ 몰%
ASMC9	0.300	0.300	약간 탁함	60°C	5.7%	8.0%
ASMC7	0.304	0.304	투명함	RT	23.6%	26.3%
ASMC7	0.304	0.304	투명함	RT	22.8%	25.9%
ASMC7	0.304	0.304	투명함	60°C	5.5%	7.6%
ASMC7	0.304	0.304	투명함	60°C	5.4%	7.3%
ASM3	0.300	0.300	투명함	RT	6.8%	8.2%
ASM3	0.300	0.300	투명함	RT	7.6%	8.8%
ASM3	0.300	0.300	투명함	60°C	탐지되지 않음	탐지되지 않음
ASM3	0.300	0.300	투명함	60°C	탐지되지 않음	탐지되지 않음
아닐린 F*	0.300	0.295	투명함	RT	2.0%	4.3%
아닐린 F*	0.300	0.295	투명함	RT	1.8%	2.9%
아닐린 F*	0.300	0.295	투명함	60°C	탐지되지 않음	탐지되지 않음
아닐린 F*	0.300	0.295	투명함	60°C	탐지되지 않음	탐지되지 않음



따라서 염화 나트륨의 물 추출에 대한 평균 결과는 하기의 표에 요약되었다:

염, T ASM	NaCl - 20°C	NaCl - 60°C	Δ
	% 추출 (ext)	% 추출	% 추출
ASMC7	24.6%	6.3%	18.4%
ASMC9	24.4%	6.5%	17.9%
ASMC11	23.8%	5.8%	18.0%
ASMC13	25.0%	7.8%	17.2%
ASM3	7.9%	0.0%	7.9%
아닐린 F*	2.7%	0.0%	2.7%

[0450]

[0451] 따라서, 한편으로는 본 발명에 따른 아미드계 (ASMC7-13)의 음이온성 용매화제는 알코올계 (ASM3)의 음이온성 용매화제보다 더 활성이 있는 것으로 보인다. 특히, 그들은 주위 온도에서 효율적으로 포획하게 하고, 더 높지만 충분히 낮은 온도 (특히 150°C 이하)에서 이온성 중을 충분히 방출하게 한다. 또한, 아민 버전인 아닐린F^{*} (AnilineF^{*})는 동일한 농도를 갖는 알코올보다 심지어 덜 활성이 있는 것으로 보여진다. 그러나, 이들 화합물은 2 mol/L 이상의 ASM 농도를 단지 증가시킴으로써 본 발명에 따른 추출 조성물에 사용될 수 있다 (실시예 6 참조).

[0452] 아미드 작용기의 알킬 사슬이 C₇H₁₅에서 C₁₃H₂₇로 확장되는 경우, 이러한 아미드의 과다활성 (overactivity)이 또한 유지되고, 이것은 이러한 음이온성 용매화제 계열의 우수한 수불용성 (water non solubility)을 보장할 수 있도록 만든다.

[0453] 실시예 12: 유동화제 (CHCl₃)의 존재 하에 4종의 상이한 농도에서의 아미드계로부터의 ASMC7 및 일정 농도에서의 CEM Calix[4]Est를 포함하는 제제에 의한 수용액으로부터 염화 나트륨의 추출 및 관련 추출 성능의 비교.

[0454] 4종의 추출 조성물들은 클로로포름 CHCl₃ 중에 일정한 상당량의 4-tert-부틸칼릭스[4]아렌 테트라에틸에스테르

(CAS 번호 97600-39-0) 및 ASMC7의 4종의 증가량을 가용화함으로써 수득되었고, 각각은 Calix[4]Est에 대하여 0.34 내지 0.36 mol/L 이고 ASMC7에 대하여 0.36 mol/L, 0.71 mol/L, 1.09 mol/L 및 1.49 mol/L의 CEM 및 ASM의 가용화 후 4종의 최종 농도를 수득하였다. 이들 4종의 밀봉된 제형들은 2배의 증류수를 등가의 부피로 첨가한 후 2시간 동안 500 rpm에서 오비탈식으로 교반하여 전체 제형의 수 포화 및 대조군의 pH 산출 (pH=7)을 허용하였다. 이어서, 추출 조성물을 침강하도록 정지시킨다. 테스트된 모든 조성물은 안정적이고 신속하게 디캔트되었다 (최대로 수 분).

[0455] 0.3 mol/L NaCl 수용액은 두 배의 증류수로부터 제조되었다.

[0456] 3 mL의 각각의 유기 추출 조성물을 이후에 침강된 2-상 혼합물의 하부 상으로부터 제거하였고, 0.3M NaCl에서 3 mL의 염수를 각각 함유한 4개의 바이알로 옮긴 다음, 플라스크들을 밀봉하였고 실온 (RT) 즉, 20 내지 25°C 사이에서 2시간 동안, 오비탈식으로 교반하였다 (분당 500 회전). 60°C에서 추출하는 경우, 2시간 동안 자기 교반 (분당 500 회전)을 가열 플레이트의 금형에서 간접 가열로 수행하였다. 교반의 말기에, 두 액체 상 사이의 NaCl 분포에서 틀림없이 평형을 달성하도록 이들 교반 동안에 1-2mm 정도의 액적들이 존재함을 확인하였다. 유기 상 및 수성 상의 외관은 테스트된 이들 4가지 제제에 대하여 투명하고 무색이다.

[0457] 2시간 동안 교반한 후, 교반을 멈추고 적어도 2개의 상이 완전하게 분리될 때까지 테스트 온도에서 10분 이내에 침강하도록 용액을 방치하였다. 그 후, 4개의상부 수성 상을 개별적으로 취하였고, 적합한 양이온 분석 컬럼 및 적합한 음이온 분석 컬럼을 포함하는 메트룸 이온 크로마토그래피로 이의 염도 분석을 위해 교반하고 희석하였다. 유사하게, 0.3M NaCl의 초기 수용액을 또한 이 이온 크로마토그래피로 분석하여 나트륨 및 염화물의 상대물 농도를 결정하였다. 모든 추출 및 분석을 중복해서 하였다. 하기의 표는 ASM와 CEM 사이의 4개의 물 분포에 대한 관찰된 결과를 나타낸다:

Mol/L 중의 CEM의 농도	Mol/L 중의 ASMC7의 농도	농도 비 [ASMC7]/ [ASM]	수 포화 후 외관	추출 T (°C)	처리될 물로부터 추출된 Na+ 몰%	처리될 물로부터 추출된 Cl- 몰%
0.345	0.358	1.04	투명함	RT	27.9%	27.9%
0.345	0.358	1.04	투명함	RT	21.7%	27.2%
0.345	0.358	1.04	투명함	60°C	9.9%	13.0%
0.345	0.358	1.04	투명함	60°C	13.1%	14.1%
0.341	0.708	2.08	투명함	RT	44.2%	44.4%
0.341	0.708	2.08	투명함	RT	45.1%	44.4%
0.341	0.708	2.08	투명함	60°C	28.1%	26.6%
0.341	0.708	2.08	투명함	60°C	28.2%	27.4%
0.349	1.088	3.12	투명함	RT	60.0%	51.2%
0.349	1.088	3.12	투명함	RT	59.8%	52.9%
0.349	1.088	3.12	투명함	60°C	37.7%	31.0%
0.349	1.088	3.12	투명함	60°C	39.5%	30.4%
0.358	1.488	4.16	투명함	RT	71.2%	64.6%
0.358	1.488	4.16	투명함	RT	65.0%	65.6%
0.358	1.488	4.16	투명함	60°C	48.4%	45.6%
0.358	1.488	4.16	투명함	60°C	46.9%	39.9%

[0458]

[0459] 따라서, 염화나트륨의 추출에 대한 평균 결과는 하기의 표에 요약되었다:

염, T [ASMC7]/[CEM]	NaCl - 20°C	NaCl - 60°C	Δ
	% 추출	% 추출	% 추출
1.04	26.2%	12.5%	13.6%
2.08	44.5%	27.6%	16.9%
3.12	55.9%	34.5%	21.3%
4.16	66.6%	45.1%	21.4%

[0460]

[0461] 염화 음이온 ASM의 다중-용매화 (poly-solvation)의 중요성을 나타내고 우수한 NaCl 추출을 가능하게 하는, 주위 온도 또는 60°C에서 ASMC7의 상대 농도의 증가에 따른 NaCl 추출율의 규칙적이고 거의 선형적인 상승을 나타내었다. 모든 CEM이 0.3M NaCl 초기 염도에 사용되는 것은 아니며, 더 높은 염도에 대한 추가 추출을 위한 공

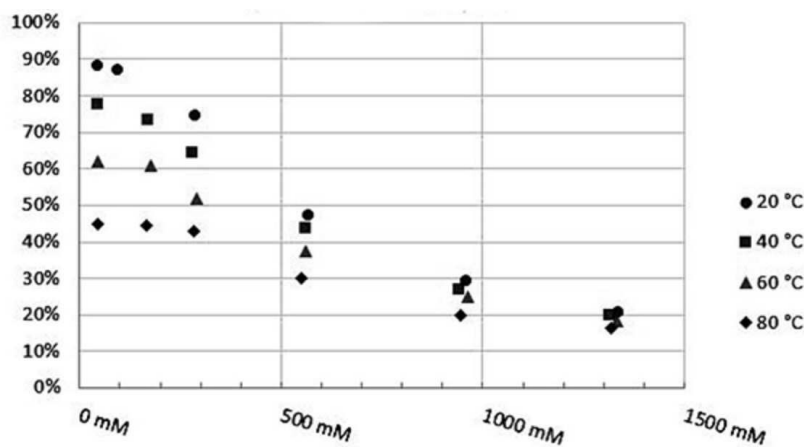
간을 남겨두는 것에 또한 유의해야만 한다.

[0462] 본 발명은 제시된 실시 형태들에 제한되지 않으며 다른 실시 형태들은 당업자에게 명백할 것이다. 특히, 본 방법을 사용하여 다량의 천연 또는 공업용 염수원에서 물을 개선 (upgrade)하는 것이 가능하다. 재생 온도를 증가시켜 염의 재농축을 허용하거나, 또는 예를 들어, 특정 경제적 가치를 가지거나 스케일 형성을 촉진시키는 특정 염들을 선택적으로 추출하기 위해 본 방법을 또한 사용할 수 있다. 또한, 특정한 개선점을 갖는 본 방법은 염수 배출과 관련된 환경적인 영향을 자연 환경으로 제한하기 위한, 공정 수 (process water)의 제조를 위해 생산된 물 또는 공업용수를 처리할 수 있다.

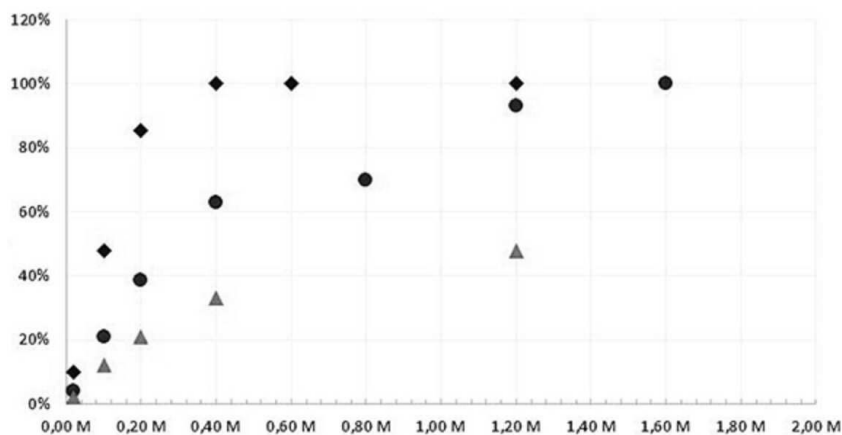
[0463] 본 발명은 양이온 및 음이온; 이와 관련된 반대-이온(counter-ions)의 보다 큰 패널 (panel)의 추출을 가능하게 하도록 수개의 ECM들이 ASM, ASM의 혼합물 또는 ASM 및 유동화제 또는 ASM 및 유동화제의 혼합물에 용해될 수 있는 실시 형태들을 또한 포함할 수 있다.

도면

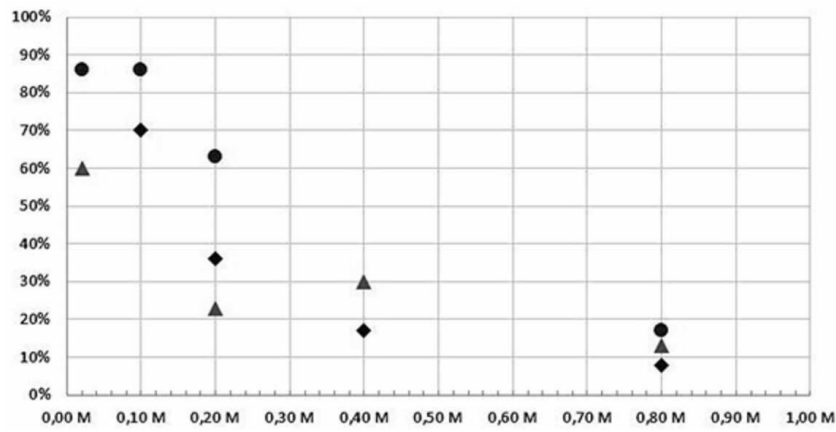
도면1



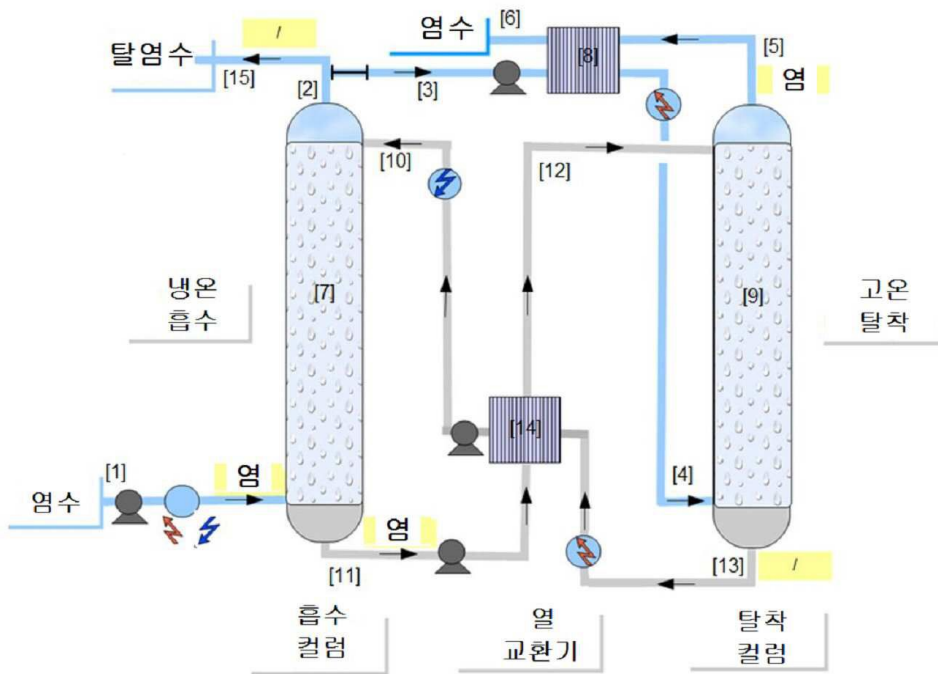
도면2



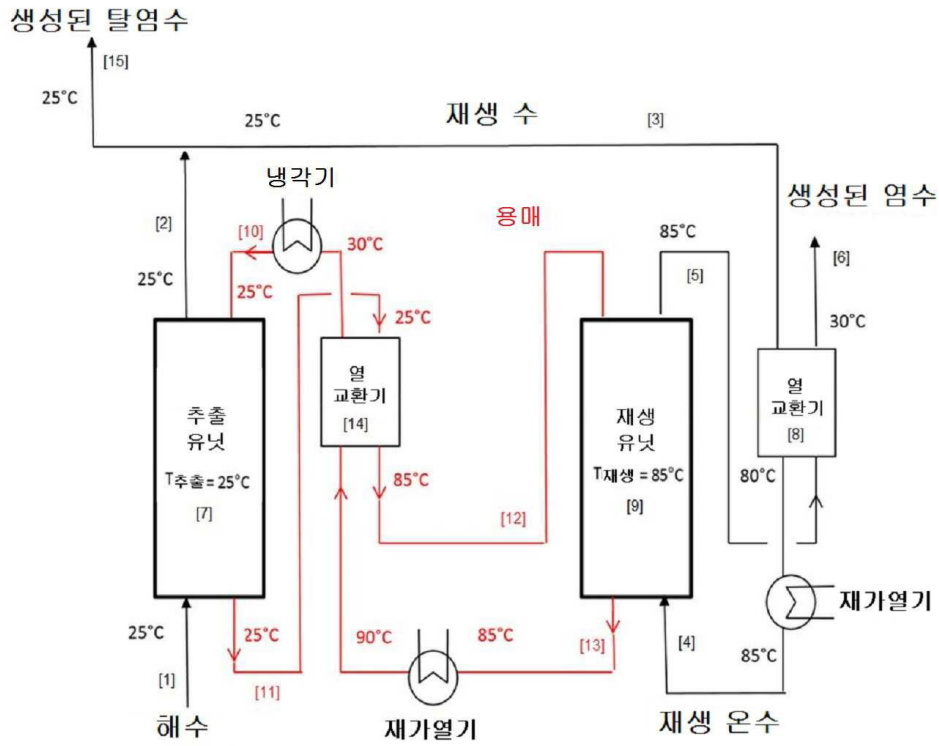
도면3



도면4



도면5



도면6

수 전 환 비율 45%

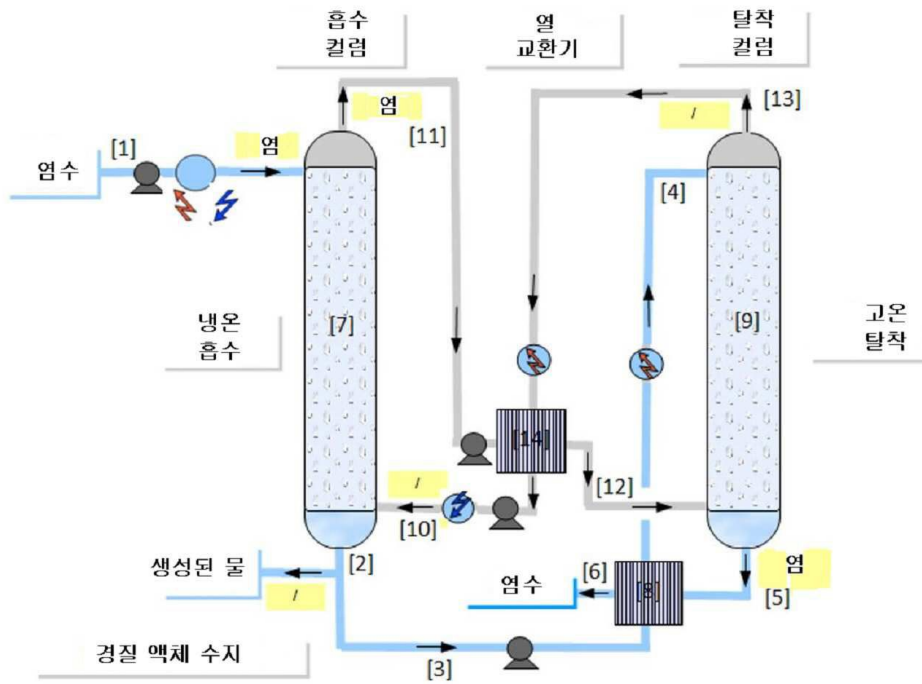
물의 흐름

물의 흐름 n°:	1	2	3	4	5	6	15
이온성 화합물	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
Na(+)	10541	341	341	341	18887	18887	341
Mg(2+)	1255	1255	1255	1255	1255	1255	1255
Ca(2+)	403	403	403	403	403	403	403
K(+)	390	238	238	238	514	514	238
Cl(-)	18944	5113	5113	5113	30261	30261	5113
SO4(2-)	2652	3	3	3	4819	4819	3
CO3(2-)	16	0	0	0	29	29	0
HCO3(-)	104	0	0	0	190	190	0
TDS	34,31 g/l	7,35 g/l	7,35 g/l	7,35 g/l	56,36 g/l	56,36 g/l	7,35 g/l
밀도	1023 kg/m3	1002 kg/m3	1002 kg/m3	974 kg/m3	1010 kg/m3	1037 kg/m3	1002 kg/m3
온도	25 °C	25 °C	25 °C	85 °C	85 °C	30 °C	25 °C
유량	10,00 m3/h	10,00 m3/h	5,50 m3/h	5,50 m3/h	5,50 m3/h	5,50 m3/h	4,50 m3/h

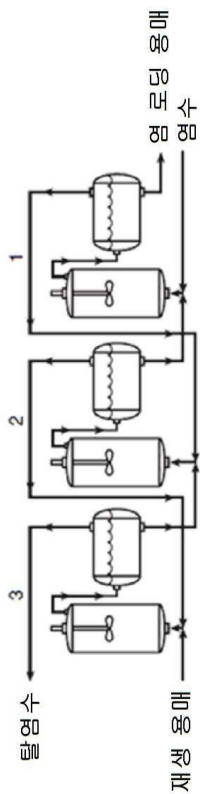
액체 수지의 흐름

유기성 흐름 n°:	10	11	12	13
이온성 화합물	mg/L	g/L	g/L	g/L
Na(+)	1074	8920	8920	1074
Mg(2+)	0	0	0	0
Ca(2+)	0	0	0	0
K(+)	4	121	121	4
Cl(-)	1652	12292	12292	1652
SO4(2-)	10	2047	2047	10
CO3(2-)	0	12	12	0
HCO3(-)	0	80	80	0
TDS	2,74 g/l	23,47 g/l	23,47 g/l	2,74 g/l
밀도	1332 kg/m3	1348 kg/m3	1280 kg/m3	1265 kg/m3
온도	25 °C	25 °C	85 °C	85 °C
유량	13,00 m3/h	13,00 m3/h	13,00 m3/h	13,00 m3/h

도면7



도면8



도면9

