

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2013-0121573 (43) 공개일자 2013년11월06일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C07C 209/44 (2006.01) C07C 211/63 (2006.01) C07C 271/00 (2006.01)	(71) 출원인 서강대학교산학협력단 서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)	
(21) 출원번호 10-2012-0044892	(72) 발명자 허남희 서울특별시 서초구 방배동 802-10 방배택슬 302호	
(22) 출원일자 2012년04월27일 심사청구일자 2012년04월27일	이병노 경기도 용인시 기흥구 보라동 현대 A 1차 301동 1604호	
	(74) 대리인 특허법인엠에이피에스	

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 바이уре아 제조 공정

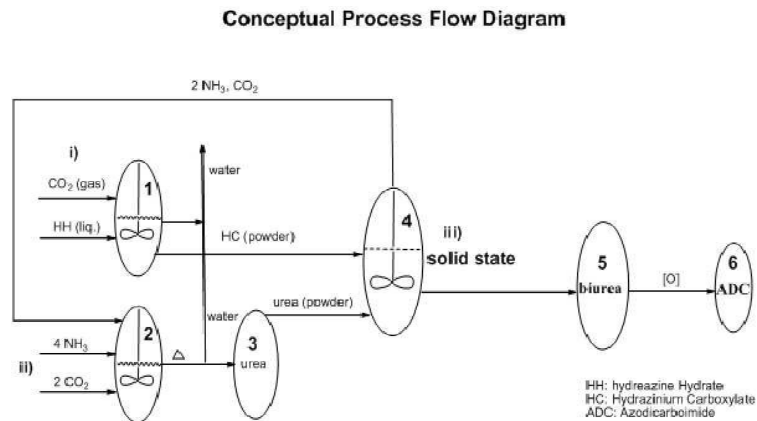
(57) 요약

본 발명은 고체 히드라진과 유레아를 반응시켜 바이уре아를 제조하는 방법에 관한 것이다.

본 발명에 따른 바이уре아 합성법은 용매 없이 고체 히드라진과 유레아를 고체 상태에서 갈음을 통해서 반응시키는 것을 특징으로 한다.

본 발명의 바이уре아 합성을 통해 형성되는 부산물인 대표적인 온실 가스인 이산화탄소를 유용한 화합물로 전환하는 기존의 유레아 합성 공정을 더욱 발전시킴으로써 온실가스 배출 저감 효과도 추가로 기대할 수 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

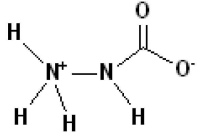
과제고유번호	201131090
부처명	교육과학기술부
연구사업명	신기술융합형성장동력사업
연구과제명	방사성의약품 표지 원천 요소 기술 개발
기 여 율	1/2
주관기관	교육과학기술부
연구기간	2011.07.01 ~ 2012.06.30이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	201134002
부처명	교육과학기술부
연구사업명	중견연구자지원사업
연구과제명	다공성 나노 자성체 재료 개발 연구
기 여 율	1/2
주관기관	(재)한국연구재단
연구기간	2011.07.01 ~ 2012.06.30

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 I로 표현되는 고체 히드라진(히드라지늄 카르복실레이트, hydrazinium carboxylate)과 유레아를 반응시켜 바이유레아(biurea)를 제조하는 방법.

[화학식 I]



청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 반응은 무용매 조건 하에서 고체 반응을 통하여 바이유레아를 제조하는 방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 고체 히드라진 및 유레아의 반응은 0 - 200 ℃에서 반응시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서, 상기 반응은 볼 밀, 비드 밀 또는 니더(kneader) 등의 분산 혼합기 장치를 이용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

청구항 4에 있어서, 상기 볼 밀 또는 비드 밀은 금속 또는 금속 산화물 재질인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

청구항 5에 있어서 상기 금속은 SUS 또는 탄소강이고, 상기 금속 산화물은 알루미늄, 지르코니아, 이트리아 또는 지르코니아-이트리아인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

청구항 5에 있어서 상기 볼밀(ball mill) 또는 비드밀(bead mill)에서 볼 또는 비드의 크기는 약 0.01 mm - 5 mm인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

청구항 1에 있어서, 상기 반응은 반응 시 윤활 용제를 추가적으로 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

청구항 8에 있어서, 상기 윤활 용제는 탄소 2 - 20의 에테르 류, 탄소수 5 - 15의 지방족 탄화수소 또는 탄소수 6 - 15의 방향족 탄화수소인 경우 및 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

청구항 8에 있어서, 상기 용제는 물, 탄소 1-15의 알코올 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

청구항 8에 있어서, 상기 용제는 탄소 2 - 20의 에테르, 탄소수 5 - 15의 지방족 탄화수소 또는 탄소수 6 - 15의 방향족 탄화수소 및 물, 탄소 1-15의 알코올의 혼합물인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

청구항 1의 바이유레아를 제조하는 방법을 통해 생성되는 부생성물인 암모니아 및 이산화탄소를 추가로 반응시켜 암모늄 카바메이트를 제조하는 방법.

청구항 13

청구항 12에 있어서, 상기 암모늄 카바메이트는 그 분자식이 $(\text{NH}_3)_2\text{CO}_2$ 또는 $\text{NH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}^-\text{NH}_4^+$ 인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

청구항 12에 있어서, 상기 암모늄 카바메이트는 반응 온도 $-100 \sim 200^\circ\text{C}$ 에서 반응시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

청구항 12의 부산물인 상기 암모니아 및 이산화탄소를 이용하여 요소를 합성하는 방법.

명 세 서

기술 분야

[0001] 본 발명은 이산화탄소와의 반응을 통해 생성된 고체 히드라진(히드라지늄 카르복실레이트)을 바이유레아 합성에 응용하는 기술에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 바이유레아 (Biurea, $\text{H}_2\text{NC}(\text{O})\text{NHNHC}(\text{O})\text{NH}_2$)는 공업적으로 반응식 1과 같이 2당량의 유레아 (urea)와 1 당량의 히드라진 (hydrazine)을 반응시켜서 제조한다. 이때 히드라진은 물을 포함하고 있는 수화 히드라진 (hydrazine hydrate)를 사용하며, 일반적으로 물을 용매로 사용한다. 미국 특허 US3227753 및 US3320028은 이러한 제조 공정 내용을 담고 있다.

[0003] 상기 특허 방식을 통해 제조한 바이유레아는 유기 화합물의 합성 중간체로 그리고 최근에는 미국 특허

US7608207 및 US7972692 등에 보고된 것처럼 고분자에 소량 첨가하여 고분자의 기능성을 높이거나 생분해성 고분자를 만드는데도 활용되고 있다. 상기 방식을 통해 제조된 바이유레아는 그 자체로 고분자 발포제로 사용하기도 하지만 많은 경우에는 바이유레아를 산화시켜 Azodicarboamide로 전환해서 낮은 온도에서 발포할 수 있게 만들어 사용한다. 이러한 Azodicarboamide는 밀가루의 첨가제로도 널리 사용되고 있다. 상기한 바와 같이 매우 유용한 화합물인 바이유레아는 현재까지는 합성 시 과량의 물을 용매로 사용하므로, 합성 후 발생한 암모니아 등이 용매에 녹아 있어 용매로 사용된 물을 폐수로 처리하기 위한 비용 등이 많이 발생하며, 생성물의 분리 및 정제 시에도 물의 비열(4.184J/g°C)이 매우 커서 추가적인 에너지가 필요해서 이에 상응하는 공정비용이 추가로 필요하다.

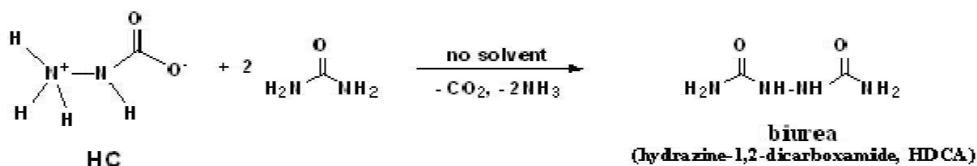
[0004] 한편 무수 히드라진은 액상으로 존재할 때 매우 유독한 물질로 알려져 있다. 따라서 생산 현장에서 히드라진을 사용할 때 물에 묻혀서 사용하지만 여전히 히드라진의 운반 및 보관 그리고 사용하는데 각별한 주의가 요구되어지고, 누출 시에는 매우 큰 위험이 따른다. 상기한 바와 같이 현재의 바이유레아 합성 공정은 암모니아의 발생에 따른 폐수 처리 등 환경오염의 요소가 높고, 물 용매 사용에 따른 분리 및 회수를 위한 추가 비용 부담이 요구되어지는 공정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명에서는 상기한 바와 같은 문제점 들을 해결하기 위하여, 고체 히드라진(히드라지늄 카르복실레이트)을 반응물로 사용하여 용매가 없는 조건에서 유레아와 반응해서 반응식 1와 같은 경로를 통해서 바이유레아를 제조하였고, 이러한 용매가 없는 고체 반응을 통해서 생성되는 부산물인 암모니아와 이산화탄소를 쉽게 분리/회수하여 다시 유레아 합성 과정으로 되돌림으로써 환경오염이 거의 없고, 매우 경제성이 높은 바이유레아 합성 공정을 제공하였다.

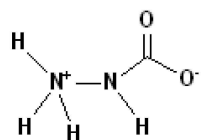
[0006] (반응식 1)



[0007]

[0008] 이에 본 발명의 목적은 하기 화학식 I로 표현되는 고체 히드라진(히드라지늄 카르복실레이트, hydrazinium carboxylate)과 유레아를 반응시켜 바이유레아(biurea)를 제조하는 방법을 제공하는데에 있다.

[0009] [화학식 I]



[0010]

[0011] 본 발명의 다른 목적은 상기 바이유레아를 제조하는 방법을 통해 생성되는 부산물인 암모니아 및 이산화탄소를 추가로 반응시켜 암모늄 카바메이트를 제조하는 방법을 제공하는데에 있다.

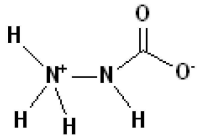
[0012] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 바이유레아 합성 과정의 부산물인 상기 암모니아 및 이산화탄소를 이용하여 요소를 합성하는 방법을 제공하는데에 있다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명자들은 수화 히드라진(hydrazine hydrate, HH)과 이산화탄소와의 고압 반응을 통해서 당량과 구조가 명확하게 밝혀진, 고체 히드라진(히드라지늄 카르복실레이트, hydrazinium carboxylate, HC)을 합성하여 보고한 바 있다 (반응식 3, 도 1 i) 단계). 하기 내용은 본 발명자들에 의해 최근에 문헌으로 발표된 바 있다 (Lee, B.; Kang, S. H.; Kang, D. Lee, K. H.; Cho, J.; Nam, W. Han O. H.; Hur, N. H. *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 1121911221).

[0014] 본 발명의 일 양태에 따르면, 본 발명은 하기 화학식 I로 표현되는 고체 히드라진(히드라지늄 카르복실레이트, hydrazinium carboxylate)과 유레아를 반응시켜 바이유레아(biurea)를 제조하는 방법을 제공한다.

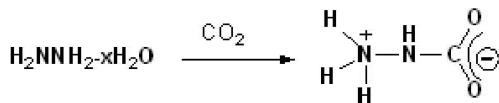
[0015] [화학식 I]



[0016]

[0017] 하기 반응식 2에 보여지 듯, 생성된 고체 히드라진(HC)은 사용이 보다 안전하고 편리하며, 보관 및 운송에도 문제가 없으며, 수분이 완전히 제거된 고체 화합물이다.

[0018] (반응식 2)



[0019]

[0020] HH(liquid) HC (solid)

[0021] 고체 히드라진은 액체 히드라진에 비견할 정도의 반응성을 가지면서도 물이 없어서 액체 히드라진 보다 훨씬 뛰어난 선택성을 보여준다. 따라서 이러한 특성을 가지는 고체 히드라진을 유레아와 용매가 없는 건식 조건에서 반응하면 바이유레아가 생성된다 (도 1, iii) 단계). 그리고, 부산물로 암모니아와 이산화탄소가 발생된다. 이렇게 생성된 암모니아와 이산화탄소는 물과 같은 용매 또는 그로 인해 생성되는 불순물이 없으므로 다시 유레아를 합성하기 위한 반응 단계에 곧 바로 투입될 수 있다 (도 1, ii) 단계, 반응기 4에서 반응기 2로 투입).

발명의 효과

[0022] 본 발명에 따른 바이유레아 합성법은 용매 없이 고체 히드라진과 유레아를 고체 상태에서 같음을 통해서 반응시키므로 아래와 같은 장점을 제공한다: 1) 용매 사용에 따른 폐수 또는 폐기물의 발생이 전혀 없고, 2) 별도의 분리 과정이 필요 없으며, 3) 용매가 필요 없어 반응기의 크기를 소형화 할 수 있으며, 4) 분리에 따른 시간과 에너지를 크게 절감할 수 있고, 5) 고체 히드라진이 상온에서 안정한 고체 상태로 존재해서 보관 및 사용이 간편하고 위험하지 않으며, 6) 반응 시 쉽게 히드라진과 이산화탄소로 분해되어 무수 히드라진과 같은 뛰어난 반응성을 가지며, 7) 물을 포함하지 않고 있기 때문에 무수 환경에서 사용할 수 있고, 8) 액상의 히드라진 및 그 유도체들에 비하여 사용량을 정확히 조절하여 사용할 수 있고, 9) 반응 시 부생성물인 암모니아와 이산화탄소를 재활용할 수 있어 뛰어난 친환경성과 높은 경제성을 가진다.

[0023] 본 발명의 또 다른 장점은 대표적인 온실 가스인 이산화탄소를 유용한 화합물로 전환하는 기존의 유레아 합성공정을 더욱 발전시킴으로써 온실가스 배출 저감 효과도 추가로 기대할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 본 발명의 바이유레아의 합성 공정의 전체 개략도로 보다 구체적으로는 i) 고체히드라진(HC) 합성 공정, ii) 유레아(Urea) 합성 공정, iii) 고체히드라진과 요소의 고체 반응 공정에 관한 것이다.

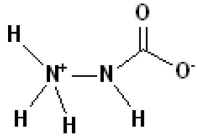
도 2는 본 발명의 합성된 바이유레아(biurea)의 XRD이다.

도 3은 본 발명의 합성된 암모늄 카바메이트(ammonium carbamate)의 XRD이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 본 발명의 일 양태에 따르면, 본 발명은 하기 화학식 I로 표현되는 고체 히드라진(히드라지늄 카르복실레이트, hydrazinium carboxylate)과 유레아를 반응시켜 바이유레아(biurea)를 제조하는 방법을 제공한다.

[0026] [화학식 I]

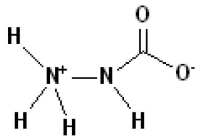


[0027]

[0028] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 상기 반응은 무용매 조건 하에서 고체 반응을 통하여 바이유레아를 제조한다.

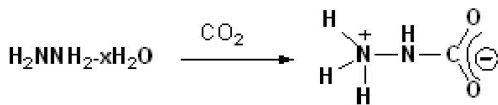
[0029] 본 발명에서 사용하고 있는 고체 히드라진은 액체 히드라진을 고압 이산화탄소와 반응하여 합성한 화합물로 하기 화학식 I의 구조를 가지며 하기 반응식 3으로 표시된다. 합성에 사용되는 이산화탄소는, 순수한 이산화탄소 기체, 1-95 %의 산소 또는 질소 등과 혼합된 기체를 사용하거나, 고체 이산화탄소도 사용 가능하다. 또한 반응물로 사용하는 수화 히드라진은 히드라진의 함량이 3 wt % 이상이면 사용할 수 있다 (도 1, 단계 i). 반응 수율은 액체 히드라진 기준으로 거의 100 %에 가깝다. 이렇게 합성된 고체 히드라진은 공기 중에서 매우 안정하고 닫힌 용기에서는 물에 넣어도 녹거나 반응하지 않는다. 하지만 알데하이드와 같은 반응물을 만나게 되면 고체 상태에서도 반응을 할 정도로 반응성이 뛰어나다.

[0030] (화학식 I)



[0031]

[0032] (반응식 3)

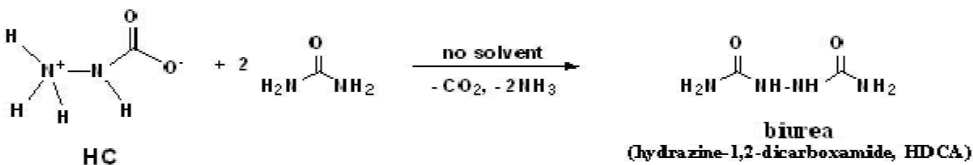


[0033]

[0034] HH(liquid) HC (solid)

[0035] 본 발명에서 생성된 고체 히드라진을 고체 유레아와 용매가 없는 조건에서 막자사발을 이용해서 갈아 섞으면 하기한 반응식 2의 반응이 고체 상태에서 진행되면서 바이유레아가 100% 수율에 가깝게 생성된다. 지금까지 바이유레아 제조 공정에 고체 히드라진을 사용한 경우는 없다.

[0036] (반응식 1)



[0037]

[0038] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 상기 고체 히드라진 및 유레아의 반응은 0 - 200 °C에서 반응시킨다.

- [0039] 반응 속도는 온도에 의해서 조절되는데, 섞은 분말을 닫힌 용기 내에 넣고 온도를 올려주면 반응이 빠르게 진행된다. 보통 상온보다 높은 온도에서 반응하게 되면 반응 속도가 상당히 촉진되고 특히 150℃ 정도가 되면 아주 빠르게 진행된다. 반응을 촉진 시키는 다른 방법으로는, 막자사발에 반응물을 섞어 놓고 계속해서 갈아 주거나, 볼밀(ball mill), 비드밀(bead mill) 또는 니더(kneader) 등의 분산 혼합기 장치를 사용하면 반응이 촉진될 수 있다. 또한, 상기한 볼밀 또는 비드밀 장치에서 온도를 높이면 매우 빠르게 반응이 진행됨을 확인 하였다.
- [0040] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 상기 사용하는 볼밀(ball mill) 또는 비드밀(bead mill)에서 볼 또는 비드의 크기는 약 3 mm - 0.05 mm 까지 사용하였으며, 크기가 작을수록 반응 속도는 촉진됨을 확인 할 수 있었다. 바람직하게는 1 - 0.1 mm의 크기가 선호된다. 하지만 크기를 한정하는 것은 아니다.
- [0041] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 볼 또는 비드의 재질은 SUS, 탄소강 등의 금속 재질 또는 알루미늄, 지르코니아, 지르코니아-이트리아 등의 금속 산화물을 사용할 수 있으며, 반응 결과는 모두 유사 한 것으로 나타났다. 하지만 볼 또는 비드의 재질을 한정하는 것은 아니다.
- [0042] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 상기 두 반응물을 녹이지 않는 탄소 수 1 - 15의 알코올, 탄소 수 2 - 16의 에테르, 탄소 수 5 - 15의 지방족 탄화수소 또는 탄소 수 6 - 15의 방향족 탄화수소를 윤활 용제로 사용 해서 진행할 수 있다.
- [0043] 에틸렌글리콜, 글리세롤, 에리쓰리톨, 자일리톨, 만니톨과 같은 폴리올도 포함하나 이에 한정되지 않는다.
- [0044] 에테르를 윤활 용제로 사용하는 경우, 디메틸에테르, 디에틸에테르 THF, 다이옥신 등을 포함하나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0045] 또한, 탄소 수 5 - 15의 지방족 탄화수소 또는 탄소 수 6 - 15의 방향족 탄화수소를 윤활 용제로 사용하는 경우, 펜탄, 헥산, 헵탄 등의 지방족 탄소화합물 또는 벤젠, 톨루엔, 및 자일렌 등의 방향족 탄소화합물 또는 산소, 질소 등의 헤테로 원자가 치환된 방향족 탄소화합물 등의 유기 용제를 포함하나 이에 한정하는 것은 아니다. 또한 상기한 윤활 용제들의 혼합물을 윤활 용제로 사용할 수도 있다. 바이유레아 합성 수율 및 순도는 윤활 용제를 사용하지 않은 경우와 유사하다. 하지만 이 경우는 생성물과 용제의 분리과정이 추가로 필요 하다. 한편, 두 반응물의 일부를 녹여 줄 수 있는 물 또는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, sec-부탄올, tert-부탄올, n-펜탄올, 이소펜탄올, sec-펜탄올, tert-펜탄올, 헥산올, 헵탄올, 옥탄올, 노난올, 데칸올, 운데칸올, 도데칸올, 펜타데칸올 등을 포함하는 용매를 사용하여도 바이유레아 합성 결과는 용제를 사용하지 않은 경우와 유사하다. 알코올을 용제로 사용하는 경우, 상기한 바와 같은 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, sec-부탄올, tert-부탄올, n-펜탄올, 이소펜탄올, sec-펜탄올, tert-펜탄올, 헥산올, 헵탄올, 옥탄올, 노난올, 데칸올, 운데칸올, 도데칸올, 펜타데칸올 등을 포함하나 이에 한정하는 것이 아니며, 단, 이 경우 반응 수율을 높이고, 반응 시간을 단축하기 위해서는 높은 온도를 적용하는 것이 보다 유리하다. 그러나 생성된 암모니아 및 이산화탄소를 분리하여 암모늄 카바메이트로의 전환이 용이 하지 않은 단점이 발생한다. 또한 상기한 두 반응물을 녹이지 않는 용제(들)과, 일부를 녹여주는 용제(들)의 혼합물을 용제로 사용할 수도 있다.
- [0046] 본 발명의 다른 양태에 따르면, 본 발명은 상기 바이유레아를 제조하는 방법을 통해 생성되는 부생성물인 암모니아 및 이산화탄소를 추가로 반응시켜 암모늄 카바메이트를 제조하는 방법을 제공한다.
- [0047] 바이유레아를 합성하는 과정에서 생성된 부산물인 암모니아와 이산화탄소는 2:1의 비율이며, 두 물질 이외에는 불순물이 전혀 없는 매우 순수한 상태의 혼합물이다. 이 기체들을 모아 높은 압력에서 온도를 높이거나 (>50 atm, 40 ℃), 아주 낮은 온도 (<33 ℃)에서 2 - 3시간이 지나면 암모늄 카바메이트 $[(\text{NH}_3)_2\text{CO}_2 \text{ 또는 } \text{NH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}^- \text{NH}_4^+]$ 가 생성된다.
- [0048] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 상기 암모늄 카바메이트는 반응 온도 -100 ~ 200℃에서 반응시킨다.
- [0049] 본 발명의 다른 양태에 따르면, 본 발명은 고체 히드라진과 고체 요소를 반응하여 바이유레아 합성 시에 발생하는 암모니아와 이산화탄소를 요소 합성 공정으로 재투입 할 수 있다 (도 1, 단계 ii). 한편, 생성된 암모늄

카바메이트를 닫힌 용기에서 약 140 °C 정도 근방에서 가열하면 물 한 분자를 잃고 유레아로 전환됨은 이미 알려진 바 있다 (도 1, 단계 ii). 따라서 상기한 반응식 2를 통한 바이유레아 합성 공정에서는 부산물이 전혀 없는 가장 뛰어난 친환경 공정이라 할 수 있으며, 반응물인 유레아를 사용한 유레아 당량의 최대 1/2 당량만큼 재생할 수 있으므로 가장 경제성이 높은 바이유레아 합성 공정이라 할 수 있다.

[0050] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시 예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0051] **시험예 1 : 이산화탄소를 이용한 고체 히드라짐 카르복실레이트 분말의 제조**

[0052] 수분 함량이 약 95 중량 %인 히드라진 수화물 (hydrazine hydrate) 용액 10 mL를 300 mL 반응기에 넣고 이산화탄소의 압력과 반응기의 온도를 조정해서 고체 히드라진 카르복실 산 또는 그 유도체 분말($\text{HCO}_2\text{N}_2\text{H}_3$)을 제조하였다. 이산화탄소의 압력이 0.8 MPa 이고, 온도는 100 °C 에서 반응하였다. 온도는 고압 반응기를 oil bath에 넣고 조절 하였으며 5시간 동안 반응시켰다. 반응 후, 감압하여 잔류 이산화탄소는 제거하고 생성된 고체를 5 mL의 메탄올로 3회 세척하고, 진공에서 3시간 건조시켜서 고체 히드라진 카르복실 산 또는 그 유도체 분말을 얻었다.

[0053] 이 분말은 분석 결과 히드라지늄 카르복실레이트 (hydrazinium carboxylate) ($\text{H}_3\text{N}^+\text{NHC}_2\text{O}_2^-$)로 표현되는 화합물이었다. 사용한 hydrazine hydrate를 기준으로 얻은 $\text{H}_3\text{N}^+\text{NHC}_2\text{O}_2^-$ 의 수율은 98% 이상이었다.

[0054] 생성물인 $\text{H}_3\text{N}^+\text{NHC}_2\text{O}_2^-$ 에 대한 원소분석(단위 %) 결과

[0055] 원소(계산치, 실험치): C(15.79, 15.65), H(5.30, 5.37), N(36.84, 36.60)

[0056] 질량 분석 MS(EI+)m/z = 32[M]+, 31, 29, 17, 15

[0057] **시험예 2 : 드라이아이스(Dry ice)를 이용한 고체 히드라짐 카르복실레이트 분말의 제조**

[0058] 상기 시험예 1과 동일한 방법으로 실시하되, 고체 이산화탄소인 드라이아이스를 이산화탄소의 공급원으로 해서 반응을 완결하였다. 이 때 압력은 1.1 MPa 정도 였으며, 생성된 고체 분말은 원소 분석 및 질량 분석 결과 화합식으로는 $\text{H}_3\text{N}^+\text{NHC}_2\text{O}_2^-$ 로 표현되는 상기 실시예 1에서 얻어진 것과 동일한 화합물이다. 사용한 hydrazine hydrate를 기준으로 얻은 $\text{H}_3\text{N}^+\text{NHC}_2\text{O}_2^-$ 의 수율은 98% 이상이었다.

[0059] **시험예 3 : 혼합 이산화탄소 기체를 이용한 고체 히드라짐 카르복실레이트 분말의 제조**

[0060] 상기 시험예 1과 동일한 방법으로 실시하되, 혼합 기체 이산화탄소 (이산화탄소/산소 = 2/8, 전체압력 2.5 MPa)를 투입하였다.

[0061] 사용한 hydrazine hydrate를 기준으로 얻은 사용한 hydrazine hydrate를 기준으로 얻은 $\text{H}_3\text{N}^+\text{NHC}_2\text{O}_2^-$ 의 수율은 96% 이상이었다.

[0062] **시험예 4 : 혼합 이산화탄소 기체를 이용한 고체 히드라짐 카르복실레이트 분말의 제조**

[0063] 상기 시험예 1과 동일한 방법으로 실시하되, 혼합 기체 이산화탄소 (이산화탄소/산소/질소 = 2/2/6, 전체압력 2.5 MPa)를 투입하였다.

[0064] 사용한 hydrazine hydrate를 기준으로 얻은 사용한 hydrazine hydrate를 기준으로 얻은 $\text{H}_3\text{N}^+\text{NHC}_2\text{O}_2^-$ 의 수율은

96% 이상이었다.

[0065] 실시예 1 : 고체 상태에서 바이유레아 분말의 제조

[0066] 고체 히드라진 7.605 g과 고체 유레아 12.06 g을 300 mL의 반응기에 넣고 혼합한 후, 온도를 80 °C 로 승온하였다. 반응 시간은 12 시간이었다.

[0067] 이 고체 분말은 원소 분석, 질량 분석, XRD를 이용하여 분석한 결과 바이유레아 ($H_2NC(O)NHNHC(O)NH_2$, hydrazine-1,2-dicarboxamide, HDCA) 이었으며 사용한 유레아를 기준으로 얻은 바이유레아의 수율은 >99% (11.7 g)였다. 도 2에 얻어진 바이유레아의 XRD를 나타내었다.

[0068] 생성물인 $H_2NC(O)NHNHC(O)NH_2$ 에 대한 원소분석(단위 %) 결과

[0069] 원소(계산치, 실험치): C(20.34, 20.29), H(5.12, 5.22), N(47.44, 47.52).

[0070] 실시예 2 : 고체 상태에서 바이유레아 분말의 제조

[0071] 상기 실시예 1과 모두 동일하며, 온도를 110 °C 로 하였다. 반응시간은 5 시간 이었다. 얻어진 생성물 및 수율은 실시예 5와 거의 같았다.

[0072] 실시예 3 : 고체 상태에서 바이유레아 분말의 제조

[0073] 상기 실시예 1과 모두 동일하며, 온도를 130 °C 로 하였다. 반응시간은 3 시간 이었다. 얻어진 생성물 및 수율은 실시예 1과 거의 같았다.

[0074] 실시예 4 : 고체 상태에서 바이유레아 분말의 제조

[0075] 상기 실시예 1과 모두 동일하며, 2-3 mm 알루미늄 비드를 사용하고 500 rpm 으로 교반하였다. 반응시간은 8 시간 이었다. 얻어진 생성물 및 수율은 실시예 1과 거의 같았다.

[0076] 실시예 5 : 고체 상태에서 바이유레아 분말의 제조

[0077] 상기 실시예 4와 모두 동일하며, 0.5-0.8 mm 알루미늄 비드를 사용하고 500 rpm 으로 교반하였다. 반응시간은 5 시간 이었다. 얻어진 생성물 및 수율은 실시예 1과 거의 같았다.

[0078] 실시예 6 : 고체 상태에서 바이유레아 분말의 제조

[0079] 상기 실시예 4와 모두 동일하며, 0.3-0.5 mm 알루미늄 비드를 사용하고 2500 rpm 으로 교반하였다. 반응시간은 3 시간 이었다. 얻어진 생성물 및 수율은 실시예 1과 거의 같았다.

[0080] 실시예 7 : 고체 상태에서 바이유레아 분말의 제조

[0081] 상기 실시예 4와 모두 동일하며, 0.1-0.2 mm 지르코니아 비드를 사용하고 2500 rpm 으로 교반하였다. 반응시간은 1 시간 이었다. 얻어진 생성물 및 수율은 실시예 1과 거의 같았다.

[0082] 실시예 8 : 암모늄 카바메이트의 제조

[0083] 상기 실시예 6과 모두 동일하며, 이때 발생하는 암모니아와 이산화탄소 기체를 - 78 °C 로 냉각된 용기로 3시간

동안 포집한 결과 흰색 고체를 얻을 수 있었다. 이 고체는 원소 분석 및 XRD 분석 결과 암모늄 카바메이트 ($(\text{NH}_3)_2\text{CO}_2$ 또는 $\text{NH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}^-\text{NH}_4^+$) 이었다. 사용한 유레아를 기준으로 얻은 수율은 ~ 68 % (~ 5.3 g) 이었다. XRD 분석 결과를 도 3에 나타내었다.

[0084] 생성물인 $\text{NH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}^-\text{NH}_4^+$ 에 대한 원소분석(단위 %) 결과

[0085] 원소(계산치, 실험치): C(15.38, 15.18), H(7.75, 7.82), N(35.88, 35.43).

[0086] **실시예 9 : 암모늄 카바메이트의 제조**

[0087] 상기 실시예 8과 동일하며, 이때 발생하는 암모니아와 이산화탄소 기체를 - 78 °C 로 냉각된 밀폐 압력 반응 용기에 포집한 후, 밀폐하여 온도를 100 °C 로 가열하였다. 상온으로 냉각 후 반응기에서 암모늄 카바메이트 ($(\text{NH}_3)_2\text{CO}_2$ 또는 $\text{NH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}^-\text{NH}_4^+$) 7.1 g을 얻었으며, 사용한 유레아를 기준으로 얻은 수율은 >91 % 이었다.

[0088] **실시예 10 : 암모늄 카바메이트의 제조**

[0089] 상기 실시예 9와 동일하며, 이때 발생하는 암모니아와 이산화탄소 기체를 상온에서 밀폐 압력 반응 용기에 포집하였다. 암모늄 카바메이트 (ammonium carbamate, $\text{NH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}^-\text{NH}_4^+$) 6.71 g을 얻었으며, 사용한 요소 (urea)를 기준으로 얻은 수율은 86 % 이었다.

[0090] **실시예 11 : 슬러리에서 바이유레아 분말의 제조**

[0091] 상기 실시예 7과 모두 동일하며, 용제로 디에틸에테르 100 mL를 사용하였다. 반응 후 고체 화합물을 분리하여 건조 후, 얻어진 생성물 및 수율은 실시예 1과 거의 같았다.

[0092] **실시예 12 : 슬러리에서 바이유레아 분말의 제조**

[0093] 상기 실시예 7과 모두 동일하며, 용제로 헥산 100 mL를 사용하였다. 반응 후 고체 화합물을 분리하여 건조 후, 얻어진 생성물 및 수율은 실시예 1과 거의 같았다.

[0094] **실시예 13 : 슬러리에서 바이유레아 분말의 제조**

[0095] 상기 실시예 7과 모두 동일하며, 용제로 벤젠 100 mL를 사용하였다. 반응 후 고체 화합물을 분리하여 건조 후, 얻어진 생성물 및 수율은 실시예 1과 거의 같았다.

[0096] **실시예 14 : 슬러리에서 바이유레아 분말의 제조**

[0097] 상기 실시예 7과 모두 동일하며, 용제로 메탄올 100 mL를 사용하였다. 반응 후 고체 화합물을 분리하여 건조 후, 얻어진 생성물 및 수율은 실시예 1과 거의 같았다.

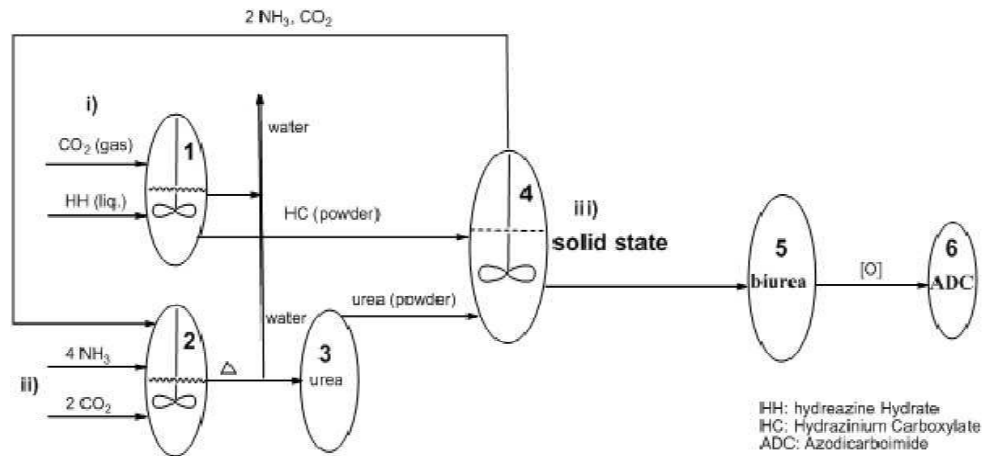
[0098] **실시예 15 : 슬러리에서 바이유레아 분말의 제조**

[0099] 상기 실시예 7과 모두 동일하며, 용제로 물 100 mL를 사용하였다. 반응 후 고체 화합물을 분리하여 건조 후, 얻어진 생성물 및 수율은 약 90 % (10.61 g) 이었다.

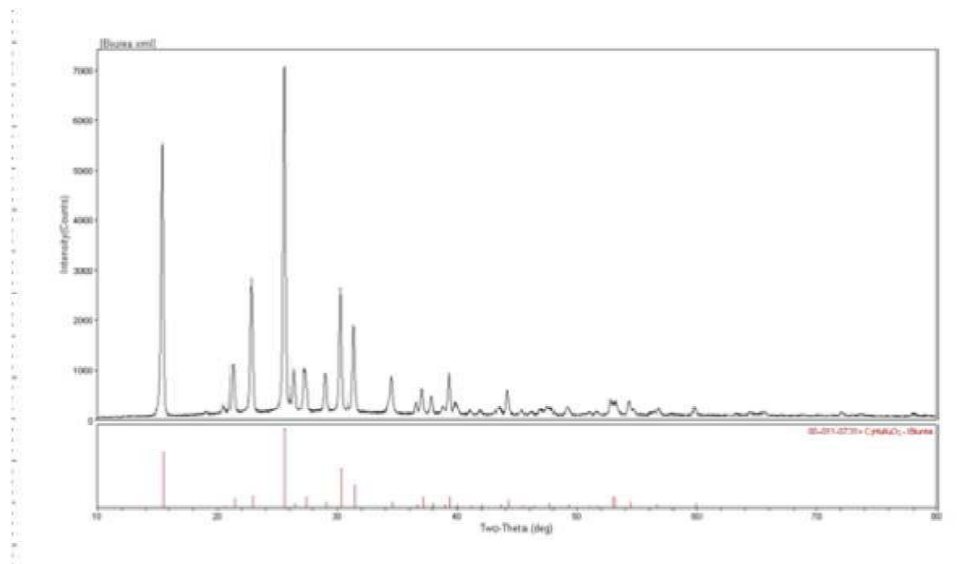
도면

도면1

Conceptual Process Flow Diagram



도면2



도면3

