



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0106680  
(43) 공개일자 2013년09월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

*B01D 53/62* (2006.01) *B01D 53/14* (2006.01)

*C07C 243/14* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-0028405

(22) 출원일자 2012년03월20일

심사청구일자 2012년03월20일

(71) 출원인

서강대학교산학협력단

서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)

(72) 발명자

허남희

서울특별시 서초구 방배동 802-10 방배렉슬 302호

이병노

경기도 용인시 기흥구 보라동 현대 A 1차 301동 1604호

(74) 대리인

특허법인엠에이피에스

전체 청구항 수 : 총 28 항

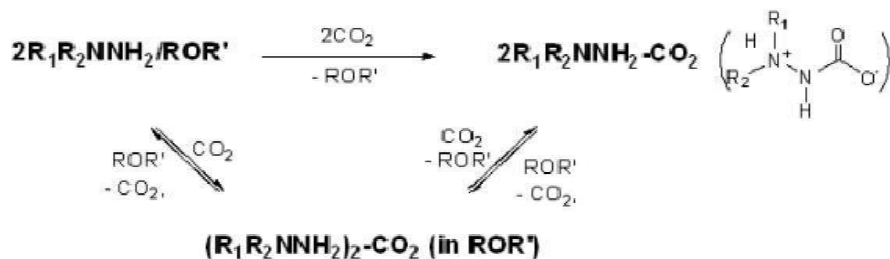
(54) 발명의 명칭 이산화탄소 흡수제 및 이의 사용 방법

(57) 요약

본 발명은 히드라진 및 그 유도체들을 이산화탄소가 포함된 기체와 반응시켜 이산화탄소가 히드라진 및 그 유도체들과 1:1 ~ 2:1 로 화학적으로 결합함으로써 고효율의 이산화탄소 흡수제로 사용하고, 이산화탄소가 히드라진 및 그 유도체들이 결합된 물질로부터 다시 이산화탄소를 적은 에너지로 탈착 시킬 수 있는 방법을 제공한다.

또한 이산화탄소 흡수 및 탈착 시 흡수제의 분해가 거의 없으므로, 매우 효율적이고 안정적인 흡착제로써의 가능성을 제공한다.

대표도 - 도1



R = R' = H; H<sub>2</sub>O

R = alkyl, R' = H; alcohol

R = R' = alkyl; ether

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

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

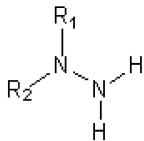
---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

이산화탄소를 포함하는 혼합기체와 하기 화학식 1로 표현되는 히드라진 유도체를 흡착시키는 방법:

[화학식 1]



여기서  $R_1$  과  $R_2$ 는 각각 독립적으로 수소 또는 탄소 수 1 - 4의 알킬 또는 탄소수 2 - 6의 알코올기, 에테르기, 또는 알코올에테르기이다.

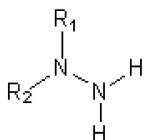
### 청구항 2

(i) 하기 화학식 1로 표기된 히드라진 유도체를 반응기에 넣고, 0.5 - 30 MPa의 압력하에 -20 ~ 200℃의 온도에서 이산화탄소를 포함하는 혼합기체와 반응시켜 히드라진과 이산화탄소 흡착물을 생성시키는 단계; 및

(ii) 상기 생성된 고체를 용매로 세척하고 건조시키는 단계

를 포함하는 히드라지늄 카르복실레이트를 제조하는 방법:

[화학식 1]



여기서  $R_1$  과  $R_2$ 는 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 - 4의 알킬 또는 탄소수 2 - 6의 알코올기, 에테르기, 또는 알코올에테르기이다.

### 청구항 3

청구항 1 또는 2에 있어서, 상기 히드라진 유도체 양을 전체 흡착 화합물 대비 2 - 100 중량%인 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 4

청구항 1 또는 2에 있어서, 상기 히드라진 유도체는 물을 함께 첨가하여 수화물로 변환하여 흡착시키는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 5

청구항 4에 있어서, 상기 수화물에서 물의 함량이 5 - 98 중량%인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 6

청구항 1 또는 2에 있어서, 상기 히드라진 유도체는 탄소수 1-4인 알코올 함께 첨가하여 흡착시키는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 7

청구항 6에 있어서, 상기 탄소수 1-4인 알코올은 그 함량이 전체 용액 대비 5 - 98 중량%인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 8

청구항 1 또는 2에 있어서, 상기 히드라진 유도체는 물 및 탄소수 1-4인 알코올 함께 첨가하여 흡착시키는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 9

청구항 8에 있어서, 상기 물 및 탄소수 1-4인 알코올 의 혼합 용매는 그 함량이 전체 용액 대비 5 - 98 중량%인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 10

청구항 9에 있어서, 상기 물과 탄소수 1-4인 알코올은 그 상대적 함량비가 9 : 1 - 1 : 9인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 11

청구항 1 또는 2에 있어서, 상기 히드라진 유도체는 탄소수 2-8 인 다이올을 함께 첨가하여 흡착시키는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 12

청구항 11에 있어서, 상기 탄소수 2-8 인 다이올을 그 함량이 전체 용액 대비 5 - 98 중량%인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 13

청구항 11 또는 2에 있어서, 상기 히드라진 유도체는 물 및 탄소수 2-8 인 다이올을 함께 첨가하여 흡착시키는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 14

청구항 13에 있어서, 상기 물 및 탄소수 2-8 인 다이올의 혼합 용매는 그 함량이 전체 용액 대비 5 - 98 중량%인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 15

청구항 14에 있어서, 상기 물과 탄소수 2-8 인 다이올을 그 상대적 함량비가 9 : 1 - 1 : 9인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 16

청구항 1 또는 2에 있어서, 상기 히드라진 유도체는 탄소수 1-4인 알코올과 탄소수 2 - 8의 에테르를 함께 첨가하여 흡착시키는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 17

청구항 16에 있어서, 상기 탄소수 1-4인 알코올과 탄소수 2 - 8의 에테르의 혼합 용매는 그 함량이 전체 용액 대비 5 - 98 중량%인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 18

청구항 16에 있어서, 상기 탄소수 1 - 4의 알코올과 탄소수 2 - 8의 에테르는 그 상대적 함량비가 9 : 1 - 1 : 9인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 19

청구항 1 또는 2에 있어서, 상기 히드라진 유도체는 물, 탄소수 1-4인 알코올 및 탄소수 2 - 8의 에테르를 함께 첨가하여 흡착시키는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 20

청구항 19에 있어서, 상기 물, 탄소수 1-4인 알코올 및 탄소수 2 - 8의 에테르의 혼합 용매는 그 함량이 전체 용액 대비 5 - 98 중량%인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 21

청구항 1 또는 2에 있어서, 상기 히드라진 유도체는 탄소수 1-4인 알코올과 탄소수 2 - 8의 다이올을 함께 첨가하여 흡착시키는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 22

청구항 21에 있어서, 상기 탄소수 1-4인 알코올과 탄소수 2 - 8의 다이올의 혼합 용매는 그 함량이 전체 용액 대비 5 - 98 중량%인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 23

청구항 21에 있어서, 상기 탄소수 1 - 4의 알코올과 탄소수 2 - 8의 다이올은 그 상대적 함량비가 9 : 1 - 1 : 9인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 24

청구항 1 또는 2에 있어서, 상기 히드라진 유도체는 물, 탄소수 1-4인 알코올 및 탄소수 2 - 8의 다이올을 함께 첨가하여 흡착시키는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 25

청구항 24에 있어서, 상기 물, 탄소수 1-4인 알코올 및 탄소수 2 - 8의 다이올의 혼합 용매는 그 함량이 전체 용액 대비 5 - 98 중량%인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 26

청구항 1 또는 2에 있어서, 상기 히드라진 유도체는 물, 탄소수 2 - 8의 다이올 및 탄소수 2 - 8의 에테르를 함께 첨가하여 흡착시키는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 27

청구항 26에 있어서, 상기 물, 탄소수 2 - 8의 다이올 및 탄소수 2 - 8의 에테르의 혼합 용매는 그 함량이 전체 용액 대비 5 - 98 중량%인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 28

청구항 1 또는 청구항 2의 어느 한 항의 히드라진 유도체를 유효성분으로 포함하는 이산화탄소 흡착제.

### 명세서

#### 기술분야

[0001] 본 발명은 이산화탄소와의 높은 반응성으로 포집이 용이하면서도 포집된 이산화탄소의 탈착이 용이한 이산화탄소 흡수제에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 열적 안정성이 우수하고 물 흡수 용량이 크며 고압에서 이산화탄소 흡수력이 크고 재생이 가능한 이산화탄소 흡수제에 관한 것이다.

#### 배경기술

[0002] 최근 급격한 기후 변화를 통해서 지구 온난화에 대한 심각성이 전 세계적으로 인식되기 시작하면서 온실 가스 배출을 줄이기 위한 대책 마련에 선진국은 물론이고 개발도상국에서도 고심하고 있다. 특히, 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)가 지구 온난화의 주요 원인으로 지목되면서 선진국들은 국제 협약 등을 통하여 이산화탄소의 배출을 최소화하려고 노력하고 있다. 이러한 국제적인 움직임으로 동일한 화석 연료를 사용해서 높은 효율을 가지면서도 적은 이산화탄소를 배출할 수 있는 연료 개발 연구가 진행되고 있으며, 다른 한편으로는 화석 연료를 사용하는 기존 공장이나 발전소와 같은 설비로부터 나오는 이산화탄소를 효율적으로 포집해서 이산화탄소를 다시 사용하려는 환경 친화적인 연구 개발을 지속적으로 수행하고 있다.

[0003] 이산화탄소를 포집하기 위한 포집 방법은 크게 액체 흡수제를 이용한 화학적 흡수법, 고체 재료를 이용한 물리적 흡착법, 그리고 막을 이용한 분리법 등으로 나눌 수 있는데, 이러한 포집 방법들은 모두 상업적으로 개발되어 실제 공정에 용도에 맞추어서 사용되고 있다. 그 중에서도 액체 흡수제를 이용한 화학적 흡수법은 이산화탄소의 농도가 적고 용량이 큰, 주로 발전소나 산업 설비에서 나오는, 배기가스에서 이산화탄소를 포집하는데 널리 사용되고 있다. 특히, 이산화탄소의 부피비가 20% 미만인 낮은 배출농도 조건에서도 화학적 흡수법은 높은 포집 효율을 보이기 때문에, 다른 포획 방법에 비해서 경제성이나 공정 적용 방법 측면에서 볼 때 아주 우수한 포집 방법으로 여겨지고 있다.

- [0004] 이산화탄소를 포집하기 위한 액체 흡수제로 알칸올 아민(alkanol-amines)을 사용하는 공정은 1930년대부터 사용되어 왔다. Alkanol-amines은 말단에 두 개의 작용기를 가지고 있다. 하나는 친수성인 hydroxy(-OH) 기 그리고 다른 하나는 이산화탄소와 결합할 수 있는 amino(-NH<sub>2</sub>, -NHR, -NR<sub>2</sub>)기인데 이들 두 작용기의 특성으로 이산화탄소를 수용액 상태에서 쉽게 포집할 수 있는 최적의 화합물로 알려지고 있다. 알칸올 아민 흡수제로 트리 에탄올 아민(tri-ethanol-amine)을 사용하는 공정이 처음으로 개발된 이래로 모노 에탄올 아민(MEA, mono-ethanol-amine), 디 에탄올 아민(DEA, di-ethanol -amine), 2-메틸 아미노 에탄올(2-methyl-amino-ethanol), 디 이소프로필 아민(di-isopropyl-amine), 피페라진(piperazine), 2-피페라딘 에탄올(2-piperidine-methanol)등 많은 아민 계열의 화합물들이 개발되었다. 그 중에서도 모노 에탄올 아민(MEA)과 디 에탄올 아민(DEA)이 이산화탄소와의 반응 속도가 빨라서 가장 널리 사용되고 있다. 이들 흡수제는 일반적으로 20~40 중량%의 농도를 갖는 물과 혼합한 수용액으로 만들어서 사용한다. 아민 수용액은 이산화탄소와 친화력이 강해서 연소되고 나오는 배기가스 중에 포함된 이산화탄소를 용이하게 포집할 수 있고, 이산화탄소를 함유한 아민 흡수제는 반응 용기 내에서 가열되어 원래의 아민 흡수제와 이산화탄소로 분리된다. 분리된 이산화탄소는 다른 탱크에 저장되고, 아민 흡수제 용액은 열교환기를 거쳐서 원래의 이산화탄소 포집 탱크로 보내서 다시 사용하는 순환과정을 반복해서 배기가스 중의 이산화탄소를 분리하고 회수한다.
- [0005] 알칸올 아민에 의한 이산화탄소 포집은 CO<sub>2</sub> 물 흡수 용량의 최대치가 알칸올 아민 2몰 당 1몰로 제한된다. 즉, 1몰은 이산화탄소와 반응하여 카바메이트를 형성하는 데 필요하고, 1몰은 카바메이트의 카르복실 산 작용으로부터 방출된 proton을 포집하는 데 쓰인다. 현재 가장 널리 이산화탄소 포집에 사용되는 모노 에탄올 아민(MEA)의 경우에도 아민 몰수에 대해 CO<sub>2</sub> 몰수의 비율이 최대 0.5로 적은은 물 흡수 용량을 가지고 있어서, 경제성을 고려한 이산화탄소 포집을 위해서는 물 흡수 용량이 1.0에 근접한 물질의 개발이 필요하다.
- [0006] MEA와 DEA와 같은 알칸올 아민이 가지고 있는 이러한 근본적인 문제점 외에도, 이들을 흡수제로 사용하는 현재의 공정은 MEA와 DEA의 아민 작용기가 CO<sub>2</sub>와 강하게 화학적으로 결합되어 있어 포집 후 이 둘을 분리하는 재생 공정에서 고온, 즉, 높은 에너지가 필요하다는 점이다.
- [0007] 더 큰 문제는 이러한 고온 재생 공정 과정에서 MEA와 DEA와 같은 흡수제의 분해가 일어나 흡수제의 성능이 급격하게 저하된다는 점이다. 따라서 이산화탄소 흡수제의 양을 전체 공정 과정 중에 늘 일정하게 유지하기 위해서는 분해되어 소모된 흡수제의 양만큼 흡수제를 지속적으로 공급해 주어야만 한다. 또한 MEA와 DEA는 반응성이 커서 주변 용기를 쉽게 부식시키고 배기가스 중에 포함된 미량의 산소에 의해서도 쉽게 분해되는 단점이 있다.
- [0008] 따라서 화학적 흡수법을 이용해서 이산화탄소 포집을 효율적으로 하기 위해서는 물 흡수 용량이 크고, 흡수제의 재생에 필요한 에너지가 적게 들고, 흡수제가 열적으로 안정해서 추가 공급을 최소화 할 수 있는 새로운 흡수제의 개발이 필요하다. 이러한 MEA와 DEA 흡수제의 단점을 보완하기 위한 한 방안으로, 열적 안정성이 높으면서 부식성이 없고 휘발성이 낮은 이온성 액체(ionic liquid)를 알칸올 아민을 대체할 수 있는 새로운 흡수제로 사용할 수 있을 가능성을 찾기 위해서 많은 연구가 이루어지고 있다. 하지만 이온성 액체는 포집 온도 조절을 통해서 이산화탄소를 선택적으로 흡수할 수 있는 측면에서는 하나의 좋은 대안이 될 수 있지만, 가격이 비싸고 이산화탄소 흡수력이 상온에서는 아주 낮아 대용량 설비에서 배출되는 배기가스 중의 이산화탄소를 포집하는 데 활용하기는 지금까지 개발된 이온성 액체만으로는 어려운 것으로 알려지고 있다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0009] 이에 본 발명자들은 상기 알칸올 아민 흡수제들이 가지고 있는 단점들을 해결하기 위해서 본 발명자들이 도출한 것으로서, 본 발명을 통해 상온 상압에서 액체인 히드라진을 흡수제로 사용하게 되면 MEA와 DEA와 같은 기존의 알칸올 아민 흡수제가 가지고 있는 단점인 물 흡수 용량이 적은 문제, 부식성 문제, 그리고 열적 안정성 문제를 해결할 수 있다는 것을 알게 되었고, 또한, 재생 과정에서 추가적인 에너지가 적게 들어 공정 설계에 매우 유리하다는 것을 알게 되어 본 발명을 완성하게 되었다.
- [0010] 이에 본 발명의 목적은 이산화탄소와 히드라진 유도체를 흡착시켜 히드라지늄 카르복실레이트를 제조하는 방법을 제공하는 데에 있다.

[0011] 본 발명의 다른 목적은 히드라진 유도체를 유효성분으로 포함하는 이산화탄소 흡착제를 제공하는 데에 있다.

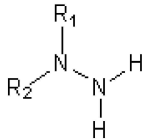
[0012] 본 발명의 다른 목적 및 이점은 하기의 발명의 상세한 설명, 청구범위 및 도면에 의해 보다 명확하게 된다.

### 과제의 해결 수단

[0013] 본 발명의 일 양태에 따르면, 본 발명은

[0014] 이산화탄소를 포함하는 혼합기체와 하기 화학식 1로 표현되는 히드라진 유도체를 흡착시키는 방법을 제공한다.

[0015] [화학식 1]



[0016]

[0017] 여기서  $R_1$  과  $R_2$ 는 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 - 4의 알킬 또는 탄소수 2 - 4의 알코올기, 에테르기, 또는 알코올에테르기이다.

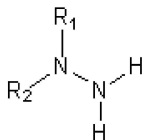
[0018] 본 발명의 다른 양태에 따르면, 본 발명은

[0019] (i) 하기 화학식 1로 표기된 히드라진 유도체를 반응기에 넣고, 0.5 - 30 MPa의 압력하에 0-100℃의 온도에서 이산화탄소를 포함하는 혼합기체와 반응시켜 고체를 생성시키는 단계; 및

[0020] (ii) 상기 생성된 고체를 용매로 세척하고 건조시키는 단계

[0021] 를 포함하는 히드라지늄 카르복실레이트를 제조하는 방법을 제공한다.

[0022] [화학식 1]

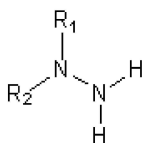


[0023]

[0024] 여기서  $R_1$  과  $R_2$ 는 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 - 4의 알킬 또는 탄소수 2 - 4의 알코올기, 에테르기, 또는 알코올에테르기이다.

[0025] 본 발명은 기존의 알칸올 아민 흡수제가 가지고 있는 단점인 적은 몰 흡수 용량, 쉬운 부식, 그리고 열적 불안전성과 같은 문제점을 해결하기 위하여 도출된 것으로서, 상온 상압에서 액체인 히드라진을 이산화탄소 흡수제로 도입함으로써 상기 문제점들을 해결하는데 그 기술적 과제가 있다.

[0026] [화학식 1]



[0027]

[0028] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 상기 화학식 1의 히드라진 화합물 을 포함하는 이산화탄소 포집용 흡수제를 제공한다. 여기서  $R_1$  내지  $R_2$ 는 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 - 4의 알킬 또는 탄소수 2 - 4의 알코올 또는 에테르이며 또는 알콜에테르이며, 바람직하게는 수소 또는 탄소수 1 - 3의 저급 알킬 및 2 - 3의 저급

알코올 이다. 아래 도 3에 본 발명의 내용인 히드라진 및 그 유도체들에 의한 이산화탄소 흡/탈착에 관한 반응 과정을 간략하게 요약하였다.

[0029] 본 발명에 있어서, 상기 본 발명에 따른 흡수제는 상기한 도 3에서 보이듯 흡수제인 화학식 1 의 구조를 가지는 히드라진 및 그 유도체들은 순수한 화합물을 사용하거나, 또는 물, 알코올 및 에테르, 또는 이들의 혼합물을 같이 사용할 수 있다. 또한, 경우에 따라 소량의 아민계 촉진제를 섞을 수 있다. 촉진제는 이산화탄소 흡수반응 속도를 증가시킬 뿐만 아니라 이산화탄소를 분리하는 반응도 쉽게 일어나게 하는 효과가 있다. 흡수제의 농도가 5 ~ 65% (w/v) 범위에서 용액으로 사용하는 것이 바람직하다고 판단된다. 흡수제의 농도가 5% 이하인 경우 이산화탄소와 반응하는 속도가 매우 느리다. 농도가 65% 이상인 경우 이산화탄소가 흡수되는 양이 크고 흡수 속도도 빠르지만 많은 양의 흡수제가 사용되어 효율적이지 않을 가능성도 있기 때문이다.

[0030] 본 발명에서, 이산화탄소의 포집은 흡수제의 온도가 -20 내지 180℃, 바람직하게는 0 내지 100℃ 정도의 범위에서 수행된다. 이산화탄소의 흡수는 0.3 내지 100 MPa, 특히 바람직하게 0.5 내지 30 MPa 정도 범위, 압력에서 수행된다. 바람직한 이산화탄소의 포집은 흡수제인 히드라진과 이산화탄소간에 화합물이 생기면서 흰색 침전으로 용액에 가라앉는다.

### 발명의 효과

[0031] 본 발명의 특징과 효과는 하기와 같다.

[0032] 본 발명에 따른 히드라진 흡수제는 모노 에탄올 아민과 같은 기존의 알칸올 아민 흡수제가 가지고 있는 단점인 적은 물 흡수 용량, 쉬운 부식, 그리고 열적 불안전성과 같은 문제점을 획기적으로 개선하였다. 물 흡수 용량은 모노 에탄올 아민 용량의 2배로 높일 수 있으며, 히드라진 수용액의 경우에는 부식성이 거의 없어서 반응 용기를 쉽게 부식시키지 않고, 열적으로 히드라진은 매우 안정해서 100℃ 정도의 고온에서도 쉽게 분해가 일어나지 않는다.

[0033] 또한 이산화탄소를 포함하는 배기가스를 0.3 - 100 MPa 범위의 고압으로 만들어 히드라진 수용액에 넣어 넣게 되면 고체 분말(히드라지늄 카르복실레이트)로 쉽게 전환되기 때문에 이산화탄소를 포집하는데 필요한 시간과 에너지를 크게 절감할 수 있다. 또한 이산화탄소를 포집한 고체 분말을 물로 부터 쉽게 분리할 수 있다. 포집한 고체 분말(히드라지늄 카르복실레이트,  $\text{NH}_3^+\text{HNC}_2\text{O}_2^-$ )은 추가적인 에너지 공급 없이도 쉽게 물속에서 히드라진 ( $\text{NH}_2\text{NH}_2$ )과 이산화탄소( $\text{CO}_2$ )로 분리된다. 히드라진을 이용해서 이산화탄소를 효율적으로 흡수하고 분리 회수할 수 있는 이와 같은 방법은 기존에는 공개되지 않은 기술로서, 획기적인 기술이다.

[0034] 본 발명을 통해서 개발한 히드라진 흡수제는 기존의 알칸올 아민 흡수제에 비해 1) 물 흡수 용량이 아민 흡수제의 2배 이상이며, 2) 부식성이 약하고, 3) 열적으로 매우 안정하며, 4) 이산화탄소를 포집해서 생긴 화합물이 물속에서 안정한 고체 상태로 있어 분리가 간편하고, 5) 분리 회수 공정이 간편해서 추가 에너지 공급이 필요 없어서 친환경적이고 경제성이 있는 설비 운전 공정을 제공한다.

### 도면의 간단한 설명

[0035] 도 1은 본 발명에서의 히드라진 및 그 유도체에 의한 이산화탄소 흡수와 탈착 과정을 보여주는 반응도이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 본 발명은 이산화탄소의 흡수 용량이 크면서도 흡수 능력이 높고, 부식이 적고, 열적으로 안정한 주로 발전소나 산업 설비에서 나오는 배기가스로부터 높은 반응성으로 포집이 용이하면서도 포집된 이산화탄소의 탈착이 용이한 이산화탄소 흡수제를 제공하는데 있다.

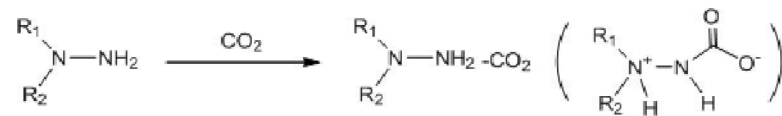
[0037] 히드라진( $\text{NH}_2\text{NH}_2$ )은 모노 에탄올 아민( $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ )와 같은 아민 계열의 화합물로서 상온에서 투명한 액체이다. 히드라진의 분자량(32.05)은 모노 에탄올 아민(61.08)에 비해서 반 정도로 작지만, 녹는점과 밀도는 모노 에탄올 아민과 비슷하다. 하지만, 끓는점은 모노 에탄올 아민(170 ℃)이 히드라진(114 ℃)에 비해서 높고, 염기의 세기도 모노 에탄올 아민( $\text{p}K_a=9.50$ )이 히드라진( $\text{p}K_a=8.10$ )에 비해서 강하다. 염기의 특성만으로 보면 모노 에탄

을 아민이 히드라진에 비해서 이산화탄소를 더 잘 포집할 수 있을 것으로 기대된다. 하지만 이러한 모노 에탄올 아민의 강한 흡수력이 이산화탄소 흡착 후에 다시 이산화탄소를 분리 하는 공정에서는 높은 에너지를 요구하게 되어 오히려 문제점으로 작용할 수 있다.

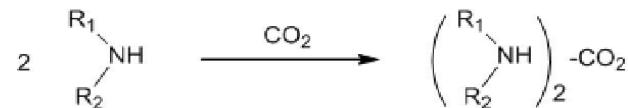
[0038] 히드라진을 이산화탄소 흡수제로 사용할 경우의 장점은 이산화탄소와 1:1로 결합할 수 있다는 점이다. 이런 결과는 본 발명자들이 선행 연구를 통해서 히드라진이 고압 이산화탄소와 반응할 경우 안정한 고체 분말을 잘 형성하고, 이 고체가 히드라진과 이산화탄소가 1:1 비율로 결합된 히드라지늄 카르복실레이트(hydrazinium carboxylate,  $\text{NH}_3^+\text{NHC}_2\text{O}_2^-$ )라는 것을 처음으로 규명하였다. 이 결과로 볼 때 히드라진 1몰은  $\text{CO}_2$  1몰을 포집할 수 있고, 히드라진의 몰 흡수 용량 비율의 최대치가 1.0이란 것을 의미한다. 이에 반해서 현재 사용하고 있는 모노 에탄올 아민은 몰 흡수 용량의 최대치가 0.5에 불과하다. 또한, 이산화탄소와의 친화력이 모노 에탄올 아민에 비해서 상대적으로 약하기 때문에 이산화탄소 분리가 용이할 수도 있다는 점이다.

[0039] 본 발명은 상온 상압에서 액체인 히드라진을 이산화탄소 흡수제로 도입함으로써, 몰 흡수 용량이 상용으로 쓰이고 있는 모노 에탄올 아민 흡수제에 비해서 거의 2배가 되고, 부식성이 거의 없고, 100℃ 정도에서도 쉽게 분해되지 않는 열적으로 매우 안정한 이산화탄소 흡수제에 관한 것이다.

[반응식 1]



[반응식 2]



[0044] 반응식 1은 본 발명의 히드라진 계열의 화합물에 의한 이산화탄소 포집에 관한 것이며, 반응식 2는 기존에 알려진 아민 계열의 화합물들을 이용한 이산화탄소 포집에 관한 반응식이다. 반응식 2는 아민 화합물 2분자에 이산화탄소 1 분자가 포집되므로, 아민 1 분자에는 최대 0.5 분자의 이산화탄소가 포집된다. 하지만 본 발명에서 제시하는 히드라진계 화합물들은 히드라진 1 분자가 이산화탄소 1분자를 포집하므로 이산화탄소 포집 효율이 2배가 됨을 알 수 있다.

[0045] 또한 상기 반응식 1의 역반응을 수행하면 아주 적은 에너지로도 이산화탄소를 탈착 할 수 있음도 확인 하였다(도 1 참조). 즉 생성된 고체를 용매로부터 분리한 후 다시 물이 포함된 용매를 가하면, 이산화탄소를 발생하면서 히드라진 및 그 유도체들을 원래 구조인 화학식 1로 전환된다. 이 과정은 상온에서부터 80℃ 까지 수행하였으며, 온도가 높아질수록 이산화탄소의 탈착이 촉진됨을 확인 하였다.

[0046] 상기의 이산화탄소 포집방법을 이용하여 히드라진 유도체를 유효성분을 포함시키는 경우 이산화탄소를 포집하는 흡수제로 이용가능하다. 이때 탄소수 1 - 4의 알코올, 탄소 수 2 - 8의 다이올(글리콜) 및 탄소 수 2 - 8의 에테르를 단독으로 사용하거나, 이들을 혼합하여 사용하거나, 물과 이들을 각각 혼합하여 사용하거나, 또는 물과 이들의 혼합물을 같이 사용하면 더욱 효과적으로 이산화탄소를 흡착하거나 탈착 할 수 있다.

[0047] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하기로 하나, 하기의 실시예는 본 발명을 예증하기 위한 것일 뿐, 본 발명을 제한하는 것은 아님을 이해하여야만 할 것이다.

[0048] **실시예 1 :**

[0049] 수분 함량이 약 36 중량 %인 히드라진 수화물 (hydrazine hydrate) 용액 5.0 g을 300 mL Parr 반응기 에 넣고 이산화탄소의 압력과 반응기의 온도를 조정해서 히드라지늄 카르복실레이트 (hydrazinium carboxylate,  $\text{H}_3\text{N}^+\text{HCO}_2^-$ , HC)를 제조하였다. 이산화탄소의 압력이 7.4 MPa 이고 온도는 50 ℃인 상태에서 5 시간 동안 반응하였다. 반응 후, 감압하여 잔류 이산화탄소는 기체로 날아가고 남은 고체를 20 mL의 메탄올로 5회 세척하고, 진공에서 3시간 건조시켜서 히드라지늄 카르복실레이트 고체를 얻었다. 사용한 hydrazine hydrate를 기준으로 얻은  $\text{H}_3\text{N}^+\text{HCO}_2^-$ 의 수율은 ~100 % (~ 7.59 g)이었다. 즉, 히드라진 1 분자 당 이산화탄소 포집율이 ~ 100 %임을 의미한다.

[0050] 생성물인  $\text{H}_3\text{N}^+\text{HCO}_2^-$ 에 대한 원소분석(단위 %) 결과

[0051] 원소(계산치, 실험치): C(15.74, 15.75), H(5.33, 5.31), N(36.84, 36.70)

[0052] 질량 분석 MS(EI+)m/z = 32[M]+, 31, 29, 17, 15

[0053] **비교 실시예 1 :**

[0054] Monoethanol amine (MEA) 12.2 g을 이산화탄소와 용매 없이 반응하였으며, 나머지는 실시예 1과 동일하다. 반응 후에 얻어진 화합물은 세정 과정없이 그 자체로 분석하였으며, 분석 결과 2-hydroxy-ethanaminium 2-hydroxy-ethylcarbamate ( $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NHCO}_2^-\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) 로 알려진 화합물 이었으며, 사용한 MEA 를 기준으로 얻은 수율은 ~ 94% (15.6 g) 이었다. 즉, MEA 1 분자 당 이산화탄소 포집율이 최대 47% 정도임을 의미한다.

[0055] **실시예 2 :**

[0056] 용매로써 에탄올 3 mL를 사용하였고, 나머지는 실시예 1과 같이 수행하여 고체를 얻었으며, 별도의 세정을 하지 않았다.

[0057] 사용한 hydrazine hydrate를 기준으로 얻은  $\text{H}_3\text{N}^+\text{HCO}_2^-$ 의 수율은 99% (7.52 g) 이상 이었다. 즉, 히드라진 1 분자 당 이산화탄소 포집율이 99% 이상임을 의미한다. 분석 결과는 실시예 1과 동일하였다.

[0058] **실시예 3 :**

[0059] 용매로써 메탄올 3 mL를 사용하였고, 나머지는 실시예 1과 같이 수행하여 고체를 얻었으며, 별도의 세정을 하지 않았다.

[0060] 사용한 hydrazine hydrate를 기준으로 얻은  $\text{H}_3\text{N}^+\text{HCO}_2^-$ 의 수율은 99% (7.52 g) 이상 이었다. 즉, 히드라진 1 분자 당 이산화탄소 포집율이 99% 이상임을 의미한다. 분석 결과는 실시예 1과 동일하였다.

[0061] **실시예 4 :**

[0062] 용매로써 에테르 5 mL를 사용하였고, 나머지는 실시예 1과 같이 수행하여 고체를 얻었으며, 별도의 세정을 하지 않았다.

[0063] 사용한 hydrazine hydrate를 기준으로 얻은  $\text{H}_3\text{N}^+\text{HCO}_2^-$ 의 수율은 98% (7.49 g) 이상 이었다. 즉, 히드라진 1 분자 당 이산화탄소 포집율이 98% 이상임을 의미한다. 분석 결과는 실시예 1과 동일하였다.

[0064] 실시예 5 :

[0065] 용매로써 메탄올 2 mL/에테르 2 mL를 사용하였고, 나머지는 실시예 1과 같이 수행하여 고체를 얻었으며, 별도의 세정을 하지 않았다.

[0066] 사용한 hydrazine hydrate를 기준으로 얻은  $\text{H}_3\text{N}^+\text{HCO}_2^-$ 의 수율은 98% (7.50 g) 이상 이었다. 즉, 히드라진 1 분자 당 이산화탄소 포집율이 98% 이상임을 의미한다. 분석 결과는 실시예 1과 동일하였다.

[0067] 실시예 6 :

[0068] 수분 함량이 약 50 중량 %인 히드라진 수화물 (hydrazine hydrate) 용액 6.4 g을 반응하였으며, 나머지는 실시예 1과 동일하다. 사용한 hydrazine hydrate를 기준으로 얻은  $\text{H}_3\text{N}^+\text{HCO}_2^-$ 의 수율은 98% 이상 (7.50 g) 이었다. 즉, 히드라진 1 분자 당 이산화탄소 포집율이 98% 이상임을 의미한다. 분석 결과는 실시예 1과 동일하였다.

[0069] 실시예 7 :

[0070] 수분 함량이 약 80 중량 %인 히드라진 수화물 (hydrazine hydrate) 용액 16.0 g을 반응하였으며, 나머지는 실시예 1과 동일하다. 사용한 hydrazine hydrate를 기준으로 얻은  $\text{H}_3\text{N}^+\text{HCO}_2^-$ 의 수율은 98% 이상 (7.45 g) 이었다. 즉, 히드라진 1 분자 당 이산화탄소 포집율이 98% 이상임을 의미한다. 분석 결과는 실시예 1과 동일하였다.

[0071] 실시예 8 :

[0072] 수분 함량이 약 96 중량 %인 히드라진 수화물 (hydrazine hydrate) 용액 20.0 g을 반응하였으며, 나머지는 실시예 1과 동일하다. 사용한 hydrazine hydrate를 기준으로 얻은  $\text{H}_3\text{N}^+\text{HCO}_2^-$ 의 수율은 98% 이상 (1.8 g) 이었다. 즉, 히드라진 1 분자 당 이산화탄소 포집율이 98% 이상임을 의미한다. 분석 결과는 실시예 1과 동일하였다.

[0073] 실시예 9 :

[0074] 이산화탄소의 압력을 3 MPa를 사용하고 반응시간을 12 시간으로 하였으며 나머지는 실시예 1과 동일하다, 사용한 hydrazine hydrate를 기준으로 얻은  $\text{H}_3\text{N}^+\text{HCO}_2^-$ 의 수율은 98% 이상 (7.51 g) 이었다. 즉, 히드라진 1 분자 당 이산화탄소 포집율이 98% 이상임을 의미한다. 분석 결과는 실시예 1과 동일하였다.

[0075] 실시예 10 :

[0076] 이산화탄소의 압력을 0.5 MPa를 사용하고 반응시간을 12 시간으로 하였으며 온도는 0 °C 이고, 히드라진 용액을 0.5 g 사용하고 나머지는 실시예 1과 동일하다, 사용한 hydrazine hydrate를 기준으로 얻은  $\text{H}_3\text{N}^+\text{HCO}_2^-$ 의 수율은 98% 이상 (0.749 g) 이었다. 즉, 히드라진 1 분자 당 이산화탄소 포집율이 98% 이상임을 의미한다. 분석 결과는 실시예 1과 동일하였다.

[0077] 비교 실시예 2 :

[0078] Monoethanol amine (MEA) 1.22 g을 사용하고, 이산화탄소의 압력을 0.5 MPa를 사용하고 반응시간을 12 시간으로 하였으며 온도는 0 °C 이고 나머지는 비교 실시예 1과 동일하게 진행하였다. 반응을 통해서 얻어진 화합물은 2-hydroxy-ethanaminium-2-hydroxy-ethylcarbamate로 알려진 화합물과 MEA의 혼합물이었으며, 얻어진 혼합물

의 총질량은 1.43 g 이었다. 즉 0.21 g의 질량 증가가 있었으며, 이는 사용한 MEA를 기준으로 환산한 이산화탄소 포집률이 ~ 23% 임을 의미한다.

[0079] 실시예 11:

[0080] 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하되, 고체 이산화탄소인 드라이 아이스 50 g을 이산화탄소의 공급원으로 해서 반응을 완결하였다. 사용한 hydrazine hydrate를 기준으로 얻은  $\text{H}_3\text{N}^+\text{HCO}_2^-$ 의 수율은 98% 이상이었다. 즉, 히드라진 1 분자 당 이산화탄소 포집율이 98% 이상 임을 의미한다. 분석 결과는 실시예 1과 동일하였다.

[0081] 실시예 12:

[0082] 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하되, 이산화탄소와 산소의 비율이 2:1 즉,  $\text{P}(\text{CO}_2)/\text{P}(\text{O}_2) = 5.0/2.5$ , 총 압력 7.5 MPa인 혼합 기체를 사용하여 반응을 완결하였다. 사용한 hydrazine hydrate를 기준으로 얻은  $\text{H}_3\text{N}^+\text{HCO}_2^-$ 의 수율은 ~ 100% 이었다. 즉, 히드라진 1 분자 당 이산화탄소 포집율이 ~ 100% 임을 의미하며, 히드라진의 분해는 일어나지 않았음을 의미한다. 분석 결과는 실시예 1과 동일하였다.

[0083] 실시예 13:

[0084] 실시예 11과 동일한 방법으로 실시하되, 이산화탄소와 산소의 비율이 1:2 즉,  $\text{P}(\text{CO}_2)/\text{P}(\text{O}_2) = 2.5/5.0$ , 총압력 7.5 MPa 상태로 반응을 완결하였다. 수율 및 분석 결과는 실시예 1 과 거의 동일하였다.

[0085] 실시예 14:

[0086] 실시예 11과 동일한 방법으로 실시하되, 이산화탄소와 산소의 비율이 1:4 즉,  $\text{P}(\text{CO}_2)/\text{P}(\text{O}_2) = 10/40$ , 총압력 5.0 MPa 상태로 반응을 완결하였다. 수율 및 분석 결과는 실시예 1 과 거의 동일하였다.

[0087] 실시예 15 :

[0088] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 히드라진 하이드레이트 대신 1-메틸 히드라진 4.60 g 을 사용하였다. 생성된 분말은 분석 결과 화학식으로는 2-메틸 히드라진 카르복실 산 2-메틸 히드라지늄 카르복실레이트 (2-methyl hydrazinium carboxylate,  $(\text{CH}_3)_2\text{H}_2\text{N}^+\text{HCO}_2^-$ )로 표현되는 화합물이었다. 사용한 1-메틸 히드라진을 기준으로 얻은  $(\text{CH}_3)_2\text{H}_2\text{N}^+\text{HCO}_2^-$ 의 수율은 97 % (8.74 g) 이상 이었다. 이는 메틸 히드라진 1 분자 당 이산화탄소 포집율이 97 % 이상임을 의미한다. 생성물인  $(\text{CH}_3)_2\text{H}_2\text{N}^+\text{HCO}_2^-$ 에 대한 원소분석(단위 %) 결과는

[0089] 원소(계산치, 실험치): C(26.66, 26.57), H(6.71, 6.76), N(31.10, 30.96)

[0090]  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ , 27 °C)  $\delta$  4.96 (br s, 2H,  $-\text{NH}$  &  $-\text{N}^+\text{H}_2$ ), 2.68 (br. s, 3H,  $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ , 27 °C)  $\delta$  38.0 ( $\text{CH}_3$ ), 160.1 ( $\text{C}=\text{O}$ ).

[0091] 실시예 16 :

[0092] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 히드라진 하이드레이트 대신 2-hydrazinoethanol 7.61 g 을 사용하였다.

[0093] 이 분말은 분석 결과 화학식으로는 2-(2-hydroxyethyl)hydrazinium carboxylate,  $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{H}_2\text{N}^+\text{HCO}_2^-$ 로 표현되는 화합물이었다. 2-hydrazinoethanol 을 기준으로 얻은  $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{H}_2\text{N}^+\text{HCO}_2^-$ 의 수율은 ~ 95 % (11.5 g) 이

상 이었다. 이는 2-hydrazinoethanol 1 분자 당 이산화탄소 포집율이 95 % 이상임을 의미한다. 생성물인  $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}^+\text{HCO}_2^-$ 에 대한 원소분석(단위 %) 결과는

[0094] 원소(계산치, 실험치): C(30.00, 29.57), H(6.71, 6.86), N(23.32, 23.71)

[0095]  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ , 27 °C)  $\delta$  2.90 (br s, 2H,  $\text{CH}_2\text{-N}$ ), 3.70 (br s, 2H,  $\text{CH}_2\text{-OH}$ ), 4.98 (m, 3H,  $\text{OH}$ ,  $\text{-NH}$  &  $\text{-N}^+\text{H}_2$ ),  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ , 27 °C)  $\delta$  55.1 ( $\text{CH}_2\text{-N}$ ), 58.4 ( $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 164.6 ( $\text{C=O}$ ).

[0096] **실시예 17 :**

[0097] 상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 히드라진 하이드레이트 대신 1, 1-디메틸 히드라진 6.01 g 을 사용하였다. 생성된 분말은 원소 분석 결과 화학식으로는 2,2-디메틸 히드라지늄 카르복실레이트 (2,2-dimethyl hydrazinium carboxylate,  $(\text{CH}_3)_2\text{HN}^+\text{HCO}_2^-$ )로 표현되는 화합물이었다. 사용한 1,1-디메틸 히드라진을 기준으로 얻은  $(\text{CH}_3)_2\text{HN}^+\text{HCO}_2^-$ 의 수율은 94 % (9.78 g) 이상이었다. 이는 1, 1-디메틸 히드라진 1 분자당 이산화탄소 포집율이 94 % 이상임을 의미한다. 생성물인  $(\text{CH}_3)_2\text{HN}^+\text{HCO}_2^-$ 에 대한 원소분석 (단위 %) 결과는

[0098] 원소(계산치, 실험치): C(34.61, 34.56), H(7.75, 7.78), N(26.91, 26.79)

[0099]  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ , 27 °C)  $\delta$  2.47 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 4.92 (br s, 2H,  $\text{-NH}$  &  $\text{-N}^+\text{H}$ );  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ , 27 °C)  $\delta$  49. 0 (br,  $\text{CH}_3$ ), 160.1 ( $\text{C=O}$ ).

[0100] **실시예 18:**

[0101] 상기 실시예 1에서 얻어진 고체 히드라지늄 카르복실레이트 (hydrazinium carboxylate,  $\text{H}_3\text{N}^+\text{HCO}_2^-$ , HC) 0.76 g 을 10 mL flask에 넣고 잘 밀봉한 후 물 1.8 g을 가하였다. 이 혼합물을 30 °C water bath에서 3시간 교반하였다. 이산화탄소 발생 후 남아있는 용액의 질량은 2.20 g 이었으며, 발생된 기체 이산화탄소는 1.71 g의 바륨하이드록사이드  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  (10.0 mmol) 를 0.5 L의 물에 용해한 용액에 bubbling 하였다. 생겨난 흰색 침전물을 여과기로 여과하고, 메탄올 용매 10 mL를 사용하여 수분을 제거하였다. 이 과정을 3회 반복하여 1.58 g 의 흰색 침전물을 얻었으며, XRD로 분석한 결과, 이 물질이  $\text{BaCO}_3$ 임을 확인 하였다 (Ba 기준 수율 ~ 80%).

[0102] 이 반응식은 아래와 같다.

[0103]  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{BaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

[0104] 상기 결과로부터 약 80%의 히드라지늄 카르복실레이트 (hydrazinium carboxylate,  $\text{H}_3\text{N}^+\text{HCO}_2^-$ , HC)가 이산화탄소를 잃고 히드라진 하이드레이트로 변환 되었음을 알 수 있다.

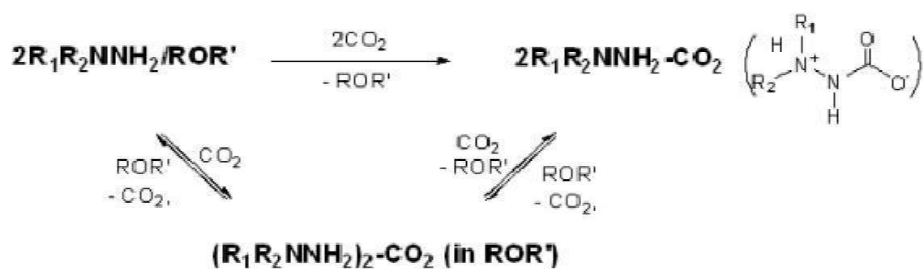
[0105] **실시예 19:**

[0106] 반응 온도를 80 °C에서 1시간 반응하고 나머지는 실시예 18과 모두 동일하다. 약 2.2 g의 반응 용액과 1.93 g의  $\text{BaCO}_3$ 를 얻었다. 이 결과로부터 거의 100%의 히드라지늄 카르복실레이트 (hydrazinium carboxylate,  $\text{H}_3\text{N}^+\text{HCO}_2^-$ , HC) 이산화탄소를 잃고 히드라진 하이드레이트로 변환 되었음을 알 수 있다.

- [0107] 실시예 20:
- [0108] 메탄올 3 g을 사용하였고 나머지는 실시예 19와 동일하다.
- [0109] 결과는 실시예 19와 거의 동일하였다.
- [0110] 실시예 21:
- [0111] 프로판올 3 g을 사용하였고 나머지는 실시예 19와 동일하다.
- [0112] 결과는 실시예 19와 거의 동일하였다.
- [0113] 실시예 22:
- [0114] 에틸렌글리콜 3 g을 사용하였고 나머지는 실시예 19와 동일하다.
- [0115] 결과는 실시예 19와 거의 동일하였다.
- [0116] 실시예 23:
- [0117] 1,4-부탄디올 3 g을 사용하였고 나머지는 실시예 19와 동일하다.
- [0118] 결과는 실시예 19와 거의 동일하였다.
- [0119] 실시예 24:
- [0120] 물 1.0 g과 메탄올 1 g을 사용하였고 나머지는 실시예 19와 동일하다.
- [0121] 결과는 실시예 19와 거의 동일하였다.
- [0122] 실시예 25:
- [0123] 물 1.0 g과 에틸렌글리콜 2 g을 사용하였고 나머지는 실시예 19와 동일하다.
- [0124] 결과는 실시예 19와 거의 동일하였다.
- [0125] 실시예 26:
- [0126] 메탄올 1 g과 에틸렌글리콜 2 g을 사용하였고 나머지는 실시예 19와 동일하다.
- [0127] 결과는 실시예 19와 거의 동일하였다.
- [0128] 실시예 27:
- [0129] 물 1.0 g, 메탄올 1 g 그리고 에테르 1 g 을 사용하였고 나머지는 실시예 19와 동일하다. 결과는 실시예 19와 거의 동일하였다.
- [0130] 실시예 28:
- [0131] 메탄올 2 g 그리고 에테르 1 g 을 사용하였고 나머지는 실시예 19와 동일하다. 결과는 실시예 19와 거의 동일하였다.

도면

도면1



R = R' = H; H<sub>2</sub>O

R = alkyl, R' = H; alcohol

R = R' = alkyl; ether