

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 (43) 공개일자	10-2016-0044264 2016년04월25일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.)	C07C 229/06 (2006.01) C07C 227/12 (2006.01)	(71) 출원인	경희대학교 산학협력단
	C07C 235/52 (2006.01) C22B 3/28 (2006.01)		경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
(21) 출원번호	10-2014-0139059	(72) 발명자	김학원
(22) 출원일자	2014년10월15일		경기도 용인시 기흥구 이현로29번길 86-7, 107동 1001호 (보정동, e편한세상대림아파트)
심사청구일자	2014년10월15일		안진호
		(74) 대리인	안소영
			경기도 용인시 기흥구 서그내로 46-4, 205호 (서천동, 동구원룸)
			(뒷면에 계속)

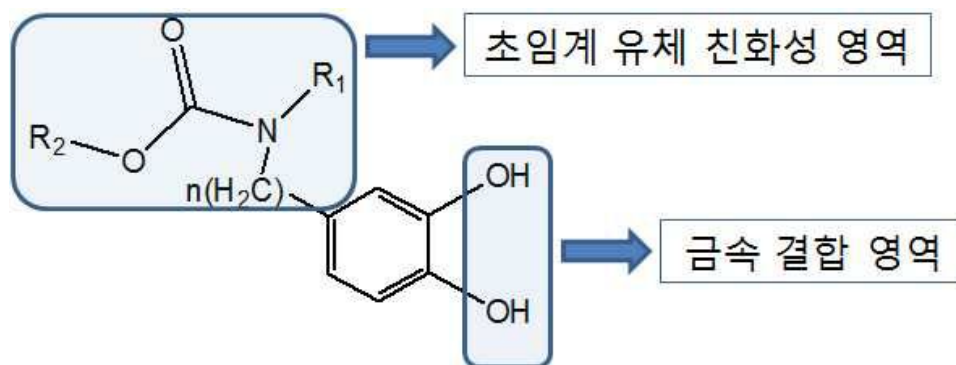
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 초임계 추출용 신규 킬레이트 리간드, 이의 제조방법 및 이를 이용한 금속추출방법

(57) 요약

본 발명은 초임계 추출용 신규 킬레이트 리간드인 카테콜아민 유도체 화합물, 이의 제조방법 및 이를 이용한 금속추출방법을 제공한다. 본 발명에 따르면, 초임계 유체 및 상기 카테콜아민 유도체를 이용하여 방사성 오염물 또는 방사성 폐기물 내 금속 성분, 특히 세슘을 경제적이며 환경친화적으로 추출할 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

오유리

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732, 경희대학교
국제캠퍼스 우정원 (서천동)

민지은

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732, 경희대학교
국제캠퍼스 201호 (서천동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20140012

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 연구재단

연구사업명 원자력연구기반확충사업

연구과제명 초임계유체를 이용한 제염법 연구

기 여 율 1/1

주관기관 경북대학교

연구기간 2013.12.01 ~ 2014.11.30

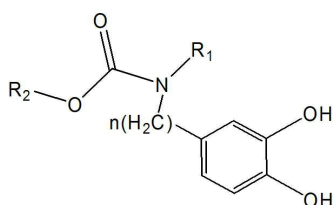
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 카테콜아민 유도체 화합물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R₁은 C₁~C₆의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기이고,

R₂는 t-부틸, 벤질, 비닐, 알릴, 또는 9-플루오레닐메틸이고,

n은 1 내지 4의 정수이다.

청구항 2

제1항에 있어서, R₁은 C₁~C₆의 직쇄 알킬기인 카테콜아민 유도체 화합물.

청구항 3

제2항에 있어서, R₁은 메틸인 카테콜아민 유도체 화합물.

청구항 4

제1항에 있어서, R₂는 t-부틸 또는 벤질인 카테콜아민 유도체 화합물.

청구항 5

제4항에 있어서, R₂는 t-부틸인 카테콜아민 유도체 화합물.

청구항 6

제1항에 있어서, n은 1인 카테콜아민 유도체 화합물.

청구항 7

제1항에 있어서, R₁은 C₁~C₆의 직쇄 알킬기이고, R₂는 t-부틸이고, n은 1인 카테콜아민 유도체 화합물.

청구항 8

제1항에 있어서, 액체 또는 초임계 상태의 유체를 이용한 금속추출에 사용되는 카테콜아민 유도체 화합물.

청구항 9

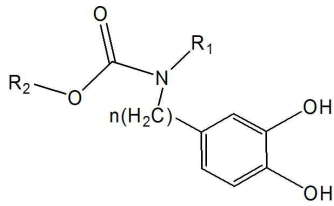
(S1) 하기 화학식 2의 화합물과 R₁NH₂를 반응시켜 이민 화합물을 제조한 후 연속적으로 환원반응시켜 하기 화학식 3의 화합물을 제조하는 단계; 및

(S2) 상기 화학식 3의 화합물과 하기 화학식 4a 또는 4b의 화합물을 반응시켜 하기 화학식 1의 화합물을 제조하

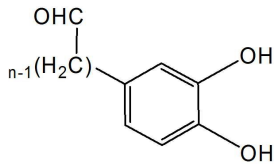
는 단계;

를 포함하는 하기 화학식 1로 표시되는 카테콜아민 유도체 화합물의 제조방법.

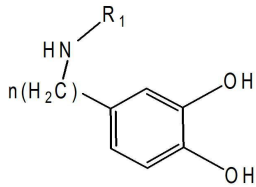
[화학식 1]



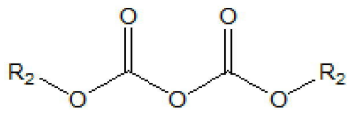
[화학식 2]



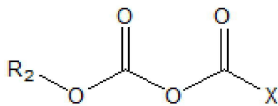
[화학식 3]



[화학식 4a]



[화학식 4b]



상기 화학식에서,

R₁, R₂ 및 n은 제1항에서 정의한 바와 같고,

X는 할로젠이다.

청구항 10

(S1) 금속 성분을 함유하는 피추출물질에 액체 또는 초임계 상태의 유체 및 하기 화학식 1로 표시되는 카테콜아민 유도체 화합물을 포함하는 금속추출 조성물을 첨가하는 단계;

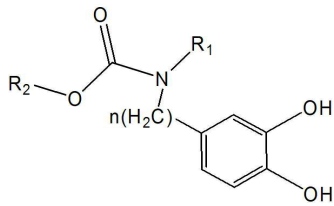
(S2) 상기 금속 성분이 상기 카테콜아민 유도체와 킬레이트를 형성하여 상기 액체 또는 초임계 상태의 유체에 용해될 수 있도록 상기 피추출물질과 상기 금속추출 조성물을 소정의 시간동안 혼합하는 단계;

(S3) 상기 피추출물질과 상기 금속추출 조성물을 분리하는 단계; 및

(S4) 상기 분리된 금속추출 조성물로부터 액체 또는 초임계 상태의 유체를 제거하여 금속을 회수하는 단계;

를 포함하는 금속추출방법.

[화학식 1]



상기 화학식에서,

R_1 , R_2 및 n 은 제1항에서 정의한 바와 같다.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 액체 또는 초임계 상태의 유체는 액체 또는 초임계 상태의 이산화탄소인 금속추출방법.

청구항 12

제10항에 있어서, 상기 피추출물질은 방사성 오염물 또는 방사성 폐기물인 금속추출방법.

청구항 13

제10항에 있어서, 상기 금속 성분은 세슘(Cs)인 금속추출방법.

청구항 14

제10항에 있어서, 상기 금속추출 조성물은 보조 리간드를 더 포함하는 금속추출방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 보조 리간드는 퍼플루오로옥탄술포산 테트라에틸암모늄염(NEt_4PFOSA , perfluoro-1-octane sulfonic acid tetraethyl ammonium salt)인 것을 특징으로 하는 금속추출방법.

청구항 16

제10항에 있어서, 상기 카테콜아민 유도체는 금속 성분 대비 10 내지 100 당량인 금속추출방법.

청구항 17

제14항에 있어서, 상기 보조 리간드는 금속 성분 대비 10 내지 100 당량인 금속추출방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 액체 또는 초임계 상태의 유체를 이용하여 금속 추출에 킬레이트 리간드로 사용되는 신규한 카테콜아민 유도체, 이의 제조방법 및 이를 이용한 금속추출방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 원자력산업에서 방사성 오염물의 제염과 방사성 폐기물의 처리 및 처분은 매우 중요한 분야이다. 특히, 방사성 오염 토양의 제염, 발전소에서 발생하는 방사성 오염물의 처리 그리고 사용 후 핵연료의 재처리 공정 등에 보다 환경친화적으로 폐기물을 적게 발생시키는 효율적인 공정의 개발이 요구되고 있다.

[0003] 기존의 처리공정은 산 침출 및 용매 추출에 의존하는데, 산 침출은 강한 산을 사용하므로 많은 양의 2차 폐기물이 발생되고, 용매 추출에 사용되는 유기용매는 향후 환경규제로 인해 사용이 제한 될 것으로 예상된다. 현재 우라늄 추출 등의 원자력산업 분야에서 추출시 사용되는 킬레이트제는 인(phosphorus)계 화합물인 트리부틸포스페이트(tributylphosphate, TBP)가 일반적이는데, 상기 화합물은 불가연성이므로 최종적으로 추출제 자체가 오염

물로 되는 문제점이 있다 (M. A. Maheswari et al, Talanta, 65, 735, 2005). 따라서, 상기 인계 화합물을 대체하기 위해 많은 연구가 이루어지고 있다 (G. Thiollet et al, Sol. Extr. Ion Exch., 7, 813, 1989; E.A. Mowafy et al, Sol. Extr. Ion Exch., 20, 177, 2002).

[0004] 한편, 초임계 유체는 호손[Hawthorne, S. B., Anal. Chem. 62:633A-642A(1990)]에 의해 기술된 바와 같이, 그들의 질량 이동 특성덕분에 추출용매로서 상당한 주목을 받아 왔다. 특히, 이산화탄소는 무독성이고, 불연성이며, 상대적으로 불활성이고, 추출단위당 비용이 상대적으로 저렴하며, 유독성이 있는 일반적인 유기용매에 비하여 무해하다는 장점이 있다. 따라서, 이산화탄소는 맥휴 및 크루코니스[McHugh, M.A. and Krukonis, V.J., Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practise, 2nd ed., Butterworth-Heinemann, Newton, MA(1993)]에 의해 기술된 바와 같이, 환경친화형 추출용 대체 용매로서 주목을 받아왔고, 이 분야의 연구도 활발하게 진행 중이다.

[0005] 하지만, 이산화탄소의 비극성의 물리적 성질은 대부분의 극성 물질, 고분자 물질, 이온, 금속성 물질에 대한 용해성이 크게 떨어지기 때문에 광범위하게 응용되지 못하고 있다. 이러한 한계를 극복하기 위해서는, 이산화탄소 유체와 상기에서 언급한 극성 물질의 섞이지 않는 계면을 활성화시켜주는 계면활성제를 개발하는 것이 필요하다.

[0006] 따라서, 초기에는 기존에 개발된 계면활성제를 초임계 이산화탄소용 계면활성제로 사용 하려는 노력이 이루어졌고 (Consani, K. A. et. al., J. of Supercritical Fluids, 1990, 3, 51.) 이런 과정에서, 초임계 이산화탄소에 적용 가능한 화합물의 구조가 조금씩 알려졌고, 현재는 많은 연구그룹에서 이산화탄소 내에서 효과적으로 용해되어, 계면활성제로 사용가능한 화합물이 새롭게 개발되어지고 있지만, 아직까지 일부 화합물에 국한되어 사용되어졌다(Woods H. M. et al., J. Mater. Chem. 2004, 14, 1663. Desimone J. M. et al., Curr. Opin.Solid. State Materi. Sci. 2001, 5, 333, Johnston K.P et al., Science 1996, 217, 624, Harrison, K et al., Langmuir 1994, 10, 3536, Liu Juncheng et al., Langmuir 2002, 18, 3086, Eastoe J. et al., Current Opinon in Colloid and Interface Science 2003, 8, 267. Lehmler, H-J. Chemosphere 2005, 58, 1471. H-S, Hwang et al., Macromolecules 2005, 00, 00, D. Bonafoux et al., J. of Fluorine chemistry 2001, 11, 101. Eastoe J. et al.. Phys. Chem. 2000, 2, 5235, Lee Jr. et al., J. Phys. Chem. B 2001, 105, 3540, 및 Liu, Z.-T. et al., Langmuir 2001, 17, 274)

[0007] 그러나, 기존의 계면활성제들은 방사능 오염토양 또는 방사능 폐기물 내에 다량 검출되는 것으로 알려져 있는 세슘(Cs)을 추출하는 능력이 떨어지는 문제점이 있다. 세슘은 인체에 많이 노출될 경우, 암과 백혈병을 일으킬 수 있으므로, 방사능 폐기물 등으로부터 세슘 추출능력이 뛰어난 물질이 개발이 요구되어 시급하였다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제0628915호
(특허문헌 0002) 대한민국 등록특허공보 제0675356호
(특허문헌 0003) 대한민국 등록특허공보 제0730021호
(특허문헌 0004) 대한민국 등록특허공보 제0768121호
(특허문헌 0005) 대한민국 등록특허공보 제0893383호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은 초임계 유체 내에서 용해되며 금속성분을 포집할 수 있으며, 특히 세슘을 포집할 수 있는 신규 킬레이트 리간드를 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 다른 목적은 본 발명의 신규 킬레이트 리간드의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 또 다른 목적은 본 발명의 신규 킬레이트 리간드를 이용하는 금속추출방법을 제공하는 것이다.

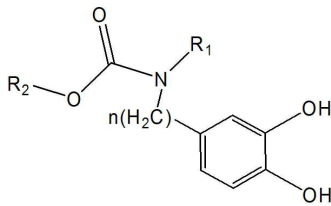
과제의 해결 수단

[0012] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명은 신규 킬레이트 리간드, 이의 제조방법 및 이를 이용하는 금속추출방법을 제공한다. 이하에서는 이에 대하여 상세히 살펴본다.

[0013] 카테콜아민 유도체 화합물

[0014] 본 발명은 액체 또는 초임계 상태의 유체를 이용하여 금속이온 및 금속산화물을 추출하는 금속추출에 사용되는 킬레이트 리간드로 하기 화학식 1의 화합물로 표시되는 카테콜아민 유도체 화합물을 제공한다.

[0015] [화학식 1]



[0016]

상기 화학식 1에서,

[0017]

[0018] R₁은 C₁~C₆의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기이고,

[0019]

[0020] R₂는 t-부틸, 벤질, 비닐, 알릴, 또는 9-플루오렌메틸이고,

[0021]

[0022] n은 1 내지 4의 정수이다.

[0023]

[0024] 본 발명의 일 구체예에 따르면, R₁은 C₁~C₆의 직쇄 알킬기인 것이 보다 바람직하고, 이 중 메틸인 것이 가장 바람직하다.

[0025]

[0026] 본 발명의 다른 구체예에 따르면, R₂는 t-부틸 또는 벤질인 것이 보다 바람직하고, 이 중 t-부틸인 것이 가장 바람직하다.

[0027]

[0028] 또한, 본 발명의 또 다른 구체예에 따르면, n은 1인 것이 가장 바람직하다.

[0029]

[0030] 또한, 본 발명의 바람직한 구체예에 따르면, R₁은 C₁~C₆의 직쇄 알킬기이고, R₂는 t-부틸이고, n은 1일 수 있다.

[0031]

[0032] 도 1에 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 화학식 1의 카테콜아민 유도체 화합물은, 금속과 결합하는 영역(카테콜의 다이올 부분)과 액체 또는 초임계 상태의 유체와 친화력이 높은 부분(카테콜과 연결된 카바메이트 부분)을 한 분자 내에 존재하도록 하여 금속과의 결합시 용해도를 높여 추출효과를 증가시킬 수 있도록 설계하였다.

[0033]

[0034] 위와 같은 특성을 가지는 본 발명의 카테콜아민 유도체 화합물은 초임계 유체, 특히 이산화탄소 내에서 용해되어 압력 및 온도 등의 간단한 조작에 의해 쉽게 추출물과 추출용매의 분리가 가능하게 하여 추출물만을 포집할 수 있게 하고, 사용된 이산화탄소 용매는 회수용 응축시스템을 통해 재사용할 수 있어 이차 오염물을 전혀 발생시키지 않는 작용효과를 나타낸다. 즉, 종래 유기용매추출방법에서 사용되던 인계 킬레이트제의 문제점을 해결하고 방사성 분위기에서 안정성을 나타내며 금속, 특히 세슘(Cs)과의 친화력을 나타낸다. 따라서, 본 발명의 카테콜아민 유도체 화합물은 원자력 산업 분야에서 방사성 오염물 또는 방사성 폐기물로부터 금속을 추출하는데 유용하게 사용될 수 있다.

[0035]

[0027] 카테콜아민 유도체 화합물의 제조방법

[0028]

[0029] 본 발명은 신규 킬레이트 리간드인 카테콜아민 유도체 화합물의 제조방법을 제공한다.

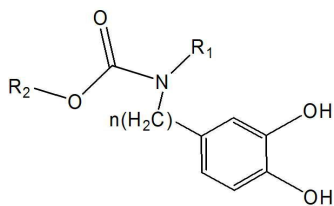
[0030]

[0031] 본 발명의 제조방법은, (S1) 하기 화학식 2의 화합물과 R₁NH₂를 반응시켜 이민 화합물을 제조한 후 연속적으로

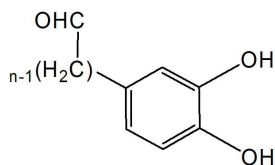
[0032]

환원반응시켜 하기 화학식 3의 화합물을 제조하는 단계; 및 (S2) 상기 화학식 3의 화합물과 하기 화학식 4a 또는 4b의 화합물을 반응시켜 하기 화학식 1의 화합물을 제조하는 단계를 포함한다.

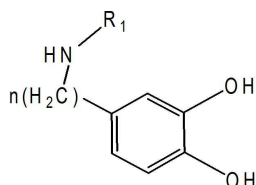
[화학식 1]



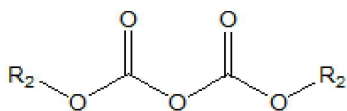
[화학식 2]



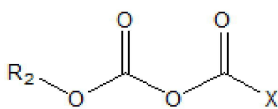
[화학식 3]



[화학식 4a]



[화학식 4b]



상기 화학식에서,

R₁은 C₁~C₆의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기이고,

R₂는 t-부틸, 벤질, 비닐, 알릴, 또는 9-플루오레닐메틸이고,

n은 1 내지 4의 정수이고,

X는 할로젠이다.

상기 (S1) 단계는 통상적인 환원성 아민화 반응(Reductive Amination) 조건에 따라 수행될 수 있다.

또한, 상기 (S2) 단계는 통상적인 아민 보호화(Protecting) 반응의 조건에 따라 수행될 수 있다.

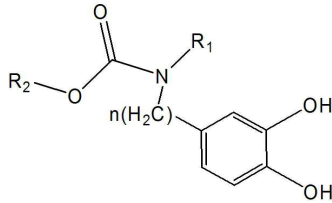
본 발명의 제조방법에 따라, 본 발명의 카테콜아민 유도체 화합물을 쉽고 경제적으로 제조할 수 있다.

카테콜아민 유도체 화합물을 이용한 금속추출방법

본 발명은 본 발명에 따라 제조되는 카테콜아민 유도체 화합물을 이용한 금속추출방법을 제공한다.

[0050] 본 발명의 금속추출방법은, (S1) 금속 성분을 함유하는 피추출물질에 액체 또는 초임계 상태의 유체 및 하기 화학식 1로 표시되는 카테콜아민 유도체 화합물을 포함하는 금속추출 조성물을 첨가하는 단계; (S2) 상기 금속 성분이 상기 카테콜아민 유도체와 킬레이트를 형성하여 상기 액체 또는 초임계 상태의 유체에 용해될 수 있도록 상기 피추출물질과 상기 금속추출 조성물을 소정의 시간동안 혼합하는 단계; (S3) 상기 피추출물질과 상기 금속추출 조성물을 분리하는 단계; 및 (S4) 상기 분리된 금속추출 조성물로부터 액체 또는 초임계 상태의 유체를 제거하여 금속을 회수하는 단계를 포함한다.

[0051] [화학식 1]



[0052]

[0053] 상기 화학식에서,

[0054] R₁은 C₁~C₆의 직쇄 또는 분지쇄 알킬기이고,

[0055] R₂는 t-부틸, 벤질, 비닐, 알릴, 또는 9-플루오레닐메틸이고,

[0056] n은 1 내지 4의 정수이다.

[0057] 본 발명에 있어서, 상기 액체 또는 초임계 상태의 유체는 공지의 액체 또는 초임계 상태의 유체, 예를 들면 액체 또는 초임계 상태의 이산화탄소, 탄화수소류, 할로젠 치환된 탄화수소류, 에테르 또는 저급알콜일 수 있으며, 비교적 구하기 쉽고 저가이며 취급이 용이하고 독성이 없으며 반응성이 낮은 이산화탄소가 가장 바람직하다. 도 2는 본 발명의 금속추출방법에 사용되는 초임계 유체의 일례인 이산화탄소의 적용범위를 도시한 상평형도이다.

[0058] 또한, 본 발명에 있어서, 상기 금속성분을 함유하는 피추출물질은 방사성 오염물 또는 방사성 폐기물일 수 있다. 이러한 방사성 오염물 또는 방사성 폐기물은 고체, 액체 또는 이들의 혼합물의 형태일 수 있으며, 본 발명의 금속추출방법에서 그 형태가 제한되는 것은 아니다.

[0059] 또한, 본 발명에 있어서, 상기 금속성분은 킬레이트제와 결합가능한 금속종, 예를 들어 철(Fe), 구리(Cu), 아연(Zn), 코발트(Co), 세슘(Cs) 또는 스트론튬(Sr) 등일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다. 다만, 기존의 금속추출방법은 세슘 추출능력이 열악하였으나, 본 발명의 금속추출방법은 카테콜아민 유도체 화합물을 킬레이트제로 사용함으로써 세슘 추출능력이 매우 우수하다.

[0060] 본 발명에 있어서, 상기 금속추출 조성물 내에서 상기 카테콜아민 유도체는 금속 성분 대비 10 내지 100인 당량의 양으로 첨가하는 것이 바람직하다. 상기 카테콜아민 유도체가 금속 성분 대비 10 당량 미만으로 첨가되는 경우에는 추출효과가 미미하여 본 발명의 목적을 달성하기 힘들고, 100 당량을 초과하는 경우에는 추출효과에는 큰 차이가 없어 경제적으로 이익이 되지 않기 때문이다.

[0061] 본 발명의 일 구체예에 따르면, 상기 금속추출 조성물은 보조 리간드를 더 포함할 수 있다. 상기 보조 리간드는 금속 이온이 리간드에 결합된 킬레이트 화합물의 전하를 중화시키는 역할을 한다. 금속 이온과 결합한 킬레이트 화합물은 금속 이온의 전하 때문에 양이온의 성질을 띠므로 킬레이트 화합물의 전하를 중화시킬 수 있는 짝이온을 필요로 하며, 상기 짝이온은 상기 킬레이트 화합물이 액체 또는 초임계 상태의 유체에 용이하게 용해되도록 액체 또는 초임계 상태의 유체와 친화력이 있는 것이 바람직하다. 본 발명의 금속추출방법에 사용가능한 상기 보조 리간드는 기존의 금속추출에 사용가능한 것으로 알려진 보조 리간드 모두가 사용 가능하다. 예를 들어, 퍼플루오로옥탄술포산 테트라에틸암모늄염(Perfluorooctanesulfonic acid tetraethyl ammonium salt), 헵타데카플루오로옥탄술포산 테트라부틸암모늄염(Heptadecafluorooctanesulfonic acid tetrabutyl ammonium salt), 퍼플루오로옥탄술포산 칼륨염(Perfluorooctanesulfonic acid potassium salt), 1-메틸-3-(1H,1H,2H,2H-퍼플루오로옥틸)이미다졸륨 헥사플루오로포스페이트(1-Methyl-3-(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl)imidazolium hexafluorophosphate), 퍼플루오로노나노산 나트륨염(Perfluorononanoic acid sodium salt), 퍼플루오로옥탄산 암모늄염(Perfluorooctanoic acid ammonium salt), 펜타플루오로프로피온산

나트륨염(Pentafluoropropionic acid sodium salt)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것이 바람직하며, 이 중 퍼플루오로옥탄술포산 테트라에틸암모늄염(NEt_4PFOSA , Perfluorooctanesulfonic acid tetraethyl ammonium salt)이 가장 바람직하다.

[0062] 본 발명에 있어서, 상기 보조 리간드는 금속 성분 대비 10 내지 100 당량의 양으로 첨가하는 것이 바람직하다. 보조 리간드가 금속 성분 대비 10 당량 미만으로 첨가되는 경우에는 추출효과가 미미하여 본 발명의 목적을 달성하기 힘들고, 100 당량을 초과하는 경우에는 추출효과에는 큰 차이가 없어 경제적으로 이익이 되지 않기 때문이다.

[0063] 본 발명의 금속추출방법은 도 3에서 도시된 초고압 반응기를 이용하여 금속을 추출할 수 있다. 다만, 이에 한정되지 않는다.

[0064] 본 발명에 따른 금속추출방법은 신규 킬레이트 리간드가 이산화탄소 내에서 용해되어 압력 및 온도 등의 간단한 조작에 의해 기존의 유기용매추출보다 간단하고 효율적인 금속추출이 가능하고, 사용된 이산화탄소 용매는 회수용 응축시스템을 통해 재사용할 수 있어 폐기물의 발생이 거의 없고, 킬레이트 리간드의 소각처리가 가능하여 환경친화적이며, 신속하고 경제성이 뛰어나다. 또한, 본 발명의 금속추출방법은 본 발명의 카테콜아민 유도체 화합물을 킬레이트 리간드로 사용함으로써, 기존의 방법으로는 추출하기 어려웠던 세습까지 추출할 수 있다. 따라서, 본 발명의 금속추출방법은 원자력산업분야의 오염물 제거 및 폐기물 처리에 유용하게 사용될 수 있다.

발명의 효과

[0065] 이상에서 살펴본 바와 같이, 본 발명의 신규 킬레이트 리간드인 카테콜아민 유도체 화합물을 이용하여 방사성 오염물의 제염과 방사성 폐기물을 처리할 경우, 기존의 유기용매 추출보다 간단하고 효율적인 금속추출이 가능하고, 폐기물의 발생이 거의 없고 킬레이트 리간드의 소각처리가 가능하여 환경친화적이며, 신속하고 경제성이 뛰어난 처리가 가능하다. 또한, 기존의 추출방법으로 추출이 어려웠던 세습까지도 추출할 수 있는 작용효과를 나타낸다.

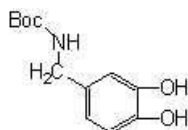
도면의 간단한 설명

[0066] 도 1은 본 발명의 초임계 추출용 킬레이트 리간드의 분자구조를 도식적으로 나타낸 분자구조도이다.
 도 2는 본 발명의 금속추출방법에 사용되는 초임계 유체의 일례인 이산화탄소의 상평형도이다.
 도 3은 본 발명의 초임계 추출에 사용되는 초고압 반응기의 개략적인 구조를 설명하기 위한 구조도이다.
 도 4는 본 발명의 초임계 추출용 킬레이트 리간드의 금속추출능력을 시험하기 위한 초고압 반응시스템의 개략도이다.
 도 5a 내지 도 5d는 본 발명의 실시예 1 내지 4에서 제조된 초임계 추출용 킬레이트 리간드의 CO_2 용해도 측정 곡선이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0067] 이하에서는 본 발명의 바람직한 실시예 및 실험예를 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 다만, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명에 대한 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위가 하기 실시예 및 실험예로만 제한되는 것은 아니다.

[0068] 비교예 : t-부틸 3,4-다이하이드록시벤질카바메이트(킬레이트 리간드 I)의 제조



Chemical Formula: $C_{12}H_{17}NO_4$
Molecular Weight: 239.27

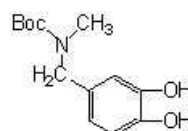
[0069]

[0070] 3,4-다이하이드록시벤질아민 하이드로브로마이드가 녹아 있는 테트라하이드로퓨란과 포화된 소듐바이카보네이트 혼합 용액에 다이-t-부틸 다이카보네이트를 가한 후, 상온에서 2 시간 동안 교반하였다. 에틸아세테이트를 이용하여 유기층을 추출하였다. 유기층을 브라인(brine, 포화소금물)으로 씻어주고, 남아있는 수분은 Na_2SO_4 로 완전히 제거하였다. 농축한 유기층을 실리카겔 크로마토그래피를 이용하여 에틸아세테이트:헥산(1:1) 조건에서 순수하게 분리하여 무색의 기름 형태의 화합물 I 을 수득하였다.

[0071] ^1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz): δ (ppm) 1.44 (s, 9H), 4.07 (s, 2H), 6.56 (d, J = 6.2 Hz, 1H), 6.72 (s, 1H), 6.76 (d, J = 6.2 Hz, 1H)

[0072] ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): δ (ppm) 28.2, 44.1, 80.0, 114.4, 115.1, 119.3, 130.5, 143.3, 144.0, 156.4

[0073] 실시예 1 : t-부틸 3,4-다이하이드록시벤질(메틸)카바메이트(킬레이트 리간드 II)의 제조



Chemical Formula: $C_{13}H_{19}NO_4$
Molecular Weight: 253.29

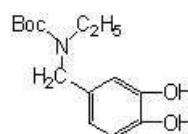
[0074]

[0075] 3,4-다이하이드록시벤즈알데하이드(10 mmol)를 테트라하이드로퓨란(30 ml)에 녹이고 $Me-NH_2$ (12 mmol)를 한 방울씩 떨어뜨렸다. 상온에서 1 시간 동안 교반하였다. 추가로 0 °C에서 소듐보로하이드라이드(20 mmol)를 넣어주고 2 시간 동안 교반하였다. 마지막으로 다이-t-부틸 다이카보네이트(15 mmol)를 넣어주고 0 °C에서 1 시간 동안 교반하였다. 반응이 완성된 후 NH_4Cl 수용액을 넣어주어 반응물을 중성화시켰다. 에틸아세테이트를 이용하여 유기층을 추출하였다. 유기층을 브라인(brine, 포화소금물)으로 씻어주고, 남아있는 수분은 $MgSO_4$ 로 완전히 제거하였다. 농축한 유기층을 실리카겔 크로마토그래피를 이용하여 에틸아세테이트:헥산(1:1) 조건에서 순수하게 분리하여 무색의 기름 형태의 화합물 II를 수득하였다.

[0076] ^1H NMR ($CDCl_3$, 300 MHz) δ (ppm) 1.47 (s, 9H), 2.75 (s, 3H), 4.26 (s, 2H), 6.58 (d, J = 6.2 Hz, 1H), 6.78 (m, 2H)

[0077] ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75 MHz) δ (ppm) 14.1, 22.5, 26.4, 28.2, 31.4, 46.1, 49.3, 80.2, 114.4, 115.0, 119.8, 130.3, 143.4, 144.3, 156.5

[0078] 실시예 2 : t-부틸 3,4-다이하이드록시벤질(에틸)카바메이트(킬레이트 리간드 III)의 제조



Chemical Formula: $C_{14}H_{21}NO_4$
Molecular Weight: 267.32

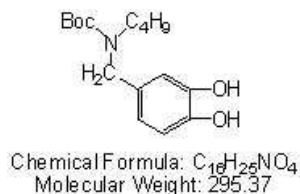
[0079]

[0080] 실시예 1에서 Me-NH₂ 대신 Et-NH₂를 사용하여(다른 조건 동일) 무색의 기름 형태의 화합물 III를 수득하였다.

[0081] ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm) 0.89 (t, J = 7.1 Hz, 3H), 1.47 (s, 9H), 3.16 (m, 2H), 4.27 (s, 2H), 6.58 (d, J = 6.2 Hz, 1H), 6.78 (m, 2H)

[0082] ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ (ppm) 13.0, 28.4, 41.1, 49.2, 80.3, 114.0, 114.4, 119.3, 130.1, 143.6, 144.2, 156.3

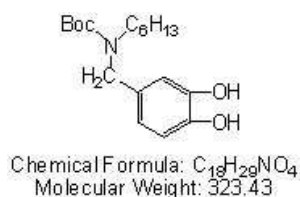
[0083] **실시예 3 : t-부틸 3,4-다이하이드록시벤질(부틸)카바메이트(킬레이트 리간드 IV)의 제조**



[0085] 실시예 1에서 Me-NH₂ 대신 n-Bu-NH₂를 사용하여(다른 조건 동일) 무색의 기름 형태의 화합물 IV를 수득하였다.

[0086] ¹H NMR (CD₃OH, 300 MHz) δ (ppm) 0.89 (t, J = 7.1 Hz, 3H), 1.24 (m, 2H), 1.38(m, 2H), 1.47 (s, 9H), 3.14 (m, 3H), 4.26 (s, 2H), 6.55 (d, J = 6.2 Hz, 1H), 6.68 (s, 1H), 6.70 (d, J = 6.2 Hz, 1H)

[0087] **실시예 4 : t-부틸 3,4-다이하이드록시벤질(헥실)카바메이트(킬레이트 리간드 V)의 제조**



[0089] 실시예 1에서 Me-NH₂ 대신 n-Hx-NH₂를 사용하여(다른 조건 동일) 무색의 기름 형태의 화합물 V를 수득하였다.

[0090] ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm) 0.87 (t, J = 7.1 Hz, 3H), 1.25 (m, 6H), 1.45(m, 2H), 1.48 (s, 9H), 3.10 (m, 3H), 4.27 (s, 2H), 6.54 (d, J = 6.2 Hz, 1H), 6.77 (m, 2H)

[0091] ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ (ppm) 14.1, 22.5, 26.4, 28.2, 31.4, 46.1, 49.3, 80.2, 114.4, 115.0, 119.8, 130.3, 143.4, 144.3, 156.5

[0092] **실험예 1 : 용해도 및 운점 측정**

[0093] 상기 실시예 및 비교예에서 수득한 킬레이트 리간드 I~V에 대한 각각의 용해도 및 운점(cloud point)을 도 3과 같은 자체 제작한 장치를 이용하여 측정하였다. 킬레이트 리간드 및 이산화탄소 중의 용해도, 운점 측정 관찰을 위한 사파이어 윈도우 뷰셀(view cell)에 시료와 CO₂를 교반하기 위한 자석 교반 막대를 넣어주고, HIP 변동 부피 압력 발생기를 사용하여 실시하였다. 고압-스틸 튜빙을 통하여 상기 셀에 연결된 ISCO 압축 펌프의 도움을 받아 CO₂를 주입하였다. 상기 자체 제작 셀은 각각 압력 및 온도 판독을 위하여 압력 변환기 및 온도 측정 센서를 더 부착하였다. 시료는 미량 저울을 이용하여 정량을 넣었으며, 용해도 측정 장치에 사용된 가변부피 용해도 측정 장치의 초기 부피는 13.985 ml이다. 반응용기 내 부피 변화량은 부피조절장치(43)가 한 바퀴 회전할 때 0.2 ml의 단위로 변화한다. 용해도 측정 장치의 온도조절은 항온조(40)를 사용하여 온도를 유지시켰으며 온도의 오차는 ± 1 °C 미만이다. 용해도 측정시 부피조절장치를 이용하여 부피를 증가시켜 반응용기 내 시료의

물분율을 변화시키며, 이러한 원리를 이용하여 넓은 범위의 물분율에서의 용해도 및 운점을 측정할 수 있었다. 용해유무의 판단을 위해서는 운점(cloud point)의 관찰을 필요로 하는데, 이는 용질이 완전하게 용해되기 직전에 갑자기 어두워지는 현상을 말한다. 운점이 관찰된 후 미세한 압력상승에 의해 완전 용해된 투명한 하나의 상이 관찰된다. 이러한 과정을 반복하면서 각각 다른 물분율에서의 용해도 측정이 가능하며, 컴퓨터에 연결된 카메라로 넣어진 시료의 상변화를 관찰하기 때문에 보다 정확한 관찰이 가능하다. 용해도 측정이 마무리된 후 출구밸브를 이용하여 압축된 이산화탄소와 이산화탄소 내에 용해되어 있는 시료를 방출하게 되는데 포집장치(30)를 이용하여 포집하였다. 그 결과는 도 5a 내지 도 5d에 도시하였다.

실험예 2 : CO₂ 용해도 평가

상기 비교예 및 실시예에서 수득한 킬레이트 리간드 I~V의 각각의 용해성을 도 3에 도시된 장치를 이용하여 초임계 이산화탄소 내에서 용해도를 측정하였다. 측정 방법은 상기의 자세한 설명에 따라 하였다.

CO₂ 용해도를 측정한 결과, 킬레이트 리간드 I의 경우 초임계 이산화탄소 내에서 용해성이 없는 것으로 나타났다. 그러나, 카바메이트의 질소 원자에 알킬기를 도입한 킬레이트 리간드 II~V는 아래 표 1에 도시된 바와 같이 초임계 이산화탄소 내에서 용해성을 가지는 것으로 확인되었다.

또한, 동일한 킬레이트 리간드에서 온도가 올라갈수록 높은 압력에서 용해되는 것을 확인하였으며, 또한 분자량이 증가할수록 용해도가 감소하는 경향을 보였다(II>III>IV>V).

[표 1] 신규로 제조된 카테콜 아민 유도체의 용해도

온도 (°C)	킬레이트 리간드 II			킬레이트 리간드 III			킬레이트 리간드 IV			킬레이트 리간드 V		
	압력 (bar)	밀도 (kg/m ³)	용해도 (x10 ⁻³)	압력 (bar)	밀도 (kg/m ³)	용해도 (x10 ⁻³)	압력 (bar)	밀도 (kg/m ³)	용해도 (x10 ⁻³)	압력 (bar)	밀도 (kg/m ³)	용해도 (x10 ⁻³)
313	95.7	588.53	2.39	96.5	597.42	2.17	104.1	655.22	2.15	153.2	785.14	1.79
	93.4	570.65	2.10	94	566.34	1.95	100.5	632.30	1.90	151.6	782.71	1.53
	92.1	534.02	1.96	93.1	552.23	1.90	98.8	619.07	1.69	149.3	779.12	1.34
	90.5	498.32	1.86	90.3	493.27	1.73	96.5	597.42	1.55	147.4	776.07	1.19
	89.9	482.85	1.72	89.3	466.49	1.65	95.5	586.17	1.42	146.2	774.09	1.07
323	118.9	577.56	2.43	118	571.42	2.27	134.6	654.06	2.15	167.4	736.27	1.90
	116.3	559.05	2.14	112.3	525.32	2.10	129.5	633.99	1.89	165.5	732.79	1.63
	114.1	541.36	1.93	110.7	509.81	2.05	126.5	625.11	1.68	162.8	727.65	1.43
	112.5	527.18	1.76	105.4	450.41	1.90	123.7	620.42	1.50	161.0	724.11	1.28
	109.6	493.09	1.69	103.5	427.07	1.80	120.2	585.96	1.42	159.4	720.86	1.15
333	138.1	551.87	2.54	135.1	535.82	2.42	148.2	597.19	2.36	183.1	693.57	2.02
	135.6	538.59	2.23	132.1	518.40	2.13	143.4	577.17	2.08	181.3	689.93	1.73
	131.4	514.12	2.03	130.5	508.52	2.06	140.1	561.85	1.86	178.5	684.07	1.53
	129.7	503.43	1.84	126.3	480.67	1.78	137.7	549.80	1.69	175.8	678.18	1.36
	126.3	480.67	1.73	123.6	461.40	1.66	135.5	538.03	1.55	173.3	672.48	1.24

(상기 용해도는 물분율을 통하여 구하였다.)

실험예 3 : 금속추출 실험

본 발명의 신규 킬레이트 리간드의 금속염 추출성능을 알아보기 위하여 도 4와 같은 장치를 이용하여 금속염을 오염시킨 거름종이를 모의 시편으로 하여 추출 실험을 수행하였다.

[0103] 먼저 Cd, Cs, Cu, Sr 이온의 함유량이 각각 1000 ppm인 용액을 준비한 후 그 용액을 $1.0 \times 1.0 \text{ cm}^2$ 크기의 필터 용지(whatman No.2)에 일정량을 함침시킨 뒤 건조시켜 시편을 준비했다.

[0104] 실험방법은 고압용 반응용기(10 mL)에 킬레이트 리간드 II 내지 V와 보조 리간드(NEt_4PFOSA)를 각각 시편 내 존재하는 금속 이온을 기준으로 일정 몰수의 일정 배수가 되는 양을 넣고 건조시킨 뒤, 그 용기 안에 자석 교반 막대와 시편 그리고 첨가제(물)를 넣었다. 시편을 거치대 위에 두어, 시편이 항상 자석 교반 막대의 위쪽에 위치하도록 하였다. 그리고 도 4와 같이 반응용기를 항온조에 넣어 일정한 온도를 유지시키면서 이산화탄소 가압 정량펌프를 이용하여 실험조건의 압력으로 이산화탄소를 가압하였다. 실험은 정해진 압력 하에서 자석 교반 막대를 돌리면서 30분간 정적추출(계를 닫아 일정 압을 유지시킴)을 수행하였다. 실험 후 시편을 1M 질산에 넣어 잔류금속이온을 용출하고, 용출된 양을 ICP-MS(유도결합 플라즈마 질량분석기)를 이용하여 농도를 분석하였다. 기준 시편과 금속추출 후 시편의 금속 이온량을 비교하여 추출효율을 구하였다.

[0105] 금속추출실험 조건은 다음과 같다.

[0106] - CO_2 압력 : 210 bar

[0107] - 금속염 : 킬레이트 리간드 : 보조 리간드 = 1 당량 : 100 당량 : 100 당량

[0108] - 첨가제(물) : 10 ml

[0109] - 온도 : 313 K

[0110] - 추출시간 : 30 분

[0111] 상기와 같은 조건 하에서 실시한 금속염에 따른 제거율(%)은 표 2와 같이 나타난다.

[0112] [표 2]

금속염	킬레이트 리간드 II	킬레이트 리간드 III	킬레이트 리간드 IV	킬레이트 리간드 V
Cd	65	20	47	24
Cs	75	21	54	22
Cu	83	78	87	76
Sr	60	57	72	52

[0113]

[0114] 한편, 상기 실험에서 보조 리간드(NEt_4PFOSA)의 금속추출 영향력을 알아보기 위하여 다음 실험 조건에서 금속염의 추출효율을 확인하였다.

[0115] - 금속염 : Cu

[0116] - 금속염 : 킬레이트 리간드 : 보조 리간드 = 1 당량 : 0 당량 : 100 당량 (그 외 실험 조건(온도, 시간, 압력 등)은 위 실험과 모두 동일)

[0117] - 금속염 제거율 : 3 % 미만

[0118] 카테콜이 Cu와 결합을 한다는 것은 기존에 알려져 있던 사실이다. 그러나, 카테콜은 초임계 이산화탄소 내에서 용해성이 전혀 없다. 이를 보완하여 초임계 이산화탄소 내에서 용해성을 가지며 킬레이트 리간드로써 능력을 가지는 다양한 카테콜 아민 유도체(킬레이트 리간드 II~V)를 제조하였다. 상기 표 2에서와 같이, 본 발명의 카테콜 아민 유도체는 Cu 뿐만 아니라 다양한 금속(Cd, Cs, Sr), 특히 다른 방법으로는 추출이 어려운 세슘(Cs)까지도 우수하게 추출할 수 있음이 확인되었다.

부호의 설명

[0119] 10 : 이산화탄소 공급용기 20 : 이산화탄소 정량가압 펌프

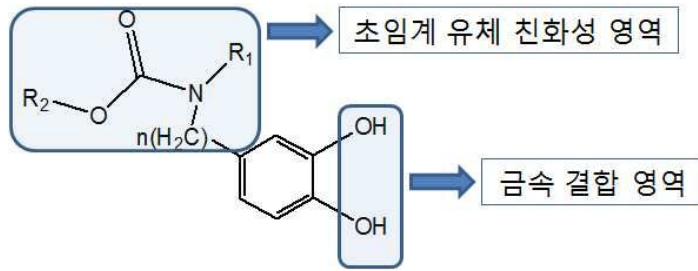
30 : 포집 용기 40 : 항온조

41 : 교반기 42 : 부피조절용기

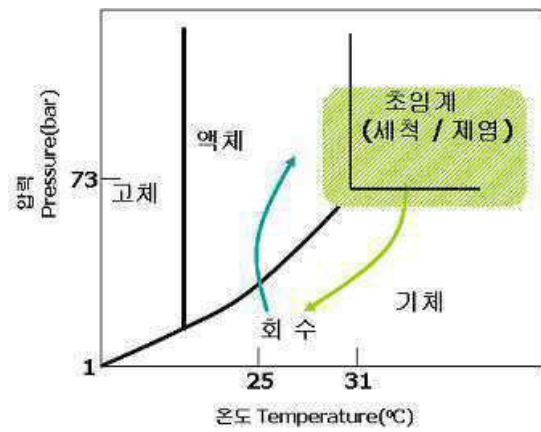
43 : 부피조절장치 50 : 오염시편

도면

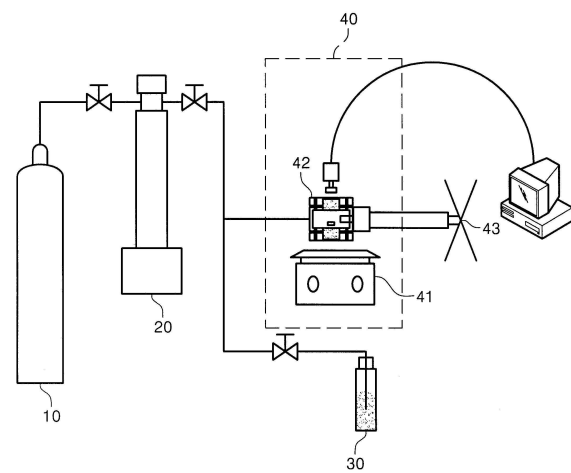
도면1



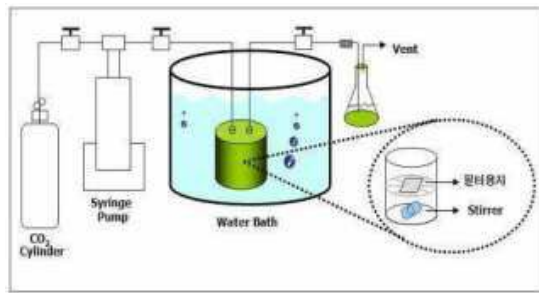
도면2



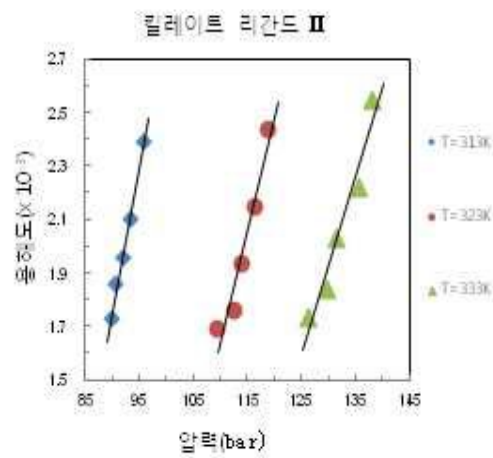
도면3



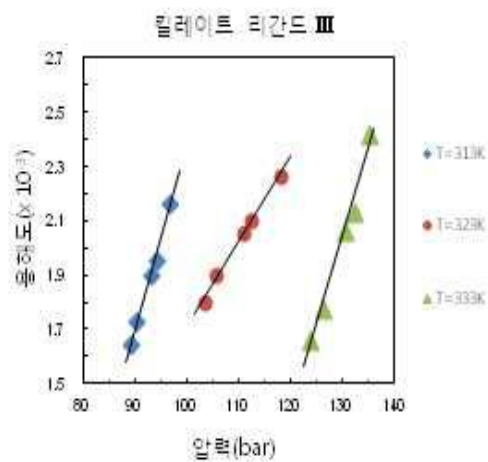
도면4



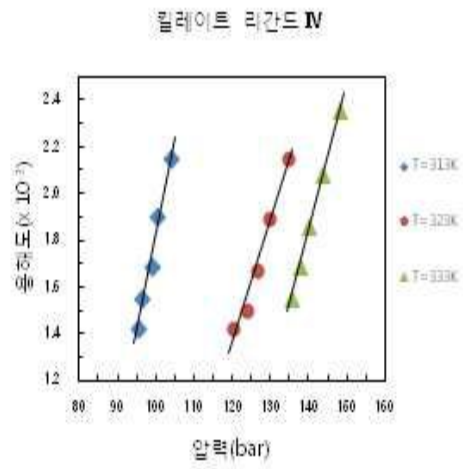
도면5a



도면5b



도면5c



도면5d

