(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.
C01B 33/14 (2006.01)
C01B 33/12 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0005402
(43) 공개일자 2007년01월10일

(21) 출원번호 10-2005-0060722
(22) 출원일자 2005년07월06일
심사청구일자 2005년07월06일

(71) 출원인 주식회사 태성환경연구소
울산 남구 무거동 623-6
울산대학교 산학협력단
울산 남구 무거동 산29

(72) 발명자 정한모
부산광역시 동래구 온천2동 850-83번지
라영수
울산시 동구 화정동 662-37번지
안진희
울산시 울주군 온양읍 망양리 445-10번지
김석만
울산시 남구 무거동 1235-11번지
문남구
울산시 남구 야음3동 773-1 진주빌라 302호
윤영호
울산시 남구 무거동 570-5

(74) 대리인 특허법인신세기

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 다공성 유·무기 혼성 실리카 겔을 유효성분으로 하는 공기중 휘발성 유기화합물 혹은 수중 오일 성분 흡착제

(57) 요약

본 발명은 다공성 유·무기 혼성 실리카 겔을 유효성분으로 하는 공기 중 휘발성 유기화합물 혹은 수중 오일 성분 흡착제에 관한 것으로 계면활성제를 주형으로 사용하여 4개 이상의 알콕시 기를 갖는 유·무기 혼성 구조의 실리카 전구체를 1 내지 3개의 알콕시기를 갖는 유기실란과 공중합하여 공기 중 휘발성 유기화합물 혹은 수중 오일성 물질을 흡착하는 데 유효성분으로 사용될 수 있는 개질된 실리카 겔을 제공한다. 본 발명에 의하여 비극성 유기물질에 대한 흡착 특성이 양호하고 특히 공기 중 혹은 수중에 분산된 오일성 유기물질을 흡착하여 제거할 수 있는 실리카 겔 물질이 제공된다.

특허청구의 범위

청구항 1.

I) 4개 이상의 알콕시 기를 갖는 알콕시실릴알칸 또는 알콕시실릴알킬렌 또는 ii) 테트라알킬 오소실리케이트, 4개 이상의 알콕시 기를 갖는 알콕시실릴알칸 과 알콕시실릴알킬렌으로 이루어지는 군에서 선택된 무기 실리카 전구체 또는 유, 무기 혼성 실리카 전구체 60 내지 98 중량%와 1 내지 3개의 알콕시 기를 갖는 알콕시알킬실란, 알콕시알케닐실란, 알콕시아릴실란과 알콕시아르알킬실란으로 이루어지는 군에서 선택된 유기 실란 2 내지 40 중량%를 계면활성제 존재하에 가수분해하고 탈수, 세척하여 제조되는 50nm 이하의 기공크기와 200~2000 m^2/g 표면적을 갖는 비극성 휘발성 유기물질 흡착용 다공성 실리카 겔.

청구항 2.

제1항에 있어서, 4개 이상의 알콕시 기를 갖는 알콕시실릴알칸 과 알콕시실릴알킬렌으로 이루어지는 군에서 선택된 무기 실리카 전구체 또는 유, 무기 혼성 실리카 전구체 60 내지 98 중량%와 1 내지 3개의 알콕시 기를 갖는 알콕시알킬실란, 알콕시알케닐실란, 알콕시아릴실란과 알콕시아르알킬실란으로 이루어지는 군에서 선택된 유기 실란 2 내지 40 중량%를 계면활성제 존재하에 가수분해하고 탈수, 세척하여 제조되는 50nm 이하의 기공크기와 200~2000 m^2/g 표면적을 갖는 비극성 휘발성 유기물질 흡착용 다공성 실리카 겔.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 알콕시기는 C1 내지 C5의 치환되거나 치환되지 않은 알콕시이고 상기 i)식의 상기 알칸 또는 알킬렌은 각각 C1 내지 C5이 치환되거나 치환되지 않은 알칸 또는 알킬렌이고 상기 ii)식에서 상기 알킬과 알케닐은 각각 C1 내지 C10이 치환되거나 치환되지 않은 알킬과 알케닐이고 상기 아릴은 치환되거나 치환되지 않은 1환 방향족이고 상기 아르알킬은 C1 내지 C10이 치환되거나 치환되지 않은 알킬과 치환되거나 치환되지 않은 1환 방향족이 결합한 비극성 휘발성 유기물질 흡착용 다공성 실리카 겔.

청구항 4.

제3항에 있어서, 상기 알콕시기는 C1 내지 C4의 치환되지 않은 알콕시이고 상기 i)식의 상기 알칸 또는 알킬렌은 각각 C1 내지 C3의 치환되지 않은 알칸 또는 알킬렌이고 상기 ii)식에서 상기 알킬과 알케닐은 각각 C1 내지 C10의 치환되거나 치환되지 않은 알킬과 알케닐이고 상기 아릴은 치환되거나 치환되지 않은 1환 방향족이고 상기 아르알킬은 C1 내지 C10의 치환되거나 치환되지 않은 알킬과 치환되거나 치환되지 않은 1환 방향족이 결합한 비극성 휘발성 유기물질 흡착용 다공성 실리카 겔.

청구항 5.

I) 4개 이상의 알콕시 기를 갖는 알콕시실릴알칸 또는 알콕시실릴알킬렌 또는 ii) 테트라알킬 오소실리케이트, 4개 이상의 알콕시 기를 갖는 알콕시실릴알칸 과 알콕시실릴알킬렌으로 이루어지는 군에서 선택된 무기 실리카 전구체 또는 유, 무기 혼성 실리카 전구체 60 내지 98 중량%와 1 내지 3개의 알콕시 기를 갖는 알콕시알킬실란, 알콕시알케닐실란, 알콕시아릴실란과 알콕시아르알킬실란으로 이루어지는 군에서 선택된 유기 실란 2 내지 40 중량%를 계면활성제 존재하에 가수분해하고 탈수, 세척하여 제조되는 50nm 이하의 기공크기와 200~2000 m^2/g 표면적을 갖는 실리카 겔로서 상기 알콕시기는 C1 내지 C4의 치환되지 않은 알콕시이고 상기 i)식의 상기 알칸 또는 알킬렌은 각각 C1 내지 C3의 치환되지 않은 알칸 또는 알킬렌이고 상기 ii)식에서 상기 알킬과 알케닐은 각각 C1 내지 C10의 치환되거나 치환되지 않은 알킬과 알케닐이고 상기 아릴은 치환되거나 치환되지 않은 1환 방향족이고 상기 아르알킬은 C1 내지 C10의 치환되거나 치환되지 않은 알킬과 치환되거나 치환되지 않은 1환 방향족이 결합한 실리카 겔을 유효성분으로 하는 수중 오일 성분 흡착제

청구항 6.

제5항에 있어서, 테트라알킬 오소실리케이트, 4개 이상의 알콕시 기를 갖는 알콕시실릴알칸 과 알콕시실릴알킬렌으로 이루어지는 군에서 선택된 무기 실리카 전구체 또는 유, 무기 혼성 실리카 전구체 60 내지 98 중량%와 1 내지 3개의 알콕시기를 갖는 알콕시알킬실란, 알콕시알케닐실란, 알콕시아릴실란과 알콕시아르알킬실란으로 이루어지는 군에서 선택된 유기 실란 2 내지 40 중량%를

계면활성제 존재하에 가수분해하고 탈수, 세척하여 제조되는 50nm 이하의 기공크기와 300~1500 m^2/g 표면적을 갖는 실리카 겔로서 상기 알콕시기는 C1 내지 C4의 치환되지 않은 알콕시이고 상기 i)식의 상기 알칸 또는 알킬렌은 각각 C1 내지 C3의 치환되지 않은 알칸 또는 알킬렌이고 상기 ii)식에서 상기 알킬과 알케닐은 각각 C1 내지 C10의 치환되거나 치환되지 않은 알킬과 알케닐이고 상기 아릴은 치환되거나 치환되지 않은 1환 방향족이고 상기 아르알킬은 C1 내지 C10의 치환되거나 치환되지 않은 알킬과 치환되거나 치환되지 않은 1환 방향족이 결합한 실리카 겔을 유효성분으로 하는 수중 오일 성분 흡착제

청구항 7.

제6항에 있어서, 상기 무기 실리카 전구체 또는 유, 무기 혼성 실리카 전구체가 80 내지 98 중량%이고 상기 유기 실란이 2 내지 20 중량%이며 상기 알콕시기는 메톡시 또는 에톡시이고 상기 i)식의 상기 알칸 또는 알킬렌은 각각 에탄 또는 에틸렌이고 상기알킬과 알케닐은 각각 C1 내지 C10의 치환되거나 치환되지 않은 알킬과 알케닐이고 상기 아릴은 치환되지 않은 1환 방향족이고 상기 아르알킬은 C1 내지 C10의 치환되지 않은 알킬과 치환되지 않은 1환 방향족이 결합한 것이고 상기 계면활성제는 비이온성 계면활성제이며 2 내지 20nm 기공크기와 300~2000 m^2/g 표면적을 갖는 실리카 겔을 유효성분으로 하는 수중 오일 성분 흡착제.

청구항 8.

제7항에 있어서, 상기 유기 실란은 페닐트리에톡시실란{phenyltriethoxysilane ; PHES}, 벤질트리에톡시실란(benzyltriethoxysilane; BENZ), 펜에틸트리메톡시실란(phenethyltrimethoxysilane; PHEN), 비닐트리에톡시실란(vinyltriethoxysilane; VES), n-펜틸트리에톡시실란(*n*-pentyltriethoxysilane; PES), n-옥틸트리에톡시실란(n-octyltriethoxysilane; (OES), 3-아미노프로필트리메톡시실란3-aminopropyltrimethoxysilane; NHM), 3-아미노프로필트리에톡시실란(3-aminopropyltriethoxysilane; NHE), n-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란{*n*-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane; EN}, 2-(트리메톡시실릴에틸)피리딘{2-(trimethoxysilylethyl)pyridine; PYR}, n-(3-트리에톡시실릴프로필)-4,5-디하이드로이미다졸{*n*-(3-triethoxysilylpropyl)-4,5-dihydroimidazole; IMID}, 3-머캅토프로필트리메톡시실란(3-mercaptopropyltrimethoxysilane ;SHM), 3-머캅토프로필트리에톡시실란(3-mercaptopropyltriethoxysilane; SHE}인 실리카 겔을 유효성분으로 하는 수중 오일 성분 흡착제.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 다공성 유·무기 혼성 실리카 겔을 유효성분으로 하는 공기 중 휘발성 유기화합물 혹은 수중 오일 성분 흡착제에 관한 것이다.

1992년 계면활성제를 주형으로 사용하여 졸-겔 방법으로 균일한 기공 크기 분포를 갖는 실리카 계 다공성 물질을 합성하는 방법이 보고된 이래로 이들 물질에 관한 많은 연구들이 수행되고 있다. 특히 이러한 다공성 실리카 계 물질들은 비표면적이 크고 비교적 환경적으로 안전성이 높아 흡착제로의 응용가능성이 크다.

다공성 실리카 계 물질을 비극성 유기물질이나 휘발성 유기화합물(volatile organic compounds, VOCs)의 흡착제로 사용하는 경우 몇 가지 문제점이 있다. 첫째, 이들 물질은 비극성이므로 흡착 방법으로 제거가 쉽지 않다. 둘째, 실리카 계 다공성 물질은 친수성을 가지므로 이들을 흡착제로 사용하는 경우 물을 우선적으로 흡착하는 성질을 가지므로, 물과 혼재하는 유기물을 선택적으로 흡착하는 물질로 이용하기에는 어려운 점이 있으며, 물에 의해 쉽게 구조가 분해되는 단점이 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 휘발성 유기화합물을 흡착하는데 사용될 수 있는 실리카 계 물질을 제공하기 위한 것이다.

본 발명은, 또한, 수중 오일성분을 제거하는 데 사용되는 흡착제를 제공하기 위한 것이다.

본 발명자들은 다공성 실리카 계 물질에 소수성을 부여하기 위하여, 여러 가지 방안을 연구한 결과, 유·무기 혼성 구조를 갖도록 실리카 전구체와 유기실란과 공중합하면 비극성 유기화합물의 흡착 제거에 우수한 성능을 가진다는 사실을 관찰하고 본 발명에 도달하였다.

발명의 구성

본 발명은 I) 4개 이상의 알콕시 기를 갖는 알콕시실릴알칸 또는 알콕시실릴알킬렌 또는 ii) 테트라알킬 오소실리케이트, 4개 이상의 알콕시 기를 갖는 알콕시실릴알칸과 알콕시실릴알킬렌으로 이루어지는 군에서 선택된 실리카 전구체 60 내지 98 중량%와 1 내지 3개의 알콕시 기를 갖는 알콕시알킬실란, 알콕시알케닐실란, 알콕시아릴실란과 알콕시아르알킬실란으로 이루어지는 군에서 선택된 유기 실란 2 내지 40 중량%를 계면활성제 존재하에 가수분해하고 탈수, 세척하여 제조되는 50nm 이하의 기공크기와 200~2000 m^2/g 표면적을 갖는 비극성 유기물질 흡착용 다공성 실리카 겔을 제공한다. 본 발명은 주로 4개 이상의 알콕시 기를 갖는 알콕시실릴알칸 또는 알콕시실릴알킬렌과 1 내지 3개의 알콕시 기를 갖는 유기 실란의 공중합체로 제조되나 본 발명의 범주에는 테트라알킬 오소실리케이트와 1 내지 3개의 알콕시 기를 갖는 유기 실란의 공중합체와 4개 이상의 알콕시 기를 갖는 알콕시실릴알칸과 알콕시실릴알킬렌의 단독 중합체로 된 실리카 겔을 포함된다.

상기 알콕시기는 바람직하게는 C1 내지 C5의 치환되거나 치환되지 않은 알콕시이고 가장 바람직하게는 C1 내지 C4의 치환되지 않은 알콕시이고, 예를 들면, 메톡시 또는 에톡시이다. 상기 i)식의 상기 알칸 또는 알킬렌은 각각 C1 내지 C5의 치환되거나 치환되지 않은 알칸 또는 알킬렌이고 바람직하게는 각각 C1 내지 C3의 치환되지 않은 알칸 또는 알킬렌이고, 예를 들면, 각각 에탄 또는 에틸렌이다. 상기 ii)식에서 상기 알킬과 알케닐은 각각 C1 내지 C15의 치환되거나 치환되지 않은 알킬과 알케닐이고 바람직하게는 각각 C1 내지 C10의 치환되거나 치환되지 않은 알킬과 알케닐이다. 상기 아릴은 치환되거나 치환되지 않은 1환 방향족이고 예를 들면, 페닐, 벤질, 이미다졸릴 또는 피리딜이다. 상기 아르알킬은 C1 내지 C15의 치환되거나 치환되지 않은 알킬과 치환되거나 치환되지 않은 1환 방향족이 결합한 것으로 바람직하게는 C1 내지 C10의 치환되거나 치환되지 않은 알킬과 치환되거나 치환되지 않은 1환 방향족이 결합한 것이다.

가수분해는 바람직하게는 산성촉매, 예를 들면 염산 존재하에 수행된다. 제조되는 다공성 실리카 겔은 50nm 이하의 기공크기 바림직하게는 2 내지 20nm 기공크기를 갖는다. 실리카 겔의 표면적은 바람직하게는 200~2000 m^2/g 가장 바람직하게는 300~1500 m^2/g 표면적을 갖는다.

관능기 4개 이상의 실리카 전구체로는 네 개 이상의 알콕시 기를 가진 무기 실리카 전구체, 유기물 구조의 양 말단에 네 개 이상의 알콕시 기를 가진 유·무기 혼성 실리카 전구체 등이 있으며, 무기 실리카의 대표적인 예는 테트라에틸 오소실리케이트(tetraethyl orthosilicate; TEOS)이며, 유·무기 혼성 실리카 전구체의 대표적인 예는 1,2-비스(트리에톡시실릴) 에탄{1,2-bis(triethoxysilyl) ethane; BTSE}, 1,2-비스(트리에톡시실릴) 에틸렌{1,2-bis(triethoxysilyl) ethylene; BTSEY} 등이다. 유·무기 혼성 실리카 전구체는 단독 혹은 하기의 유기실란과 혼합하여 사용할 수 있다. 무기 실리카 전구체는 예를 들면, 하기의 유기실란과 혼합하여 사용된다.

관능기 4개 미만의 유기실란으로 페닐트리에톡시실란{phenyltriethoxysilane ; PHES}, 벤질트리에톡시실란(benzyltriethoxysilane; BENZ), 펜에틸트리메톡시실란(phenethyltrimethoxysilane; PHEN), 비닐트리에톡시실란(vinyltriethoxysilane; VES), n-펜틸트리에톡시실란(n-pentyltriethoxysilane; PES), n-옥틸트리에톡시실란(n-octyltriethoxysilane; (OES), 3-아미노프로필트리메톡시실란(3-aminopropyltrimethoxysilane; NHM), 3-아미노프로필트리에톡시실란(3-aminopropyltriethoxysilane; NHE), n-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란{n-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane; EN}, 2-(트리메톡시실릴에틸)피리딘{2-(trimethoxysilylethyl)

pyridine; PYR}, n-(3-트리에톡시실릴프로필)-4,5-디하이드로이미다졸{n-(3-triethoxysilylpropyl)-4,5-dihydroimidazole; IMID}, 3-머캅토프로필트리메톡시실란(3-mercaptopropyltrimethoxysilane ;SHM), 3-머캅토프로필트리에톡시실란(3-mercaptopropyltriethoxysilane; SHE} 등 다양한 물질을 사용할 수 있다. 벤젠 환과 같은 방향족 환을 가진 유기실란과의 공중합으로 제조한 다공성 유·무기 혼성 흡착제가 친수성이 감소하면서 소수성이 증대되는 데 효과적이다. 유기실란의 함량이 과다한 경우는 다공성 물질의 형성이 어려우므로, 실리카 전구체와 유기실란의 구성비는 두 성분 중 유기실란의 함량이 40 중량 % 이하이고 바람직하게는 2 내지 20 중량%이다.

기공 형성을 위한 주형 물질인 계면활성제는 비이온성 계면활성제 혹은 양이온 계면활성제를 사용할 수 있으며, 바람직하게는 비온성계면활성제이고 대표적인 예는 P123, 즉 폴리(에틸렌옥사이드)-b-폴리(프로필렌옥사이드)-b-폴리(에틸렌옥사이드){poly(ethylene oxide)-*b*-poly(propylene oxide)-*b*-poly(ethylene oxide); $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$}이다. 폴리(에틸렌옥사이드)-b-폴리(프로필렌옥사이드){poly(ethylene oxide)-b-poly(propylene oxide)}와 같은 이 블록 화합물을 사용할 수도 있으며, 각 블록의 길이는 다양하게 변화시킬 수 있다. 이 밖에 기공의 크기를 증대시키기 위하여 트리메틸벤젠(trimethylbenzene)과 같은 물질을 함께 사용할 수도 있다.

본 발명의 개질된 실리카 겔은 비극성 유기물질의 흡착에 효과를 발휘한다. 본 발명의 실리카겔은 공기중의 휘발성 유기물질을 흡착하여 효과적으로 제거할 수 있다. 나아가서는 본 발명의 개질된 실리카 겔은 소수성으로 인하여 수중의 오일 성분을 흡착하여 제거하는 데 사용될 수 있다.

하기의 실시예에 의하여 본 발명을 예시하여 상세히 설명한다. 실시예에서 시료명의 마지막의 숫자는 실리카 전구체인 TEOS 혹은 BTSE와 유기실란의 혼합비를 나타낸다. 즉, 시료명 BTPE9010은 BTSE 7.65g과 PES 0.85g을, 즉 중량비 90:10으로 섞어서 제조한 것임을 나타내며, BTVI는 BTSE와 VES를 혼합하여, BTOC는 BTSE와 OES를 혼합하여 제조한 것임을 나타낸다. 또, 시료명 SBA-15W와 BT는 각각 TEOS, BTSE 단독으로 제조한 다공성 물질임을 나타낸다.

실시예1

실시예1로서 시료명 TPH9505는 다음 순서로 제조하였다.

(1) P123 4.0g를 1.6M HCl 150 mL와 함께 폴리에틸렌 용기에 넣고 상온에서 교반하여 녹인다.

(2) TEOS 8.08g과 PHES 0.42g을 을 투입하고 40℃를 유지하면서 24시간 동안 교반한다. 시료명 TPH9505는 TEOS와 PHES를 중량비로 95:5로 혼합하여 사용한 것임을 나타낸다.

(3) 100℃를 유지한 고압솥에서 24시간 동안 숙성한 후, 생성된 다공성 물질을 거르고 40℃, 진공에서 건조한다.

(4) 계면활성제, P123를 제거하기 위해 제조한 다공성 물질 1g 당 200 mL의 에탄올에 분산하여 8시간 동안 환류시키고, 여과한 한 후 에탄올로 세척하고, 80℃에서 24시간 동안 진공 건조하였다.

실시예2 내지 5

PHES의 중량비를 10, 15, 20과 25%로 각각 달리하는 것을 제외하고는 실시예1과 동일한 방법으로 제조한다.

실시예6

TEOS 8.08g과 PHES 0.42g을 사용하는 대신에 BTSE 8.5g을 사용하는 것을 제외하고는 실시예1과 동일한 방법으로 제조한다.

실시예7 내지 10

BTSE의 일부를 PHES의 중량비 5, 10, 15와 20%로 각각 대체하는 것을 제외하고는 실시예6과 동일한 방법으로 제조한다.

실시예11 내지 13

BTSE의 일부를 VES의 중량비 5, 10와 15%로 각각 대체하는 것을 제외하고는 실시예6과 동일한 방법으로 제조한다.

실시예14 내지 16

BTSE의 일부를 PES의 중량비 5, 10와 15%로 각각 대체하는 것을 제외하고는 실시예6과 동일한 방법으로 제조한다.

실시예17 내지 19

BTSE의 일부를 OES의 중량비 5, 10와 15%로 각각 대체하는 것을 제외하고는 실시예6과 동일한 방법으로 제조한다.

비교예

비교예로서 시료명 SBA-15W는 TEOS 8.5g을 사용하는 것을 제외하고는 실시예6과 동일한 방법으로 제조한다.

다공성 물질의 분석: 다공성 물질의 비표면적(S)은 마이크로메리틱스(Micromeritics)사의 ASAP 2020 모델을 사용하여 76K에서 상대증기압(p/p_o) 0.05~2.00 범위에서 질소의 흡착거동을 측정하여 BET 법으로 계산하였다. 기공의 부피(V_p)는 상대증기압 0.98에서 흡착된 부피로부터 계산하였다. 기공의 크기(W)는 $W = 4\ V_p/S$ 라는 단순식을 사용하여 계산하였다. 측정 전에 시료는 70℃ 진공에서 1시간, 90℃ 진공에서 5시간 동안 건조하였다.

VOC 제거능 분석: 제조한 다공성 물질의 VOC 제거능은 다음 순서로 분석하였다.

(1) 4L 용량의 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)로 만든 백에 제조한 다공성 물질 0.20g을 넣은 다음 순수 공기 4L를 주입한다.

(2) 액체상의 VOC 물질 2μL를 마이크로시린지(microsyringe)로 백에 주입하여 VOC의 공기 중 농도가 약 200ppm인 시료를 만든 후 상온에서 24시간 방치한다.

(3) 기밀시린지(Gas tight syringe)를 사용하여 백 내부의 공기 1mL를 채취하여, FID 검출기가 부착된 기체크로마토그래피(HP5890)로 VOC의 농도를 분석한다.

(4) 다공성 물질의 VOC 제거율은 흡착제가 투입되지 않은 표준 백 중의 VOC의 농도(C_1)와 흡착제가 투입된 백 중의 VOC의 농도(C_2)를 사용하여 다음 식 (1)로 계산하였다.

$$\text{제거율}(\%) = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \times 100 \quad (1)$$

순수 공기는 산소스크라버(oxygen scrubber)를 통과시켜 산소를 제거하고, 액체질소 온도를 유지한 Porapak-Q가 충진된 흡착관을 통과시켜 펜탄 이하의 저비점 VOC들을 제거하고, Tenanx-TA 흡착관을 통과시켜 중비점 이상의 VOC들을 제거하여 제조하였다.

물에 분산된 톨루엔에 대한 흡착능 평가: 다공성 물질들이 물 속에 혼입된 유기물을 흡착하는 능력을 정성적으로 평가하기 위하여, 물 20.0mL와 톨루엔 1.0mL가 섞여있는 액에 다공성 물질 0.2g을 투입하여, 다공성 물질이 톨루엔을 흡수, 응집하는 모습을 관찰하였다. 톨루엔과 물의 구분을 명확히 하기 위해 기름에 녹는 성질을 가진 오렌지색 염료인 아조벤젠을 0.1g 함께 투입하여 톨루엔 이동 모양의 정성적 판단이 쉽도록 하였다.

측정 결과: 표 1에 공중합법으로 제조한 유·무기 혼성 다공성 물질들의 비표면적, 기공 부피, 기공 크기들을 측정한 결과를 나타내었다. TEOS 만으로 제조한 SBA-15W에 비해, PHES를 함께 투입하여 제조한 것들이 PHES의 투입량이 증가함에 따라 비표면적, 기공 부피, 기공 크기가 전반적으로 감소하는 경향을 보인다. 이러한 경향은 3 관능기를 갖는 PHES가 기공이 규칙적으로 형성되는 것을 방해하는 물질로 작용하기 때문으로 생각된다. BTSE 만으로 제조한 BT는 SBA-15W와 비슷한 비표면적을 가지나 기공 부피와 크기가 큰 물질임을 표 1에서 볼 수 있으며, 이 경우도 PHES와 함께 공중합하는

경우 PHES의 투입량이 증가함에 따라 전반적으로 비표면적, 기공 부피, 기공 크기들이 감소하는 경향을 보인다. 표 1의 결과에서 BTPE9010, BTVI9010, BTOC9010 또한 BT에 비해 전반적으로 작은 값의 비표면적, 기공 부피, 기공 크기 값들을 가짐을 볼 수 있다.

표 2에 유·무기 혼성 다공성 물질들의 벤젠과 톨루엔 제거율을 측정한 값을 나타내었는데, SBA-15W에 비해 유·무기 혼성재료인 BT가 벤젠, 톨루엔의 제거 능력이 큼을 볼 수 있으며, 이는 유·무기 혼성 구조에 의한 소수성의 증가가 한 원인으로 생각된다. 또, PHES를 함께 중합하여 이들을 개질한 물질의 경우, PHES의 투입량이 증가함에 따라 제거율이 전반적으로 증가하였다 감소하는 경향을 보여 TPH9010과 BTPH9010이 높은 제거율을 보이며, 특히 BTPH9010은 표 2에서 가장 높은 제거율을 가짐을 볼 수 있다. 이러한 경향은 벤젠 환을 가진 PHES가 다공성 물질에 포함되는 경우 벤젠 환을 갖는 피착체인 벤젠, 톨루엔의 흡착이 증가됨을 보여준다. 그러나 과량 도입된 경우는 규칙적인 기공 구조의 형성이 어려우므로 흡착능이 감소하는 것으로 판단된다. 또, 표 2에서 BTSE와 VES, PES, 혹은 OES를 공중합하는 경우 BTSE만으로 제조한 BT에 비해 벤젠, 톨루엔 흡착능이 감소함을 볼 수 있다. 이는 알킬 혹은 비닐기의 도입이 벤젠, 톨루엔 등과 같은 방향족 화합물의 흡착에 긍정적이지 못함을 보여준다.

표 2에는 대표적인 VOC 물질들인 프로피온알데하이드(propionaldehyde), 프로피온산, 이소부틸알코올, 메틸 에틸 케톤의 제거율들도 측정하여 나타내었는데, SBA-15W에 비해 유·무기 혼성재료인 BT가 높은 제거율을 가짐을 볼 수 있다. BTPH9010이 전반적으로 다른 시료들에 비해 높은 제거 능력을 가짐을 볼 수 있는데, 이는 PHES에 부착된 벤젠 환의 비편재화된 전자와 극성 VOC 물질들 사이의 상호작용이 유·무기 혼성재료의 유기물 흡착능력을 증대시키는 한 원인으로 작용하기 때문으로 유추된다.

다공성 물질들이 물 속에 분산되어 있는 톨루엔을 흡착 제거하는 능력을 정성적으로 평가한 결과를 표 2에 나타내었다. 친수성이 큰 SBA-15W는 톨루엔을 흡착하기는 하나, 상당량이 물을 흡수하여 바닥에 가라앉는 거동을 보였다(이러한 거동은 × 표기하였다). 이에 반해 PHES를 포함하고 있어 소수성을 갖는 TPH9010와 BTPH9010은 상부에 톨루엔을 흡착한 응집물이 형성하여 2일이 지난 후에도 가라앉지 않음을 볼 수 있다(이러한 거동은 ○로 표기하였다). 이밖에 중간 정도의 거동을 보이는 것들은 △로 표기하였다.

표1

시 료	표 면 적 (m^2/g)	기공 부피 (cm^3/g)	기공 크기 (nm)
비교예 SBA-15W	888	1.32	5.95
실시예1 TPH9505	710	0.98	5.52
실시예2 TPH9010	615	0.80	5.23
실시예3 TPH8515	442	0.59	5.30
실시예6 BT	845	2.02	9.56
실시예7 BTPH9505	809	1.97	9.76
실시예8 BTPH9010	755	1.45	7.68
실시예9 BTPH8515	626	0.86	5.52
실시예12 BTVI9010	460	1.09	9.51
실시예15 BTPE9010	686	1.39	8.11
실시예18 BTOC9010	600	0.71	4.75

표2

시료	제거율 (%)						
	벤젠	톨루엔	Propion aldehyde	프로피온산	이소부틸 알코올	메틸 이소부틸 케톤	톨루엔 응집 거동
비교예 SBA-15W	17.9	56.1	23.6	95.7	89.0	90.1	×
실시예1 TPH9505	20.2	60.3	-	-	-	-	-
실시예2 TPH9010	44.0	70.6	24.6	93.4	86.5	89.7	○
실시예3 TPH8515	35.3	56.6	-	-	-	-	-
실시예4 TPH8020	32.8	56.0	-	-	-	-	-
실시예5 TPH7525	32.0	54.9	-	-	-	-	-
실시예6 BT	48.5	80.6	27.9	97.3	89.2	91.4	△
실시예7 BTPH9505	50.6	81.7	-	-	-	-	-
실시예8 BTPH9010	63.0	85.7	32.4	98.2	92.3	94.7	○
실시예9 BTPH8515	48.1	69.9	-	-	-	-	-
실시예10 BTPH8020	40.4	67.9	-	-	-	-	-
실시예11 BTVI9505	22.4	37.1	-	-	-	-	-
실시예12 BTVI9010	22.2	37.7	17.3	85.9	62.2	43.0	△
실시예13 BTVI8515	16.0	31.1	-	-	-	-	-
실시예14 BTPE9505	26.3	40.1	-	-	-	-	-
실시예15 BTPE9010	29.5	63.0	19.0	97.9	85.5	84.5	△
실시예16 BTPE8515	23.7	39.1	-	-	-	-	-
실시예17 BTOC9505	45.3	76.8	-	-	-	-	-
실시예18 BTOC9010	32.6	61.7	15.6	91.8	84.6	85.5	○
실시예19 BTOC8515	32.9	63.0	-	-	-	-	-

발명의 효과

본 발명에 의하여 비극성 유기물질에 대한 흡착 특성이 양호하고 특히 공기 중 휘발성 유기화합물 혹은 수중에 분산된 오일성 유기물질을 흡착하여 제거할 수 있는 실리카 겔 물질이 제공된다.