(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0027803
(43) 공개일자 2009년03월18일

(51) Int. Cl.
B01D 53/02 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-0092890
(22) 출원일자 2007년09월13일
심사청구일자 2007년09월13일

(71) 출원인
울산대학교 산학협력단
울산 남구 무거2동 산29
(72) 발명자
신은우
울산 남구 무거동 옥현주공 아파트 305-503
이채영
울산 남구 신정1동 1842-17번지
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김윤보

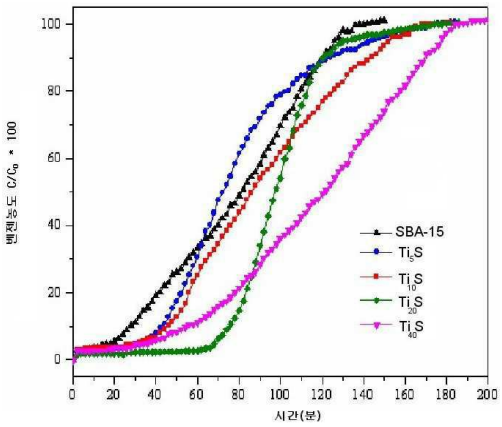
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 티타늄 담지 메조포러스 실리케이트를 이용한휘발성유기화합물 제거방법

(57) 요 약

본 발명은 티타늄 담지 메조포러스 실리케이트를 흡착촉매로 사용하는 것을 특징으로 하는 휘발성 유기화합물 제거방법을 제공한다. 본 발명의 티타늄 담지 메조포러스 실리케이트를 이용한 휘발성 유기화합물의 제거방법은 종래의 제올라이트에 비하여 우수한 휘발성 유기화합물의 제거 효능을 나타내며, 벽지나 고분자 수지에 첨가하여 사용하는 경우에도 벽지나 고분자 수지의 색상 및 물성에 영향을 미치지 않으므로, 벽지나 고분자 수지에 첨가제 형태로 사용될 수 있는 장점이 있다.

대 표 도 - 도2



(72) 발명자

윤기열

울산 남구 무거동 협성 벽산 아파트 210호

김석만

울산 남구 무거동 1172-11

문남구

울산 남구 야음3동 773-1번지 진부빌라 302호

능엔 판 뚜이 동

33/15 디엔 비엔 푸, 와드15, 빈 딴, 호치민, 베트남

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2006-0482
부처명	중소기업청
연구사업명	산학협력실사업
연구과제명	건축용 실내벽지로부터 방산되는 유해물질 제거를위한 메조포러스 티타니아 고형소재 개발
주관기관	울산대학교
연구기간	2006년 8월 1일 ~ 2008년 7월 31일

특허청구의 범위

청구항 1

휘발성유기화합물을 제거하기 위한 방법에 있어서, 티타늄이 메조포러스 실리케이트에 담지된 티타늄 담지 메조포러스 실리케이트를 휘발성유기화합물의 흡착 및 제거 촉매로 사용하는 것을 특징으로 하는 티타늄 담지 메조포러스 실리케이트를 이용한 휘발성 유기화합물의 제거방법.

청구항 2

제 1 항에서, 상기 티타늄 담지 메조포러스 실리케이트 내에서 실리케이트 100 중량부에 대하여 티타늄이 5 중량부 내지 40 중량부 포함되어 있는 것을 특징으로 하는 티타늄 담지 메조포러스 실리케이트를 이용한 휘발성 유기화합물의 제거방법.

청구항 3

제 1 항에서, 티타늄 담지 메조포러스 실리케이트가 벽지의 일 성분으로 포함되어 있어 벽지내로부터 발생하는 휘발성유기화합물을 벽지 내에서 제거하는 것을 특징으로 하는 티타늄 담지 메조포러스 실리케이트를 이용한 휘발성 유기화합물의 제거방법.

청구항 4

제 3 항에서, 상기 티타늄 담지 메조포러스 실리케이트는 벽지 총량 기준으로 0.5 중량% 내지 30 중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는 티타늄 담지 메조포러스 실리케이트를 이용한 휘발성 유기화합물의 제거방법.

청구항 5

제 1 항에서, 티타늄 담지 메조포러스 실리케이트가 고분자 수지의 일 성분으로 포함되어 있어 고분자 수지내로부터 발생하는 휘발성유기화합물을 고분자 수지 내에서 제거하는 것을 특징으로 하는 티타늄 담지 메조포러스 실리케이트를 이용한 휘발성 유기화합물의 제거방법.

청구항 6

제 5 항에서, 상기 고분자 수지로서 아크릴수지, 나일론, 폴리염화비닐 수지, 폴리에틸렌 수지, 폴리스티렌 수지, 폴리프로필렌 수지, 페놀 수지, 요소 수지, 멜라민 수지, 에폭시 수지, 폴리에스테르 수지, 아미노 수지 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 티타늄 담지 메조포러스 실리케이트를 이용한 휘발성 유기화합물의 제거방법.

청구항 7

제 5 항 또는 제 6 항에서, 상기 티타늄 담지 메조포러스 실리케이트는 고분자 수지 총량 기준으로 0.5 중량% 내지 30 중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는 티타늄 담지 메조포러스 실리케이트를 이용한 휘발성 유기화합물의 제거방법.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

<1> 본 발명은 티타늄 담지 메조포러스 실리케이트를 이용한 휘발성유기화합물의 제거방법에 관한 기술이다.

배 경 기 술

<2> 본 발명은 건축자재 또는 자동차 내장재 등의 화학물질로부터 발생되는 휘발성 유기화합물을 티타늄 담지 메조포러스 실리케이트를 이용하여 제거하는 기술에 관한 것이다.

<3> 대표적인 환경 유해물질인 휘발성유기화합물(VOCs, Volatile Organic Compounds)은 20 여년 전부터 미국을 비롯한 유럽, 일본 등의 선진국에서 문제시되었으며, 이제는 전세계적인 환경문제로 대두되고 있다. 예를 들어 VOCs의 대표적인 물질인 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 화합물은 독성이 아주 심할 뿐만 아니라 아주 극소

량이라도 돌연변이와 암을 유발할 수 있다. 벤젠은 발암성 물질로서 백혈병 및 임파종을 유발하는 물질로, 톨루엔과 자일렌은 지속적으로 흡입될 경우, 신장과 간에 손상을 줄 뿐만 아니라 뇌기능 장애를 유발하는 물질로 알려져 있다. 최근의 이들 물질에 대한 규제는 미국, 일본의 경우 "Pollutant Release and Transfer Register(PRTR)"란 제도를 실시하여 자국 내의 환경 오염물질의 배출, 이동, 등록을 법규화하고 있으며, 유럽연합에서는 2004년부터 적용된 산화학물질관리제도(REACH system)을 통해 관리되고 있다. 우리나라도 관련법규를 통한 VOCs 물질을 관리하고 있으나, 유해물질 방출농도 평가나 저감 연구에 대한 대처 방안이 아직까지는 미흡한 실정이다.

<4> 또한, 최근 지속적으로 언론에 보도된 새집증후군은 벽지, 가구, 바닥재 등과 같은 건축자재로부터 VOCs 등의 유해물질이 방산되어 실내공기질을 떨어뜨려 신체적으로 저항성이 약한 어린이에게 심각한 해를 주고 있다. 따라서, 실내공기질에 대한 국민적인 관심이 증대되고 있으며, 이러한 사회적 분위기는 주변생활환경뿐만 아니라 생필품에 대해서도 쾌적하고 인체에 무해한 친환경적인 제품을 요구하고 있다. 이에 정부에서는 건축자재에서 방출되는 오염물질로 인한 건강피해를 줄이기 위해 친환경 건축자재 품질인증제를 2004년 2월부터 도입하였고, 다중이용시설 등의 실내공기질관리법 등의 환경규제에 관한 법규를 강화시켜 2004년 5월부터 시행하고 있다. 이러한 관련 법률강화는 관련 건축자재 시장에 큰 영향을 미치고 있으며, 휘발성 유기 물질 등의 유해물질의 방산을 차단하는 시스템 또는 방산된 유해물질을 제거하는 효과적인 시스템 개발을 요구하고 있다.

<5> 건축자재로부터 방산된 유해물질을 차단하거나 혹은 방산된 유해물질을 제거하는 방법으로 광촉매 반응 및 흡착에 의한 후처리 방법과 건축자재에 VOCs 흡착제를 첨가제 형태로 첨가하는 전처리 방법이 제안 활용되고 있다. 대표적인 소재로는 광촉매소재로서 이산화티타늄, 흡착소재로서는 활성탄, 숯 등이 있다. 이산화티타늄은 현재까지 연구된 광촉매 중에서 제조하기 쉽고 안정하며, 가장 많이 사용된 광촉매이며, 활성탄은 높은 유기물 흡착량을 보이고 있다. 이들 소재들은 대부분 후처리 방법으로 건축자재에서 이미 방산된 VOCs를 처리하는 역할을 맡고 있으며, 보다 효율적인 시스템은 이들을 건축자재에 첨가제로 도입하여 VOCs의 방출을 원천적으로 억제하는 것이다. 활성탄은 VOCs 흡착제로 뛰어난 흡착능을 보이나, 소재의 색상이 건축자재에 큰 영향을 주어 VOCs 제거용 첨가제로서의 활용도가 떨어진다. VOCs 제거용 첨가제는 건축자재의 색상과 물성이 영향을 미치지 않는 백색의 형태를 가져야 하며, 제품의 물성에 영향을 주지 않기 위해서는 아주 미세한 분말의 형태로 존재하여야 한다. 또한 큰 흡착능을 보이기 위해서는 높은 비표면적을 가지고있어야 한다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

<6> 본 발명은 휘발성 유기화합물질을 제거하는 새로운 흡착 및 제거촉매를 제공하며, 특히, 제품에 첨가제 형태로 첨가되더라도 제품의 색상이나 물성에 영향을 미치지않는 것을 특징으로 하는 흡착 촉매를 제공하는 데 있다.

과제 해결수단

<7> 본 발명은 휘발성유기화합물을 제거하기 위한 방법에 있어서, 티타늄이 메조포러스 실리케이트에 담지된 티타늄 담지 메조포러스 실리케이트를 휘발성유기화합물의 흡착 및 제거 촉매로 사용하는 것을 특징으로 하는 티타늄 담지 메조포러스 실리케이트를 이용한 휘발성 유기화합물의 제거방법을 제공한다.

<8> 특히, 상기 티타늄 담지 메조포러스 실리케이트 내에서 실리케이트 100 중량부에 대하여 티타늄이 5 중량부 내지 40 중량부 포함되는 것이 바람직하다.

<9> 특히, 상기 티타늄 담지 메조포러스 실리케이트가 벽지의 일 성분으로 포함되어 있어 벽지내로부터 발생하는 휘발성유기화합물을 벽지 내에서 제거하는 것이 바람직하다.

<10> 특히, 상기 티타늄 담지 메조포러스 실리케이트는 벽지 총량 기준으로 0.5 중량% 내지 30 중량%를 포함하는 것이 바람직하다.

<11> 특히, 티타늄 담지 메조포러스 실리케이트가 고분자 수지의 일 성분으로 포함되어 있어 고분자 수지로부터 발생하는 휘발성유기화합물을 고분자 수지 내에서 제거하는 것이 바람직하다.

<12> 특히, 상기 고분자 수지로서 아크릴수지, 나일론, 폴리염화비닐 수지, 폴리에틸렌 수지, 폴리스티렌 수지, 폴리프로필렌 수지, 페놀 수지, 요소 수지, 멜라민 수지, 에폭시 수지, 폴리에스테르 수지, 아미노 수지 중 어느 하

나인 것이 바람직하다.

<13> 특히, 상기 티타늄 담지 메조포러스 실리케이트는 고분자 수지 총량 기준으로 0.5 중량% 내지 30 중량%를 포함하는 것이 바람직하다.

효 과

<14> 본 발명의 티타늄 담지 메조포러스 실리케이트는 종래의 제올라이트에 비하여 우수한 유기화합물의 처리 효과를 나타내며, 티타늄 담지 메조포러스 실리케이트는 제품내에 첨가제 형태로 포함시키는 경우에도 제품의 물성이나 색상에 영향을 미치지 않으므로, 벽지, 고분자 수지에 첨가제 형태로 포함시켜 제품 자체 내에서 휘발성 유기화합물을 제거함으로써 대기 중으로 유기화합물이 방출되지 않도록 할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<15> 이하, 본 발명에서는 실시예를 통하여 본 발명에 대하여 설명하기로 한다.

<16> 본 발명에서는 티타늄의 "함침"과 "도핑"의 두 가지를 모두 포함하는 의미로 "담지"라고 정의한다. 함침은 메조포러스 실리케이트 분말이 완성된 후 티타늄을 물리적으로 포함시키는 것이며, 도핑은 실리케이트와 티타늄이 화학적으로 결합되도록 한 후 메조포러스 실리케이트를 제조하는 것을 의미한다.

<17> **실시예 1 내지 4 : 티타늄 함침 메조포러스 실리케이트 분말 제조**

<18> 실시예 1 내지 4의 티타늄 함침 메조포러스 실리케이트의 제조방법은 다음과 같다. 먼저 메조포러스 실리케이트(이하 SBA-15라고 약칭함)를 수열합성법으로 제조하였다. SBA-15을 제조하기 위하여, 계면활성제인 플루로닉 P123(Pluronic P123) 4.0 g을 실험실에서 제작한 테프론 반응기에 넣은 후, 2 M HCl 120 g과 초순수 30 g에 부어 계면활성제가 녹을 때까지 마그네틱바로 잘 저어주었다. 이후, 실리카 소스인 테트라에틸오르토실리케이트(tetraethyl orthosilicate, TEOS) 8.5 g을 반응기에 추가하여 308K에서 20시간 동안 반응시켰다. 균일하게 잘 교반된 용액을 353K의 오븐에 넣고 24시간 동안 숙성한 후, 제조된 고체 파우더를 퓨넬과 진공펌프를 이용하여 걸러내고, 초순수 물로 여러 번 세척하였다. 이렇게 하여 얻어진 고체 파우더를 상온, 공기 중에서 잘 건조시켰다. 그 다음 합성된 물질을 전기로에 넣고 773K까지 14시간에 걸쳐 승온시킨 뒤, 773K에서 6시간 동안 소성시켰다. 그 다음 티타늄 알콕사이드를 액상반응시켜 티타늄을 담지시켰다. 이때 티타늄 전구체로 Tetra(*i*-propyl)orthotitanate (Ti(O-*i*Pr)$_4$, TIPT, Sigma-Aldrich Korea Co.)를 사용하였고, TIPT와 이소프로판올의 양의 비가 1:100로 하였으며, 실리카 100중량부 대비 Ti는 실시예 1에서는 5중량부(도면상에서는 Ti$_5$S로 표기), 실시예 2에서는 10중량부(도면상에서는 Ti$_{10}$S로 표기), 실시예 3에서는 20중량부(도면상에서는 Ti$_{20}$S로 표기), 실시예 4에서는 40중량부(도면상에서는 Ti$_{40}$S로 표기)가 되도록 TIPT와 이소프로판올의 총량을 계량한 후, 상온에서 비이커에서 교반시켰다. 그리고 메조포러스 실리케이트 0.5 g을 천천히 첨가한 다음 상온에서 20 시간 동안 지속적으로 교반시켰다. 교반된 메조포러스 물질들은 원심분리 후 이소프로판올로 세척하고 하루동안 373K에서 건조하였다. 건조 후, 공기 분위기에서 823K에서 4시간 동안 소성하였다.

<19> **실시예 5 내지 8 : 티타늄 도핑 메조포러스 실리케이트 분말 제조**

<20> 실시예 5 내지 실시예 8의 티타늄 도핑 메조포러스 실리케이트 분말 제조방법은 다음과 같다. 테프론 반응기에 P123 2 g을 2 M HCl 60 ml에 넣은 후, 녹을 때까지 상온에서 마그네틱바로 잘 저어주었다. 이후, TEOS 4.4 g을 반응기에 첨가하고 318K에서 교반시켜 주었다. 실리카 100 중량부 대비 실시예 5에서는 Ti 도핑량이 5 중량부(도면상에서는 Ti$_5$SBA-15로 표기), 실시예 6에서는 10 중량부(도면상에서는 Ti$_{10}$SBA-15로 표기), 실시예 7에서는 20 중량부(도면상에서는 Ti$_{20}$SBA-15로 표기), 실시예 8에서는 40중량부(도면상에서는 Ti$_{40}$SBA-15로 표기)가 되도록 TIPT를 계량한 후, 강력하게 교반되고 있는 상기 용액 속으로 첨가하였다. 균일하게 교반된 용액을 24 시간 동안 333K에서 숙성시킨 다음, 제조된 고체파우더를 거르고 세척한 뒤 333K에서 하루 동안 건조시켰다. 이 파우더를 8 시간 동안 823K 공기 분위기에서 소성하였다.

<21> **실험예 1 : 메조포러스 실리케이트와 제올라이트X의 벤젠 제거 효율 측정**

<22> 실시예 1 내지 실시예 8의 티타늄 담지 메조포러스 실리케이트의 벤젠 제거효율 측정에 앞서, 티타늄이 담지되지 않은 메조포러스 실리케이트와 종래에 휘발성 유기화합물의 제거에 사용된 제올라이트X 계열의 벤젠제거효율을 테스트하였다.

<23> 도 1을 참고하면, 제조된 메조포러스 실리케이트의 벤젠 제거효율이 기존의 제올라이트 X계열보다 높게 나왔다. 도 1 에서 ENHX는 제올라이트 X, R-X는 환원 처리된 제올라이트 X, ZN-HX는 아연 담지 제올라이트, ZN-DAHX는 아연담지 탈알루미늄된 제올라이트X를 의미한다.

<24> 도 1은 벤젠의 주입속도 0.3 ㎕/hr, 흡착온도 303K에서 실험한 것으로서, Y축의 Co는 벤젠의 주입 농도이며, C는 흡착시간에 따른 벤젠의 농도로서, C는 초기 촉매에 의해 농도가 Co에 비하여 낮으나, 시간이 지남에 따라 촉매의 처리 용량이 초과되어 브레이크스루타임(breakthrough time) 이후 급격하게 C의 농도가 Co에 근접하게 되어, 결국 C의 농도가 Co와 같게 된다. 따라서, 브레이크스루타임이 늦게 나타날 수록 휘발성 유기화합물의 처리 능력이 큰 것을 의미한다. 도 1을 보면 다양한 제올라이트X에 비하여 SBA-15의 벤젠 처리 능력이 우수함을 브레이크스루타임으로부터 알 수 있다. 더구나 SBA-15에 티타늄을 더 담지한 본 발명의 티타늄 담지 메조포러스 실리케이트는 SBA-15보다 더 우수한 벤젠 제거 능력을 나타냄을 하기의 실험예 2 및 실험예 3에서 확인할 수 있었다.

<25> **실험예 2 : 실시예 1 내지 실시예 4의 티타늄 함침 메조포러스 실리케이트의 벤젠 제거 효율 측정**

<26> 티타늄 함침 메조포러스 실리케이트의 벤젠 흡착 능력을 실험하기 위하여 실험예 1과 같은 방법으로 실험하였다. 다만, 실험예 1과 달리 벤젠의 주입속도가 0.9 ㎕/hr로 주입량이 많아서 브레이크스루타임이 실험예 1보다 빨리 나타났다. 흡착온도는 303K로 실험예 1과 동일하였다.

<27> 도 2를 참고하면, 실시예 1은 SBA-15와 유사한 결과를 보였으나, 나머지 실시예 2 내지 실시예 4는 SBA-15보다 우수한 벤젠 흡착 제거 능력을 보였다.

<28> **실험예 3 : 실시예 5 내지 실시예 8의 티타늄 도핑 메조포러스 실리케이트의 벤젠 제거 효율 측정**

<29> 티타늄 도핑 메조포러스 실리케이트의 벤젠 흡착 능력을 실험하기 위하여 실험예 2와 같은 방법으로 실험하였다.

<30> 도 3을 참고하면, 실시예 5는 SBA-15와 유사한 결과를 보였으나, 나머지 실시예 6 내지 8은 SBA-15보다 우수한 벤젠 흡착 능력을 보였다.

<31> 전반적으로 티타늄 함침 또는 도핑, 즉 티타늄 담지 메조포러스 실리케이트는 메조포러스 실리케이트(SBA-15)보다 많게는 약 1.5배 이상의 높은 벤젠 제거효율을 보였다.

<32> 전술한 바와 같이, 본 발명에서 제조된 티타늄 담지 메조포러스 실리케이트는 기존의 다른 백색 분말보다 높은 벤젠 제거 효율을 보이므로 다른 휘발성 유기물질에 직접 포함시켜 사용할 수 있다. 이 경우 본 발명의 티타늄 담지 메조포러스 실리케이트는 제품 총량 대비 0.5 중량% 내지 30 중량%가 적당하다. 상기 범위를 벗어나는 경우 제품 물성에 영향을 미치거나 휘발성 유기화합물 제거 효과가 떨어지기 때문이다.

<33> 본 발명에서는 메조포러스 실리케이트의 휘발성 유기물질 흡착 기능에 담지된 티타늄의 촉매적 기능이 결합한 결과로서, 촉매적 기능 및 흡착의 이원 기능에 의한 휘발성 유기물질 제거 효율이 종래의 제올라이트 계열에 비하여 훨씬 높다.

도면의 간단한 설명

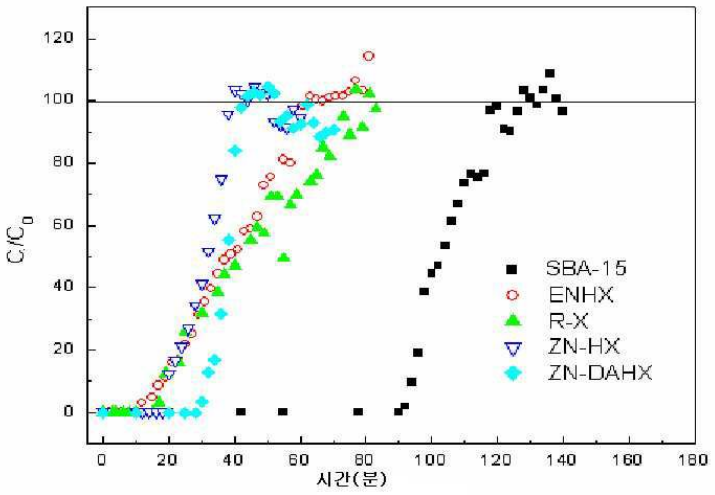
<34> 도 1은 실험예 1의 결과로서, 벤젠 제거 효율 실험결과이다.

<35> 도 2는 실험에 2의 결과로서, 실시예 1 내지 4의 벤젠 제거 효율 실험결과이다.

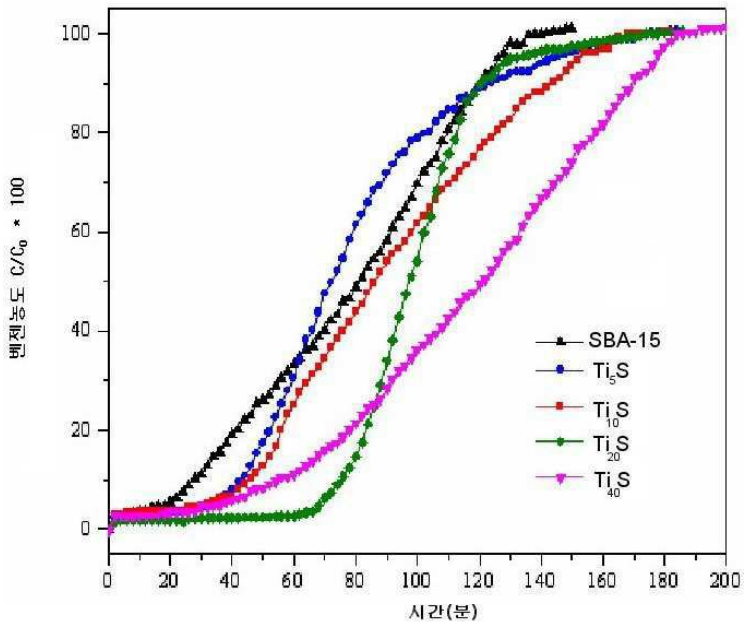
<36> 도 3은 실험예 3의 결과로서, 실시예 5 내지 8의 벤젠 제거 효율 실험결과이다.

도면

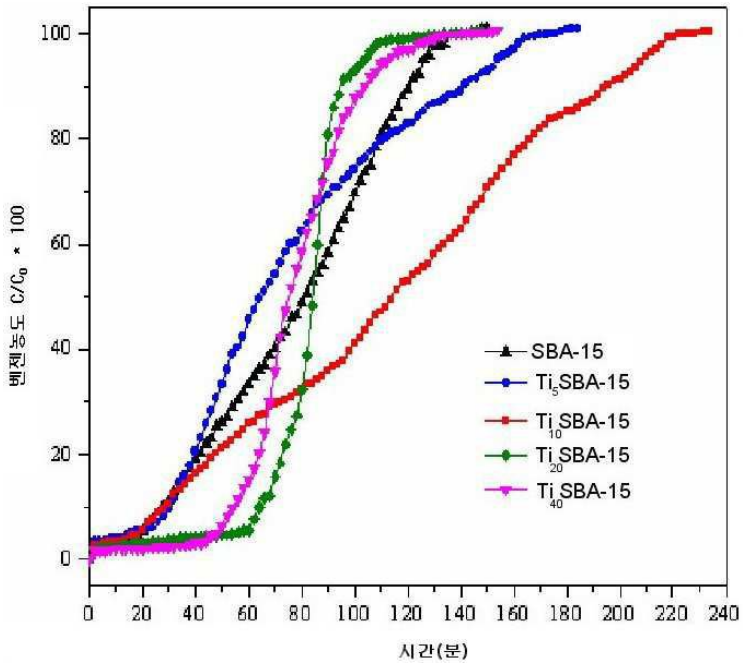
도면1


C/C0
시간(분)
SBA-15
ENHX
R-X
ZN-HX
ZN-DAHX

도면2


벤젠농도 C/C0 * 100
시간(분)
SBA-15
Ti5S
Ti10S
Ti20S
Ti40S

도면3


100
80
60
40
20
0
벤젠농도 C/C0 * 100
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
200
220
240
시간(분)
SBA-15
Ti5SBA-15
Ti10SBA-15
Ti20SBA-15
Ti40SBA-15