(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0121966
(43) 공개일자 2011년11월09일

(51) Int. Cl.
C01B 37/02 (2006.01) *C01B 33/12* (2006.01)
B01J 20/10 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0041507
(22) 출원일자 2010년05월03일
심사청구일자 2010년05월03일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천 남구 용현동 253 인하대학교
(72) 발명자
박상언
인천광역시 남구 학익1동 721번지 풍림아이원아파트 115동 1402호
정은영
인천광역시 서구 석남3동 554-29 엑스포빌라 11동 302호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

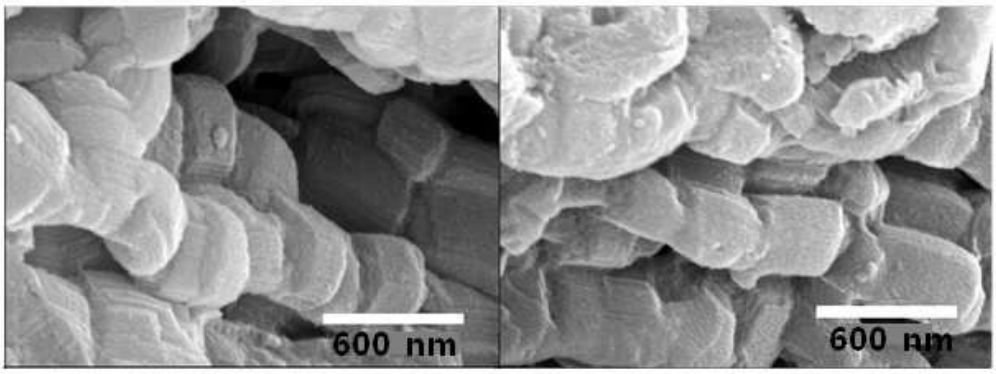
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 포르피린-치환된 메조세공 실리카, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 금속 제거제

(57) 요 약

본원은 무기 실리카 전구체, 포르피린 전구체 및 계면활성제를 혼합하여 마이크로파를 조사한 후 상기 계면활성제를 제거하여 수득되는 포르피린-치환된 메조세공 실리카, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 금속 제거제를 제공하며, 상기 포르피린-치환된 메조세공 실리카는 물 또는 원유로부터 효율적으로 금속을 킬레이팅하여 제거할 수 있는 금속 제거제로서 이용될 수 있다.

대 표 도 - 도2



(72) 발명자

이승엽

경기도 부천시 원미구 중3동 설악마을아파트 310동 404호

김영기

인천광역시 남구 용현동 130-16번지 인하주택 B02호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 000

부처명 중소기업청

연구관리전문기관

연구사업명 산학 공동기술개발지원사업

연구과제명 초중질류의 그린 탈금속 연구

기여율

주관기관 인하대학교 산학협력단

연구기간 2009년 06월 01일 ~ 2010년 05월 31일

특허청구의 범위

청구항 1

무기 실리카 전구체, 포르피린(porphyrin) 전구체 및 계면활성제 주형을 혼합하여 반응 혼합물 용액을 수득하는 단계;

상기 반응 혼합물 용액을 산성화하는 단계;

상기 산성화된 반응 혼합물 용액을 마이크로파 조사(irradiation) 하에서 반응시켜 결정화하는 단계; 및

상기 결정화된 반응 혼합물 용액으로부터 상기 계면활성제 주형을 제거하는 단계:

를 포함하는, 포르피린-치환된 메조세공 실리카의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 포르피린 전구체가 포르피린 관능기를 가지는 유기 실리카 화합물을 포함하는 것인, 포르피린-치환된 메조세공 실리카의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 계면활성제가 폴리에틸렌옥사이드-폴리프로필렌옥사이드-폴리에틸렌옥사이드의 트리블록옥사이드(P123)를 포함하는 것인, 포르피린-치환된 메조세공 실리카의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 계면활성제 주형을 제거하는 단계는, 상기 결정화된 반응 혼합물을 알코올 용매로 추출하여 상기 계면활성제 주형을 제거하는 것을 포함하는 것인, 포르피린-치환된 메조세공 실리카의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 무기 실리카 전구체의 공급원은 콜로이달 실리카, 소듐메타실리케이트, 리튬실리케이트, 리튬메타실리케이트, 칼륨메타실리케이트, 테트라에틸오르토실리케이트, 퓸드(fumed) 실리카 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것인, 포르피린-치환된 메조세공 실리카의 제조방법.

청구항 6

무기 실리카 전구체, 포르피린(porphyrin) 전구체 및 계면활성제를 혼합하여 마이크로파를 조사(irradiation)한 후 상기 계면활성제를 제거하여 수득되는, 포르피린-치환된 메조세공 실리카.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 계면활성제가 폴리에틸렌옥사이드-폴리프로필렌옥사이드-폴리에틸렌옥사이드의 트리블록옥사이드(P123)을 포함하는 것인, 포르피린-치환된 메조세공 실리카.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

디스크 형태를 가지는 포르피린-치환된 메조세공 실리카.

청구항 9

제 6 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 따른 포르피린-치환된 메조세공 실리카를 금속 킬레이팅제로서 포함하는, 금속 제거제.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

물 또는 원유에 함유된 금속을 제거하기 위한, 금속 제거제.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본원은 포르피린-치환된 메조세공 실리카, 이의 제조 방법 및 상기 포르피린-치환된 메조세공 실리카를 포함하는 금속 제거제에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 원유 속의 주요 성분인 바나듐(V), 니켈(Ni), 철(Fe), 알루미늄(Al), 아연(Zn) 등은 포르피린계의 아스팔틴 구조체(Petroporphyrin)로 구성되어 있다. 이것은 고온, 고압의 수소처리에 의존하므로 수첨촉매 업그레이딩(Hydrocatalytic Upgrading)에 의한 탈금속 반응을 어렵게 한다. 따라서 중질유 속의 바나듐과 니켈이 결합되어있는 포르피린계 물질 속에서 바나듐과 니켈 금속을 제거하는 연구가 큰 관심을 받고 있다.

[0003] Treibs 등은 [Treibs, A. Ann. Chem. 1934, 500, 42-62] 처음으로 원유 속의 비투멘(Bitumen)이 포함되어 있는 포르피린을 발견하였으며 원유 속의 포르피린계 물질을 연구하였다. Louda 등은 [Baker, E.; Louda, J. W. In Biological Markers in the Sedimentary Record; John, R. B., Ed.; Elsevier: Amsterdam, 1986; pp 125-225] 중질유 속의 포르피린 계통의 유기물에 대해서 연구하였다.

[0004] Chicarelli 등은 [Chicarelli, M. I.; Kaur, S.; Maxwell, J. R. In Metal Complexes in FossilFuels; Filby, R. H., Branthaver, J. F. Eds.; ACS Symposium Series 344; American Chemical Society: Washington DC, 1987; pp 40-67.] 침전형태의 포르피린과 포르피린 구조와 부분적으로 유사하게 합성된 물질에 대해 연구하였고, 중질유 속의 포르피린계 유기물질들의 주된 형태인 바나듐과 니켈이 포르피린계 유기물질에 킬레이트 되는 것을 연구하였다. Honda 등은 [Y. Yamada, S. Matsumoto, H. Kakiyama, H. Honda, Japanese patent No. JP patent 54110206, Assigned to Agency of Industrial Sciences and Technology, Japan, 1979.] 원유 속의 바나듐과 니켈 같은 포르피린계 물질을 제거하기 위해, 추출 방법을 이용함을 연구하였다.

[0005] Bezman 등은 [G.J. Reynolds, W.R. Biggs, S.A. Bezman, Removal of heavy metals from residual oils, ACS Symposium Series 344 (1987) 205-219.] 증류의 방법을 이용하여 캘리포니아 원유 속에 포함되어있는 금속이 킬레이트 된 포르피린에 의해 고온(358℃)에서 98% 정도 제거됨을 연구하였다. Hazlett 등은 [O. Kutowy, T.A. Tweddle, J.D. Hazlett, Method for the molecular filtration of predominantly aliphatic liquids. US Patent No. 4,814,088, Assigned to National Research Council of Canada, 1989.] 높은 압력하에서 멤브레인

을 이용하여 중질유 속의 금속을 제거하는 것에 대하여 연구하였다.

[0006] 그 외에도 많은 방법이 있지만, 원유 속의 금속을 킬레이팅 할 수 있는 물질에 대한 연구가 활발해 지면서 킬레이트 화합물을 이용한 방법이 주목 받고 있다. 킬레이트 화합물을 이용한 금속이온의 분리 및 제거는 방해물질을 제거하는데 효과적인 전처리 방법이며, 폐수를 비롯한 각종 원유 안에 있는 금속이온을 제거하는 데도 중요한 과정이라고 할 수 있다.

[0007] Garg 등은 [Bibhesh K. Singh, Narendar Bhojak, Parashuram Mishra, Bhagwan S. Garg, Spectrochimica Acta Part A 70 (2008) 758-765] 아미드기를 가지고 있는 안정한 착화합물에 대해 연구하였고, 또한 구리에 대한 아미드기를 가지고 있는 착화합물의 킬레이팅 능력을 연구하였다. Sadler 등은 [Xiangyang Liang and Peter J. Sadler, Chem .Soc. Rev, 2004, 33, 246-266] 싸이클렘(Cylcam)물질을 이용한 착화합물에 대해 연구하였다. Martell 등은 [Danielw. Thomas, Arthur E. Martell, Org.Bio. Chem., 1959, 81, 5111-5119] 테트라페닐포르피린(tetraphenylporphyrin) 유기물을 이용하여 금속이온을 킬레이트 시키는 것에 관하여 연구하였다. Khanna 등은 [K.G. Varshney, S. Agrawal, P.P Khanna, Talanta, 30, 955(1983)] 폴리스타이렌다이비닐벤젠(Polystyrenedivinylbenzene) 구조체에 세 자리 리간드로 작용하는 이미노다이아세틱산(Iminodiacetic aid, IDA)을 결합 시키고 Chelex 100을 이용한 금속 제거 연구를 하였다.

[0008] 한편, 기능기를 갖는 메조세공체, 특히 유기기능기를 가지는 메조세공 구조의 실리카는 기능성 촉매, 유기물 흡착제, 전자소자를 위한 필름 등의 분야에서 활발히 응용되고 있다. 따라서, 많은 연구자들은 유기 기능기를 실리카 표면에 기능화 시키거나 금속을 실리카 구조에 기능화 시키는 연구를 활발히 수행 중이다. 최근에는 마이크로파 조사환경 하에서 나노세공 물질을 합성하는 방법이 발전되어 왔다.

[0009] 박상언 등은 [J. D. Su, S. E. Park, D. S. Han, S.C. Han, M. J. Jin, T. Ohsuna, Chem. Commun., 2006, 4131; Sujandi, S. C. Han, D. S. Han, S.E. Park, Stud. Surf. Science and Catal., 2006, accepted] 잘 분산되고 분리된 활성점을 위해 마이크로파 조사로 인한 합성을 메조 세공 실리카에 직접 공축합하는 방법을 제공하였다.

[0010] 그러나, 저온 저압에서 금속을 효율적으로 킬레이팅하는 능력을 가지는 새로운 물질에 대한 요구가 여전히 계속되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 이에, 본원은 저온 저압에서 금속을 효율적으로 킬레이팅하는 능력을 가지는 새로운 물질을 개발하기 위하여, 무기실리카 전구체와 포르피린 전구체를 마이크로파 조사 하에서 합성하는 포르피린-치환된 메조세공 실리카를 제조하는 방법, 상기 방법에 의하여 제조된 포르피린-치환된 메조세공 실리카, 및 상기 포르피린-치환된 메조세공 실리카를 금속 킬레이팅제로서 포함하는 금속 제거제를 제공하고자 한다.

[0012] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기 과제를 달성하기 위하여, 본원의 일 측면은, 무기 실리카 전구체, 포르피린(porphyrin) 전구체 및 계면활성제 주형을 혼합하여 반응 혼합물 용액을 수득하는 단계; 상기 반응 혼합물 용액을 산성화하는 단계; 상기 산성화된 반응 혼합물 용액을 마이크로파 조사(irradiation) 하에서 반응시켜 결정화하는 단계; 및 상기 결정화된 반응 혼합물 용액으로부터 상기 계면활성제 주형을 제거하는 단계:를 포함하는, 포르피린-치환된 메조세공 실리카의 제조방법을 제공한다.

[0014] 본원의 다른 측면은, 상기 제조방법에 의하여 제조되는 포르피린-치환된 메조세공 실리카를 제공한다.

[0015] 본원의 또 다른 측면은, 상기 포르피린-치환된 메조세공 실리카를 금속 킬레이팅제로서 포함하는 금속 제거제를 제공한다.

발명의 효과

[0016] 본원의 포르피린-치환된 메조세공 실리카는 무기 실리카 전구체로 값싼 소듐 메타실리케이트 등을 이용하고, 마

이크로파의 조사 하에서 짧은 시간에 합성하여 경제적으로 제공될 수 있다. 또한 포르피린-치환된 메조세공 실리카는 포르피린 관능기가 균일하게 분산되어 있고, 이러한 포르피린 관능기가 상기 메조세공 실리카 체인에 직접적으로 연결되고 짧은 채널을 가지기 때문에 원유에서의 빠른 확산과 전달이 가능하고 합성과정에 동시에 치환된 포르피린에 의하여 낮은 온도, 낮은 압력하에서도 금속을 효율적으로 제거할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 본원의 일 구현예에 따른 포르피린-치환된 메조세공 실리카 제조방법을 나타내는 순서도이다.

도 2는 본원의 일 실시예에 따른 포르피린-치환된 메조세공 실리카의 SEM 이미지이다.

도 3은 본원의 일 실시예에 따른 포르피린-치환된 메조세공 실리카의 TEM 이미지이다.

도 4는 본원의 일 실시예에 따른 포르피린-치환된 메조세공 실리카의 XRD 패턴을 나타낸다.

도 5는 본원의 일 실시예에 따른 원유에서의 금속 제거 실험의 시스템 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다.

[0019] 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0020] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 “포함”한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “약”, “실질적으로” 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본 발명의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~ (하는) 단계” 또는 "~의 단계" 는 "~를 위한 단계" 를 의미하지 않는다.

[0021] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 포르피린-치환된 메조세공 실리카의 제조 방법은, 무기 실리카 전구체, 포르피린(porphyrin) 전구체 및 계면활성제 주형을 혼합하여 마이크로파 조사(irradiation) 하에서 반응시키는 것을 포함할 수 있다. 상기 "포르피린-치환된 메조세공 실리카" 의 용어에 있어서 "포르피린"은 포르피린계 화합물 및 그의 유도체, 또는 포르피린계 고분자를 포함하는 것을 의미한다.

[0022] 도 1은 본원의 일 구현예에 따른 포르피린-치환된 메조세공 실리카의 제조방법을 나타내는 순서도이다.

[0023] 도 1에 나타낸 바와 같이, 상기 포르피린-치환된 메조세공 실리카의 제조 방법은, 무기 실리카 전구체, 포르피린(porphyrin) 전구체 및 계면활성제 주형을 혼합하여 반응 혼합물 용액을 수득하는 단계(S100); 상기 반응 혼합물 용액을 산성화하는 단계(S200); 상기 산성화된 반응 혼합물 용액을 마이크로파 조사(irradiation) 하에서 반응시켜 결정화하는 단계(S300); 및 상기 결정화된 반응 혼합물 용액으로부터 상기 계면활성제 주형을 제거하는 단계(S400):를 포함할 수 있다. 상기 마이크로파 조사에 의하여 기존의 수열합성에서 수 일의 시간이 요구되는 것을 몇 시간으로 절감시키고, 균일한 핵 형성, 단시간 내의 축합 및 구조의 선택성은 입자 크기와 형태의 조절을 용이하게 할 수 있다.

[0024] 본원에서 "메조세공 실리카" 용어는 약 2 nm 내지 50 nm의 기공 크기를 갖는 실리카를 말한다.

[0025] 상기 메조세공 실리카로서 당업계에 공지된 메조세공 실리카를 사용할 수 있다. 이러한 메조세공 실리카는, 예를 들어, 전통적인 SBA-15에서부터 본원의 일 연구자에 의하여 수행된 대한민국특허출원 제10-2007-0006438호에 개시된 메조세공 실리카를 사용할 수 있다.

[0026] 상기 SBA-15는 미국 켈리포니아 대학(UC, Santa Babara)에서 제조한 메조세공 실리카로서 P123 계면활성제에 의하여 산성 조건에서 합성된 메조세공 실리카를 말한다. 상기 P123의 계면활성제(Pluronic P-123, BASF)는 폴리

에틸렌옥사이드-폴리프로필센옥사이드-폴리에틸렌옥사이드의 화학식 $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$으로 표시된다.

[0027] 예시적 구현예에 있어서, 상기 포르피린 전구체가 포르피린 관능기를 가지는 유기 실리카 화합물을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 포르피린 관능기를 가지는 유기 실리카 화합물은 포르피린-실세스퀴옥산(Porphyrin-Silsesquioxane), 또는 테트라키스(4-카르복시페닐)포르피린-실세스퀴옥산(Tetrakis(4-Carboxyphenyl)Porphyrin-Silsesquioxane; TCPPS)을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0028] 예시적 구현예에 있어서, 상기 계면활성제가 폴리에틸렌옥사이드-폴리프로필렌옥사이드-폴리에틸렌옥사이드의 트리블록옥사이드(P123)를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 계면활성제는 Pluronic P-123(BASF 사)를사용할 수 있으며 화학식 $HO(CH_2CH_2O)_{20}(CH_2CH(CH_3)O)_{70}(CH_2CH_2O)_{20}H$ 으로 나타낼 수 있다.

[0029] 예시적 구현예에 있어서, 상기 계면활성제 주형을 제거하기 위하여 상기 결정화된 반응 혼합물을 알코올 용매로 추출하는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 알코올 용매는 탄소수 1 내지 6을 가지는 저급 알코올 (예: 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올 등)을 포함할 수 있으며, 필요한 경우 상기 알코올을 가온하여 사용할 수 있다.

[0030] 예시적 구현예에 있어서, 상기 무기 실리카 전구체의 공급원은, 예를 들어, 콜로이달 실리카, 소듐메타실리케이트, 리튬실리케이트, 리튬메타실리케이트, 칼륨메타실리케이트, 테트라에틸오르토실리케이트, 퓸드(fumed) 실리카 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0031] 일 구현예에 있어서, 상기 제조되는 포르피린-치환된 메조세공 실리카는 산성 조건에서 졸겔법에 의하여 포르피린 관능기를 가지는 유기 실리카 전구체, 계면활성제와 무기 실리카 전구체를 혼합하여 수득되는 젤 용액에 마이크로파를 조사함으로써 직접 합성될 수 있다. 상기 마이크로파 조사는, 예를 들어, 수백 Watt의 출력으로 상온 내지 200℃의 온도에서 30분 내지 4 시간 범위에서 수행될 수 있다. 결정화된 실리카 생성물을 가온된 저급 알코올, 바람직하게는 에탄올 수용액으로 세척하여 계면활성제 주형을 제거한다. 예를 들어, 상기 메조세공 실리카의 형태는 비교적 짧은 채널을 가진 6각 디스크 형태일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 전형적인 메조 세공 물질인 SBA-15와 같은 물질들은 세공의 크기가 7 내지 8 nm 정도된다. 이러한 메조세공체에 포르피린 관능기를 가지는 유기 실리카 전구체로서 예를 들어, Tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrin-Silsesquioxane (TCPPS)을 메조세공 실리카 내에 직접적으로 연결함으로써 세공의 크기가 약간, 예를 들면, 6 nm 정도로 감소할 수 있으며, 이에 따라, 전형적인 메조세공 물질의 6각 세공 구조보다 짧은 길이의 채널을 가질 수 있다.

[0032] 본원의 다른 구현예에 있어서, 상기 제조 방법에 의하여 제조되는 포르피린-치환된 메조세공 실리카를 제공한다.

[0033] 예시적 구현예에 있어서, 상기 계면활성제가 폴리에틸렌옥사이드-

[0034] 폴리프로필렌옥사이드-폴리에틸렌옥사이드의 트리블록옥사이드(P123)을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0035] 예시적 구현예에 있어서, 상기 포르피린-치환된 메조세공 실리카는 디스크 형태를 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0036] 본원의 다른 구현예에 있어서, 상기 포르피린-치환된 메조세공 실리카를 금속 킬레이팅제로서 포함하는 금속 제거제가 제공된다. 예를 들어, 상기 포르피린-치환된 메조세공 실리카는 저온 저압에서 금속을 킬레이팅할 수 있다.

[0037] 예시적 구현예에 있어서, 상기 금속 제거제는 물 또는 원유에 함유된 금속을 킬레이팅하여 제거하기 위한, 금속 킬레이팅제로 이용될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 포르피린-치환된 메조세공 실리카는 물에 용해되어 있는 구리 이온(Cu^{2+})과 같은 금속 이온을 높은 비율로 제거할 수 있다. 또한, 상기 포르피린-치환된 메조세공 실리카는, 원유 속에 포함된 금속, 예를 들어, 바나듐(V)과 니켈(Ni) 등과 같은 금속을 킬레팅하여 효율적으로 제거할 수 있다.

[0038] 이하, 실시예를 참조하여 본원을 좀더 자세히 설명하지만, 본원에 이에 제한되는 것은 아니다.

실 시 예 1

[0039] **포르피린-치환된 메조세공 실리카의 제조**

[0040] 10%(w/w) 계면활성제(P123) 수용액 10 g을 증류수 256 g 에 넣은 후 실온에서 강하게 교반하여 균일한 계면활성제 용액을 생성하였다. 상기 계면활성제 용액에 포르피린 전구체로서 테트라키스(4-카르복실페닐)포르피린-실세스퀴옥산 (Tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrin-Silsesquioxane; TCPPS) 7.70 g과 무기 실리카 전구체로서 소듐메타실리케이트 25.97 g을 혼합하여 상기 용액의 TCPPS/소듐메타실리케이트 몰비율을 5%로 하고 상기 용액을 상기 기계식 교반기로 강하게 교반하여 균일한 반응 혼합물 용액을 수득하였다. 상기 반응 혼합물 용액에 2 M의 염산용액 81.25 g을 첨가하여 산성화시켰고, 40℃에서 1 시간 동안 교반하였다. 상기 반응 혼합물 용액을 공축합 반응(co-condensation)과 결정화 시키기 위하여 마이크로파로 가열하였다. 상기 마이크로파로 가열된 겔 상태의 반응 혼합물 용액을 옴니 테프론 용기(Omni Teflon vessel)에 넣고 마이크로파를 조사하였다. 상기 마이크로파 조사 환경 조건은 300 Watt에서 100℃를 유지하며 2 시간 동안 가열하도록 설정하였다. 상기 결정화된 반응 혼합물 용액 내 생성물을 여과하여 따뜻한 증류수와 에탄올을 이용하여 세척하여 건조시켰다. 상기 결정화된 반응 혼합물 용액 내 계면활성제는 에탄올을 이용한 추출 방법으로 제거하였으며, 이러한 과정을 통하여 계면활성제가 제거된 짧은 채널을 갖는 육각 디스크 타입의 포르피린이 치환된 다공성 유기 실리카(TCPP-PMO)를 수득하였다. 본 실시예에 의하여 제조된 포르피린-치환된 메조세공 실리카의 SEM 이미지는 도 2, TEM 이미지는 도 3, 및 XRD 패턴은 도 4에 나타내었다. 도 2 및 도 3에 나타낸 바와 같이, 포르피린-치환된 메조세공 실리카가 디스크 형태임을 알 수 있다. 본 실시예에 의하여 제조된 포르피린-치환된 메조세공 실리카의 질소의 흡탈착 분석을 통하여 BET의 표면적은 403 m^2/g 이며, 세공의 부피는 0.78 cm^3/g 임을 알 수 있었다. BET 방법에 의해 산출된 흡착 브랜치(adsorption branch)의 세공의 크기는 6.5 nm이다. 도 4에 나타낸 XRD 패턴은 본 실시예에 의하여 제조된 포르피린-치환된 메조세공 실리카가 메조 세공을 가진 2D 헥사고날(Hexagonal) SBA-15임을 나타낸다.

실 시 예 2

[0041] **포르피린-치환된 메조세공 실리카(TCPP-PMO)를 이용한 물에 포함된 금속 제거 실험**

[0042] 금속 제거제로서 상기 실시예 1에서 제조된 포르피린-치환된 메조세공 실리카 100 mg을 65 ppm와 1065 ppm 구리 금속 용액 각각 250 ml에 넣어 수득된 혼합 용액을 일정한 속도로 교반하였다. 상기 혼합 용액의 소량을 취하여 ICP-Mass로 분석하여 하기 표 1에 분석 결과를 나타내었다. 하기 표 1에서, Q_e 는 제거되는 Cu^{2+} 의 양이고, $Q_e = (C_0 - C_e)\ V/m$ 식을 적용하여 계산하였다. 상기 식의 계산을 위한 각 요소를 다음과 같이 설정하였다:

[0043] (1) C_0 = 금속 용액의 처음 농도 (mg/dm^3)

[0044] (2) C_e = 금속 용액의 나중 농도 (mg/dm^3)

[0045] (3) V = 전체 용액의 부피(dm^3)

[0046] (4) m = 금속 제거제의 무게(g)

[0047] 상기 식은 포르피린-치환된 메조세공 실리카에 의해 제거된 금속의 양을 구하는 식이다. Q_e(촉매로 제거되는 Cu^{2+}의 양) 최대값인 [Qe]max, Kd(분배계수) 최대값인 [Kd]max 및 구리이온의 제거 비율을 하기 표 1에 정리하였다.

표 1

[0048]

Sample	C_0 (mg/dm^3)	$[Q_e]_{max}$ (mmol/g)	$[K_d]_{max}$	Cu^{2+} 제거율
TCPP-PMO	65	0.97	8.54	95%
TCPP-PMO	1065	12.96	44	77%

[0049] 표 1에 나타난 바와 같이, 물에 포함된 금속 제거 실험에서 포르피린-치환된 메조세공 실리카의 Cu^{2+} 제거율이 각각 95%와 77%로 나타났으며, 이에 따라, 상기 포르피린-치환된 메조세공 실리카는 높은 금속을 제거 능력을 가짐을 알 수 있다.

실 시 예 3

[0050] **포르피린-치환된 메조세공 실리카(TCPP-PMO)를 이용한 원유에 포함된 금속 제거 실험**

[0051] 금속 제거제로서 상기 실시예 1에서 제조된 포르피린-치환된 메조세공 실리카(TCPP-PMO)를 이용한 원유에 포함된 바나듐 및 니켈 금속 제거 실험을 수행하였으며 상기 실험은 도 5에 나타난 바와 같은 금속 제거 시스템을 이용하여 세 번 반복 수행하였다.

[0052] 바나듐 및 니켈을 포함하는 원유를 금속 제거 시스템에 넣고, 탈금속제로서 상기 포르피린-치환된 메조세공 실리카 100 mg을 첨가 혼합하여 80℃의 온도에서 1 시간 정도 반응시킨 후 소량의 원유 샘플을 취하여 ICP-Mass로 분석하여 하기 표 2 및 표 3에 분석 결과를 나타내었다.

표 2

[0053]

Sample	원유 C_0 (ppm)	처리 후 C_e (ppm)	바나듐의 제거 비율
TCPP-PMO(1^{st})	0.890	0.415	53%
TCPP-PMO(2^{nd})	0.921	0.457	50.3%
TCPP-PMO(3^{rd})	0.902	0.486	46.11%

표 3

[0054]

Sample	원유 C_0 (ppm)	처리 후 C_e (ppm)	니켈의 제거 비율
TCPP-PMO(1^{st})	3.847	0.673	83%
TCPP-PMO(2^{nd})	4.035	0.536	86.71%
TCPP-PMO(3^{rd})	3.986	0.566	85.8%

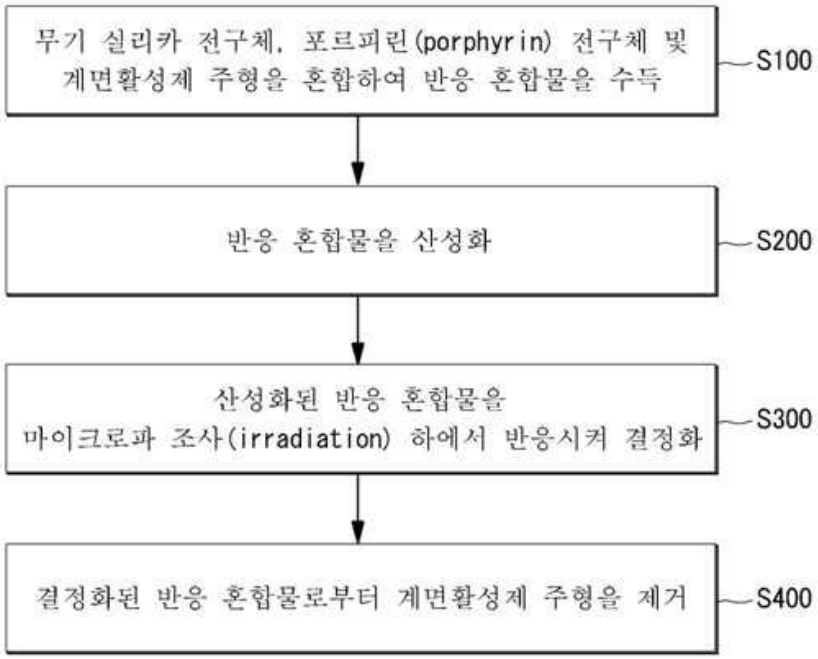
[0055] 상기 표 2 및 표 3에 나타낸 바와 같이, 상기 제조된 포르피린-치환된 메조세공 실리카가 원유로부터 평균적으로 바나듐 금속 및 니켈(Nickel)금속 각각에 대하여 높은 제거율을 나타내었다.

[0056] 이상, 구현예 및 실시예를 들어 본 발명을 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 구현예 및 실시예들에 한정되지 않으며, 여러 가지 다양한 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 기술적 사상 내에서 당 분야에서 통상의

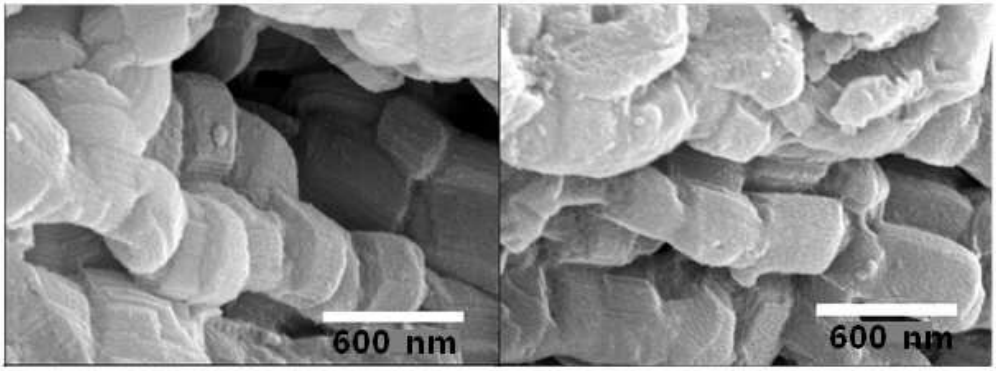
지식을 가진 자에 의하여 여러 가지 많은 변형이 가능함이 명백하다.

도면

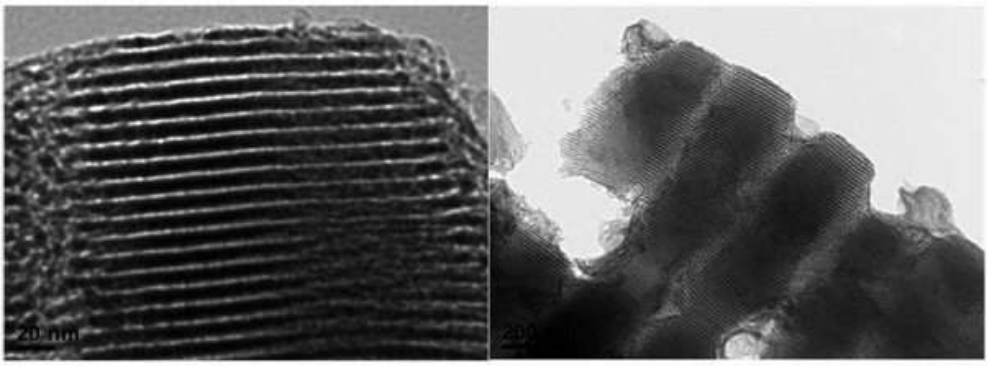
도면1



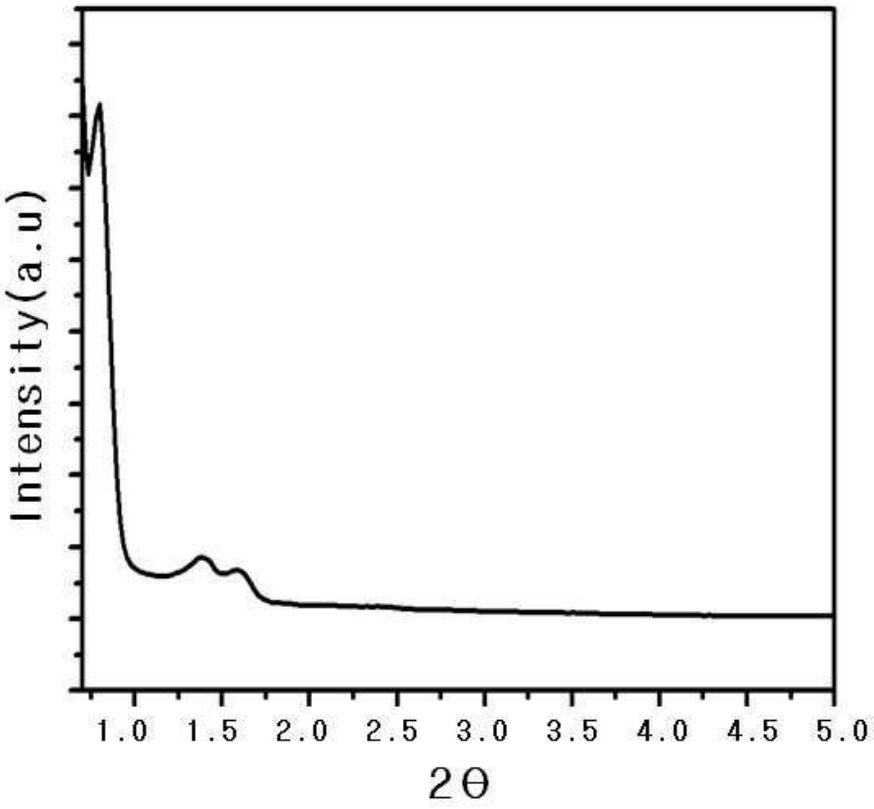
도면2



도면3



도면4



도면5

