한국대기환경학회지 제 16 권 제 4 호
J. KOSAE Vol. 16, No. 4 (2000) pp. 409~414
Journal of Korean Society for Atmospheric Environment

금속 프탈로시아닌을 이용한 아세트알데히드의 촉매연소

Catalytic Combustion of Acetaldehyde by Metal Phthalocyanines

서 성 규 · 윤 형 선
여수대학교 건설환경공학부

(2000년 4월 24일 접수, 2000년 7월 14일 채택)

Seong-Gyu Seo and Hyung-Sun Yoon
Dept. of Civil & Env. Eng., Yosu National University

(Received 24 April 2000; accepted 14 July 2000)

Abstract

Catalytic combustion of acetaldehyde has been investigated as a representative of unpleasant odor by its reaction with metal-phthalocyanines (PC). The experiment was conducted at the reaction temperature of 200~410°C and the concentration of acetaldehyde in air at the range of 0.07~0.94 mole%. The pretreated metal-PC has been characterized by UV-VIS and XRD analysis. According to this study, catalytic activity of metal-PC was improved by air pretreatment at 450°C for 1 hr. Under this pretreatment condition, Co-PC and Cu (α)-PC were destroyed and new metal oxides were formed such as Co_3O_4 and CuO, respectively. However Zn-PC retained its basic structure even after air pretreatment. The order of catalytic activity on acetaldehyde combustion was summarized as follow: Zn-PC < Co-PC < Cu (α)-PC. It was found that the complete combustion of acetaldehyde with Cu (α)-PC was accomplished at its concentrations below 0.2 mole% (320°C) and 0.6 mole% (350°C) in air.

Key words : acetaldehyde, VOC, odor, phthalocyanine, catalytic combustion

1. 서 론

아세트알데히드는 암모니아, 메틸메르캅탄, 황화수소, 황화메틸, 이황화메틸, 트리메틸아민, 스티렌과 같이, 현재 국내 대기환경보전법에서 언급되고 있는 8개 항목의 악취물질에 해당된다(환경부, 1997). 악취란 사람의 후각을 자극하여 불쾌감과 혐오감을 주는 냄새를 말하며, 악취의 감지는 동일인이라도 시간, 장소, 농도 및 성분에 따라 달라질 수 있다(송덕만, 1996). 아세트알데히드가 인체에 미치는 영향으로는 흡입시 후각기능의 결핍, 구토, 흉통, 인후염증 및 호흡곤란을 일으키며, 안구에 노출시에는 결막염의 원인이 되기도 한다. 아세트알데히드의 주요 물리화학적 특성을 보면 각각 다음과 같다(U.S. EPA, 1994). CAS No.는 75-07-0, 분자량은 44.05 g, 녹는점은 −123.5°C, 끓는점은 21°C (760 mmHg), Log K_{ow}는 −0.22, 증기압은 740 mmHg (20 °C), 헨리 상수는 7.89×10^{-5} atm · m^3/mol, 역치 (threshold)는 0.21 ppm이며, LEL (Lower Explosive Limit)은 4%이다.

아세트알데히드의 주요 발생원으로는 polyethylene

(PE), acetic acid 생산, 플라스틱제조 공정 등(Lee *et al.*, 1997)이 있으며, 석탄연소 및 목재연소 과정중에서도 배출되고 있다(U.S. EPA, 1991). 미국의 TRI (Toxics Release Inventory: 유해화학물질 환경배출량 보고제도)보고서를 기준으로 보면, 석유화학공업이 밀집된 알라바마주에서 아세트알데히드가 대기중으로 가장 많이 배출되는 것으로 조사되고 있다(U.S. EPA, 1998). 국내의 경우 환경부에서 실시한 시화반월공단의 악취배출업체와 주변 주거지역의 오염도에 대한 정밀실태조사 결과에 따르면, 아세트알데히드가 최소감지 농도를 초과하고 있으므로 석유정제 및 석유화학제품제조업, 유기용제 및 페인트 제조업 등의 배출시설에 대한 관리를 강화하고 있다(환경부, 1999).

아세트알데히드를 제어하기 위한 방법으로는 masking agent, odor counteractants, odor reactants, oxidizing agent를 이용하는 방법, 오존산화법, 생물여과법, flaring 방법, boiler & process heating법 및 촉매연소법 등이 있다(Martin *et al.*, 1997). 촉매연소법은 장치 크기가 작고 저온에서 완전연소가 가능하여 설치비 및 운영비를 최소화 할 수 있으며, 2차 오염물질이 거의 없다는 장점 때문에 점차 강화되는 환경규제에 빠르게 대처할 수 있는 방법으로 평가되고 있다(U.S. EPA, 1999; Lahousse *et al.*, 1998; Zhou와 Akgerman, 1995). 아세트알데히드의 촉매연소에 대한 연구동향을 보면, 광촉매인 TiO_2를 이용하여 광분해하는 경우, 중간생성물로서 acetic acid, ethylene, formaldehyde 및 methylformate가 소량 생성된다(Obuchi *et al.*, 1999). 특히, 아세트알데히드의 농도가 0.03 mole% 이상의 경우에는 중간생성물이 많이 생성되는 단점이 있다. 따라서, 중간생성물을 제어하기 위하여 귀금속인 Pt나 Pd를 TiO_2에 담지시킨 광촉매에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다(Papaefthimiou *et al.*, 1999; Falconer *et al.*, 1998).

금속-Phthalocyanine (PC)은 클로로필(chlorophyll)이나 헤민(hemin)의 기본골격인 포르피린(porphyrine)과 유사하며 안정한 큰 고리 형태의 π전자화합물로서 그 중심에 60종 이상의 금속을 배위 시키는 특징이 있다. 촉매산화 및 악취물질제거와 피복 방취용, 대기환경오염물질인 NOx를 측정할 수 있는 가스센서물질로도 응용되고 있으며, 메탄올에 대한 완전산화 특성이 우수한 것으로 보고되고 있다(서성규 등, 1999; 西 久夫, 1992). 따라서, 본 논문에서는 금속-PC를 이용한 아세트알데히드의 촉매연소에 대한 전처리효과, 금속-PC의 분해 특성 및 완전연소 특성에 관하여 연구하였다.

2. 실험 및 방법

본 실험에서 사용한 Co-PC, Cu (α)-PC 및 Zn-PC는 Tokyo Kasei Organic Chemicals (Japan)에서 구입하여 사용하였다. 실험장치는 상압유통식 반응장치를 사용하였으며, 반응물인 아세트알데히드(AR-1048 Tedia, Inc, USA)는 항온조(9101, Fisher Scientific, USA)내에 설치된 증발관을 이용하여 공기에 의한 head space 방식으로 반응기에 공급되도록 하였다. 반응물 중의 아세트알데히드 농도는 항온조의 온도를 변화시켜 0.07~0.94 mole%의 범위에서 조절하였다. 반응기는 고정층 반응기를 이용하였으며 촉매층 중심부에 설치된 열전대(Chromel-Alumel)와 온도조절기를 이용하여 200~410°C 범위에서 반응을 수행하였다. 반응물과 생성물의 분석은 분리관으로 Porapak T (ID: 3 mm, SS, 2 m, 50~80 mesh)와 Molecular Sieve 5A (ID: 3mm, SS, 3 m, 60~80 mesh)를 사용하였으며, GC (GC-8A, Shimadzu, Japan)와 Data Processor (C-R6A, Shimadzu, Japan)를 이용하여 정량 하였다.

금속-PC의 상대적인 분해정도를 조사하기 위하여, 전처리 과정 중에 발생하는 CO_2량을 조사하였다. 각각 촉매 0.1 g을 취하여, 전처리 온도와 동일한 450°C에서 공기만을 이용한 방법과 공기와 아세트알데히드의 혼합가스를 이용하는 방법으로 GC를 사용하여 처리 경과시간에 따른 CO_2 발생량을 분석하였다. 또한, 금속-PC의 물리화학적 특성변화는 UV-VIS (Ultra Violet-Visible)과 XRD (X-ray Diffractometer)분석을 통하여 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

아세트알데히드의 전화율(X)과 각 생성물의 선택율(S)은 각각 다음과 같이 정의하여 사용하였다.

$$\text{Conversion(X)} = \frac{\text{반응한 아세트알데히드의 몰수}}{\text{공급한 아세트알데히드의 몰수}} \times 100(\%)$$

$$\text{Selectivity}(S)=\frac{\text{생성된 원하는 물질의 몰수}}{\text{반응한 아세트알데히드 몰수}}\times 100(\%)$$

3.1 전처리 효과

Cu(α)-PC에 대한 전처리 효과를 조사하기 위하여, fresh, 공기, 공기와 아세트알데히드 혼합가스를 이용하여 전처리한 경우의 촉매활성을 그림 1에 나타내었다. fresh한 경우는 반응온도 260°C까지는 전혀 활성을 나타내지 않았고, 290°C에서 연소반응이 시작되었으며 380°C에서는 42.9%의 전화율을 보이고 있다. 공기만을 이용하여 전처리한 경우는 반응온도 230°C에서 연소반응이 시작되었으며, 380°C에서는 100% 전화율로 완전연소 되고 있다. 한편, 공기와 아세트알데히드의 혼합가스로 전처리한 경우는 공기만을 이용하여 전처리한 경우보다 약간 우수한 활성을 보였지만, 뚜렷한 차이는 관찰되지 않았다. Cu(α)-PC에 대한 적절한 전처리 과정은 촉매 활성의 증가 효과를 나타내고 있다.

3.2 금속-PC 촉매의 활성

공기로 전처리한 Cu(α)-PC, Co-PC 및 Zn-PC에 대한 촉매연소 활성을 그림 2에 나타내었다. 동일한 반응온도 350°C에서 Zn-PC의 전화율은 19.8%로서 낮은 활성을 보였으며, Co-PC는 63.7%, Cu(α)-PC는 약 90%의 높은 전화율을 나타내었다. 금속-PC에 대한 활성서열은 Zn-PC<Co-PC<Cu(α)-PC

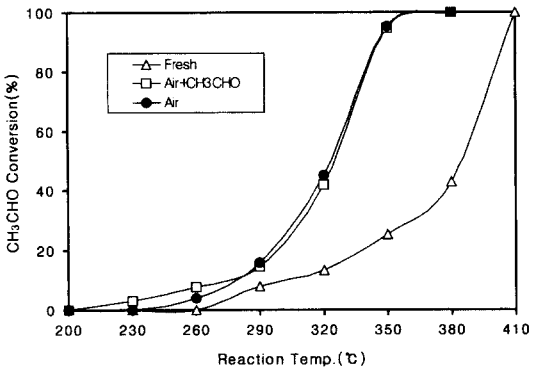

Fig. 1. Effect of pretreatment on catalytic activity of Cu (α)-PC. Reaction conditions: pretreatment = 450 °C, 60 cc/min, 1 hr, cat. weight=0.1 g, CH_3CHO = 0.94 mole% in air.

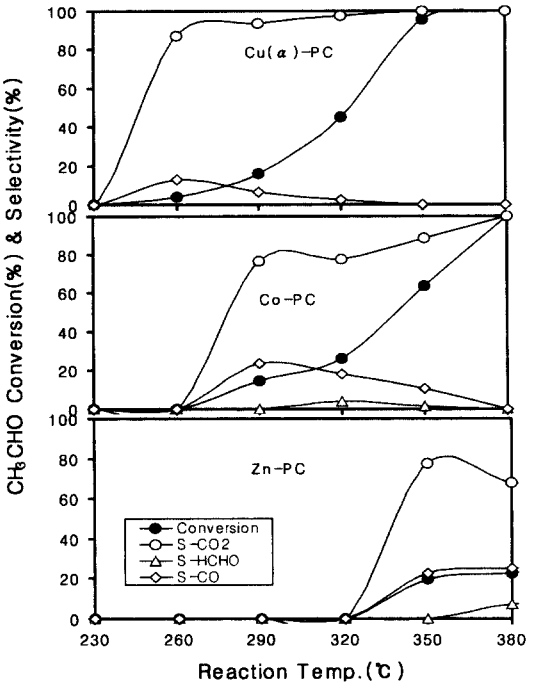

Fig. 2. Catalytic activity of Cu (α)-PC, Co-PC and Zn-PC with reaction temperature. Reaction conditions: pretreatment = air, 450°C, 60 cc/min, 1 hr, cat. weight = 0.1 g, CH_3CHO = 0.94 mole% in air.

순서로 증가하였으며, PC중의 금속종류와 전처리 과정에서의 변화가 금속-PC 촉매 활성에 영향을 미치는 것으로 판단된다. 생성물의 분포를 보면, Cu(α)-PC의 경우 320°C 이하의 반응온도 영역에서 CO의 생성이 관찰되고 있으며, CO_2 선택율은 전 반응온도 구간에서 약 90% 이상으로 우수한 완전연소 활성을 나타내고 있다. 한편, Co-PC와 Zn-PC의 경우는 중간생성물로 CO 및 HCHO가 관찰되고 있으며, Co-PC의 경우 전 반응온도 구간에서 약 78% 이상의 CO_2 선택율을 보였다.

3.3 금속-PC의 분해 특성

공기 또는 공기와 아세트알데히드의 혼합가스로 전처리한 경우 fresh한 Cu(α)-PC보다 촉매활성이 크게 향상되며, 금속-PC에 따라 활성에 차이가 나타났다. 따라서, 실제 전처리 과정에서 일어나는 현상을 조사하기 위하여, Cu(α)-PC[$C_{32}H_{16}CuN_8$], Co-PC[$C_{32}H_{16}CoN_8$] 및 Zn-PC[$C_{32}H_{16}ZnN_8$]의 공기

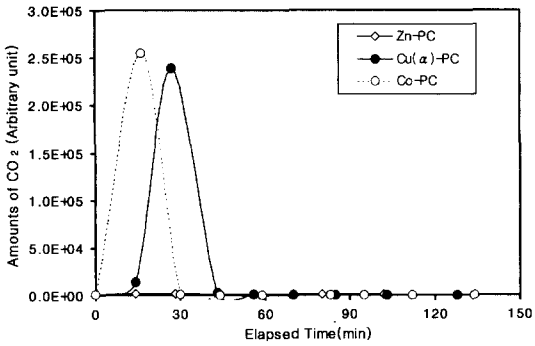

Fig. 3. Amounts of CO_2 generation of Cu (α)-PC, Co-PC and Zn-PC during air pretreatment. Pretreatment conditions: air, 450°C, 60cc/min, cat. weight = 0.1 g.

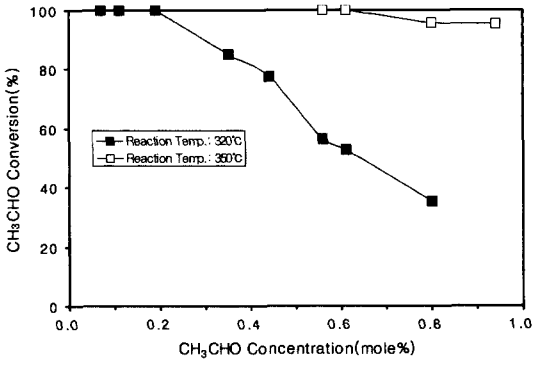

Fig. 4. Effect of acetaldehyde concentration on catalytic activity of Cu (α)-PC. Reaction condtions: pretreatment = air, 450°C, 60 cc/min, 1 hr, cat. weight = 0.1 g.

전처리시 CO_2 발생량을 조사하였다. 전처리 과정중 CO_2 발생은 금속-PC의 일부가 분해되고 있음을 의미하며, 금속-PC의 경시변화에 따른 CO_2 발생량을 그림 3에 나타내었다.

Co-PC의 경우 다른 금속-PC에 비하여 상대적으로 빠른 경과시간 15분 정도에서 최대의 CO_2가 발생되었으며, Cu (α)-PC의 경우는 약 27분 정도에서 최대의 CO_2가 발생되고 있다. 또한, Co-PC 및 Cu (α)-PC를 경과시간 150분 후에 550°C로 온도를 상승하여 CO_2 발생량을 확인한 결과 미량의 CO_2만이 관찰되어 전처리 조건인 1시간 이내에 분해가 마무리되는 것으로 판단된다. 그러나, Zn-PC의 경우는 경과시간에 따라 단지 미량의 CO_2 발생만이 관찰되었으며, 현재의 전처리조건(공기, 450°C, 1시간)에서 Zn-PC는 분해되지 않는 것으로 생각된다.

3. 4 몰농도 영향

반응온도 320°C와 350°C에서 아세트알데히드의 몰농도 변화(0.07~0.94 mole%)에 대한 Cu (α)-PC의 촉매활성을 그림 4에 나타내었다. 반응온도 320°C의 경우 아세트알데히드의 농도가 0.2 mole%까지는 100%의 전화율을 나타내었고, 몰농도가 증가함에 따라 전화율은 감소하는 경향이며, 0.8mol%에서는 35.2%의 낮은 전화율을 보였다. 반응온도 350°C의 경우 아세트알데히드의 농도가 0.6 mol%까지는 100%의 전화율을 보였으며, 0.8 mol%일 경우에도 전화율이 95.8% 정도였다. 주어진 실험조건하의 반응온도 320°C에서 아세트알데히드가 완전연소되는 농도는 0.2 mole% 이하일 때였다. 더 높은 반응온도인 350°C에서 아세트알데히드가 완전연소 되는 농도는 0.6 mole% 이하 일때였으며, 아세트알데히드에 대한 LEL의 25%에 해당되는 1.0 mole% 부근인 0.94 mole%에서도 약 95% 정도의 우수한 연소활성을 보였다.

3. 5 UV-VIS 분석

Co-PC에 대하여 fresh 및 공기로 전처리하여 각각 피리딘에 용해시켜 측정한 UV-VIS의 결과를 그림 5에 나타내었다. 피리딘에 용해된 fresh한 Co-PC는 파장영역이 590~750 nm에 해당되는 청색계열의 색을 나타내었다. fresh한 Co-PC의 경우 660 nm와 330 nm에서 2개의 흡수 band가 관찰되었으며, 금속-PC의 특징(Krishnakumar와 Menon, 1997; NASA, 1992)에 해당하는 Q band (660~700 nm)와 soret band (310~350 nm)가 모두 관찰되고 있다. 이러한 흡수 band는 금속-PC에서 중심에 있는 금속이온과 착화합물을 이루며, 금속 착이온이 $\delta \rightarrow \delta^*$, $\eta \rightarrow \pi^*$ 및 $\pi \rightarrow \pi^*$ 전이의 형태를 가지므로(Orthz *et al.*, 1996), 이들 금속-PC의 특성 흡수 band가 관찰되는 것으로 생각된다. fresh한 경우가 공기로 전처리한 경우보다 흡광도가 크게 나타났다. 전처리한 경우에는 거의 0에 가까운 흡광도를 보여 Co-PC의 구조적 변화가 있음을 알 수 있었으며, CO_2 발생량 조사를 통한 금속-PC의 분해특성에서 관찰된 분해효과와 일치하고 있다.

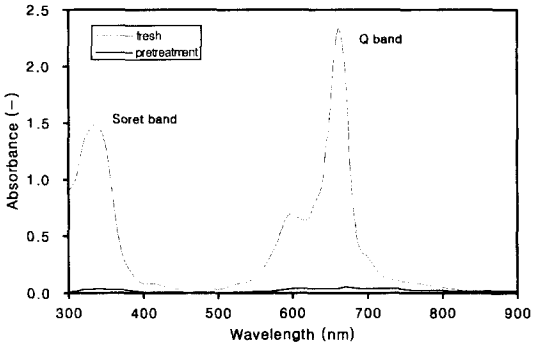

Fig. 5. UV-VIS spectra change of Co-Pc with air pretreatment. Analysis conditions: concentration = 10 mg/l, solvent = pyridine, blank = pyridine, slit width = 5.25 nm.

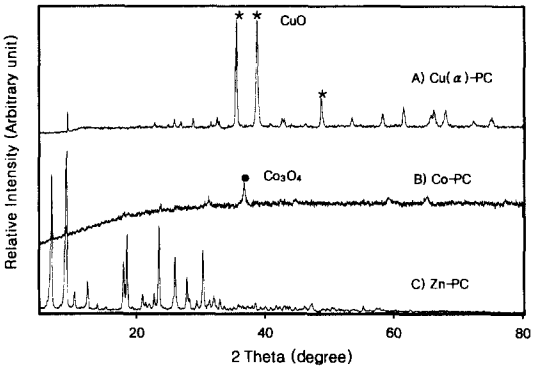

Fig. 6. X-ray diffraction patterns of Cu (α)-PC, Co-PC and Zn-PC after air pretreatment. Pretreatment conditions: air, 450°C, 60 cc/min, 1 hr.

3. 6 XRD 분석

공기 전처리에 따른 Cu (α)-PC, Co-PC 및 Zn-PC의 결정구조를 조사하기 위한 XRD 분석 결과를 그림 6에 나타내었다. Zn-PC의 경우 (C)는 2θ = 9.26, 6.94, 23.52, 18.07의 순으로 주요 회절선이 관찰되어 전형적인 금속-PC의 XRD pattern을 보였으며, 주어진 전처리 과정중에 별다른 변화가 없음을 알 수 있었다. 그러나, Cu(α)-PC의 경우 (A), 상대적인 회절강도의 순서로 2θ = 35.57, 38.77, 48.78에서 관찰되었으며, Co-PC의 경우 (B)는 2θ = 36.77에서 회절선이 관찰되었다. A)와 B)에서 각각 관찰되는 주요 회절선들의 상대적인 강도와 회절각을 기준으로 JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards)와 비교한 결과, 주어진 조건에서 공기 전처리시 Cu (α)-PC는 CuO로, Co-PC는 Co_3O_4로 전처리 과정 중에 금속-PC가 분해되어 각각의 새로운 금속산화물이 생성되는 것을 확인할 수 있었다 (JCPDS, 1997). 그림 1에서 나타낸 바와 같이 Cu (α)-PC의 경우는 fresh한 Cu (α)-PC 자체보다도 전처리과정을 통하여 생성된 금속산화물(CuO)의 촉매활성이 훨씬 우수하였다.

4. 결 론

아세트알데히드는 석유화학관련 공정에서 많이 발생되는 악취물질이며, 이를 제거하기 위한 금속-PC상에서의 촉매연소 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 공기 및 공기와 아세트알데히드 혼합가스를 이용한 전처리시 촉매 활성이 증가하였다

2. 금속-PC의 촉매활성 서열은 Zn-PC < Co-PC < Cu(α)-PC의 순서였으며, 중간생성물로 CO와 HCHO가 생성되었다.

3. 실험범위내의 반응조건 및 반응온도 320°C와 350°C에서 아세트알데히드가 완전 연소되는 몰농도는 각각 0.2 mole% 및 0.6 mole% 이하였다.

4. 주어진 전처리 조건 (공기, 450°C, 1시간)에서 Cu (α)-PC는 CuO, Co-PC는 Co_3O_4 형태의 금속산화물이 생성되었으며, 아세트알데히드의 완전연소 활성이 우수하였다.

사 사

본 연구는 1999년도 한국과학재단 (특정기초연구, 과제번호: 98-0502-0201-3)의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며, 연구비를 지원해 주신 재단에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

서성규, 윤형선, 김상채 (1999) 메탄올 연소에 대한 구리 프탈로시아닌 촉매의 전처리 효과, 대한환경공학회지, 21, 2111-2117.

송덕만 (1996) VOC 방지기법 세미나: 악취오염의 분석, 예

측 및 제어기술, 한국정보기술원.
환경부(1999) 시화악취 배출업체 정밀실태조사 결과 하절기 악취대책, 보도자료.
환경부(1997) 대기환경보전법.
西 久夫(1992), 北原清志, 續 色素の化學, 105pp.
Falconer, J.L. and K.A. Magrini-Bair (1998) Photocatalytic and thermal catalytic oxidation of acetaldehyde on Pt/TiO2, J. Catal., 179, 171-178.
Joint Committee on Powder Diffraction Standards (1997) JCPDS-International centre for diffraction data, PCPDFWIN, 1.30.
Krishnakumar, K.P. and C.S. Menon (1997) Electrical and optical characterization of vacuum evaporated magnesium phthalocyanine thin films, J. Solid State Chem., 128, 27-29.
Lahousse, C., A. Bernier, P. Grange, B. Delmon, P. Papaefthimiou, T. Ioannides, and X. Verykios (1998) Evaluation of γ-MnO_2 as a VOC removal catalyst: comparison with a noble metal catalyst, J. Catal., 178, 214-225.
Lee, B.K., R.M. Eraso, M.J. Ginieres, and M.J. Ellenbeecker (1997) A pilot study of air emission of aldehydes produced during the processing of recycled high density polyethylenes, J. KAPRA, 13, E, 25-33.
Martin, A.M., S.L. Nolen, P.S. Gess, and T.A. Baesen (1997) Control odors from CPI facilities, Environment: Air, Water, and Soil, 88-96.
NASA-CR-192443 (1992) New directions in phthalocyanine pigments final report.
Obuchi, E., T. Sakamoto, and K. Nakano (1999) Photocatalytic decomposition of acetaldehyde over TiO_2/SiO_2 catalyst, Chemical Engineering Science, 54, 1525-1530.
Orthz, B., S.M. Park, and N. Doddapaneni (1996) Electrochemical and spectroelectrochemical studies of cobalt phthalocyanine polymers, J. Electrochem. Soc., 143, 1800-1805.
Papaefthimiou, P., T. Ioannides, and X.E. Verykios (1999) VOC removal: investigation of ethylacetate oxidation over supported Pt catalysts, Catalysis Today, 54, 81-92.
U.S. EPA (1999) Air pollution technology fact sheet. Triangle Park, NC 27711.
U.S. EPA (1998) 1996 Alabama toxics release inventory report.
U.S. EPA (1994) Chemical in the environment: acetaldehyde prepared by Office of Pollution Prevention and Toxics (OPPT) chemical fact sheet. CAS No. 75-07-0, EPA749-F-94-003.
U.S. EPA (1991) Handbook: control technologies for hazardous air pollutant, EPA/625/6-91/014.
Zhou, L.B. and A. Akgerman (1995) Catalytic-oxidation of ethanol and acetaldehyde in supercritical carbon-dioxide, Ind. Eng. Chem. Res, 34, 1588-1595.