

철 프탈로시아닌 유도체에 의한 아민 및 황 화합물의 흡착

Adsorption of Amine and Sulfur Compounds by Iron Phthalocyanine Derivatives

이 정 세 · 박 진 도¹⁾ · 이 학 성*

울산대학교 생명화학공학과, ¹⁾울산과학대학 환경생활화학과

(2007년 5월 12일 접수, 2007년 8월 20일 채택)

Jeong Se Lee, Jin Do Park¹⁾ and Hak Sung Lee*

School of Chemical Engineering and Bioengineering, University of Ulsan,

¹⁾Department of Environmental & Life Chemistry, Ulsan College

(Received 12 May 2007, accepted 20 August 2007)

Abstract

The adsorption capability of iron phthalocyanine derivatives were investigated by means of X-ray diffractometer (XRD), IR (infrared) spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) and temperature programmed desorption (TPD). According to TPD results, iron phthalocyanine derivatives showed two desorption peaks at low temperature (100 ~ 150°C) and high temperature (350 ~ 400°C) indicating that there were two kinds of acidities. Tetracarboxylic iron phthalocyanine (Fe-TCPC) have a stronger desorption peak (chemical adsorption) at the high temperature and a weaker desorption peak (physical adsorption) at the low temperature than iron phthalocyanine (Fe-PC). The specific surface areas of Fe-TCPC and Fe-PC were 26.46 m²/g and 11.77 m²/g, respectively. The pore volumes of Fe-TCPC and Fe-PC were 0.14 cm³/g and 0.06 cm³/g, respectively. The adsorption capability of triethyl amine calculated by breakthrough curve at 220 ppm of equilibrium concentration was 29.2 mmol/g for Fe-TCPC and 0.8 mmol/g for Fe-PC. The removal efficiency of dimethyl sulfide of Fe-TCPC and Fe-PC in batch experiment of 225 ppm of initial concentration were 44.9% and 28.9%, respectively. The removal efficiency of trimethyl amine of Fe-TCPC and Fe-PC in batch experiment of 118 ppm of initial concentration were approximately 100.0% and 33.9%, respectively.

Key words : Carboxylic iron phthalocyanine, Amine, Dimethyl sulfide, TPD

1. 서 론

악취는 대기, 수질, 소리 등과 함께 우리들에게 가

장 밀접한 환경요소이면서 지금까지 그다지 중요시 되어오지 않았다. 생활수준의 향상으로 악취에 관한 문제는 최근 계속 증가하고 있는 추세이며 그 내용도 변화되고 있다. 악취의 농도측정은 가스크로마토그래피 (GC) 등의 기기로 측정을 하며, 농도지수규제는 인간의 후각으로 악취를 감지할 수 없을 때까지

*Corresponding author.

Tel : +82-(0)52-259-2252, E-mail : hslee@mail.ulsan.ac.kr

의 기체를 희석한 경우에 대한 희석배수를 기초로 하여 계산된 악취지수에 의한 규제를 하고 있다. 2005년 악취방지법이 시행된 이래, 대규모 공장, 중소 사업장 등의 악취 발생원에 대해서 규제가 강화되고 있다. 이에 따라 주변의 대기 중에 악취수준이 낮아지고 있는 반면에 보다 악취에 대한 인간의 민감도 역시 증가되어 지금까지 악취라고 생각하지 못했던 레스토랑, 음식점, 빵집 등의 식품관련이나 담배 등의 냄새까지도 악취의 대상으로 취급되고 있다. 아민류와 황 화합물은 사람들의 후각을 통해 민감하게 반응하는 물질로 우리생활 환경에서 흔히 발생하는 악취성분이다. 이 물질은 ppb 정도의 미량에도 순간적으로 호흡을 중단시킬 정도의 악취를 가진 물질로 알려져 있으며, 산화, 중화, 환원 등의 방법으로 제거할 수 있으나 최근에는 탈취성을 높이기 위하여 촉매를 활용하는 방법도 활발하게 연구가 진행되고 있다. 생체 내의 산화효소인 cytochrome p-450은 중심금속이 철로 되어있고, 그 분자구조가 본 실험에서 사용한 철 프탈로시아닌 유도체와 유사한 분자구조를 가지고 있으므로 촉매로 작용하여 악취를 산화시키고 이들을 무취 물질로 변환시킬 것으로 판단되고, 철 프탈로시아닌은 암모니아, 아민과 같은 염기성 악취뿐만 아니라 황화수소, 메르캅탄과 같은 산성에도 효과가 있는 것으로 알려져 있다(최창남과 홍성학, 1996).

프탈로시아닌(Phthalocyanine: PC)은 안정한 큰 고리 형태의 π 전자 화합물이며, 반도체성, 광화학 활성, 천연 금속 porphine의 유사 구조체로서 생화학 활성 등의 특성이 있고, 이러한 물성을 이용하여 광화학 산화촉매, Friedel-Crafts 반응촉매, 효소류의 기능촉매, 연료전지, 광전변환 재료, 탈취제 등에 적용되고 있다(Lee *et al.*, 2004; Kitamura *et al.*, 1990; 김공수 등, 1989). 프탈로시아닌은 결합되어 있는 금속의 종류 및 작용기에 따라 오염물질의 흡착성능 및 특성이 현저히 달라지고, 중심에 60종 이상의 금속을 배위시킬 수 있으며, 배위되는 금속에 따라 이온결합형과 공유결합형으로 나누어진다(McKewon, 1998). 금속 프탈로시아닌 유도체의 촉매능력은 기질과 배위자 교환에 의해 혼합되거나 착화합물을 형성하며, 중심 금속과 기질사이에서 전자이동이 일어나 금속이온이 환원됨과 동시에 기질은 산화되고, 반응생성물이 이탈되면 환원된 금속이온이 다시 공기 중의 산소에 의해 산화되어 원 금속이온으로 되돌아오는 순환반

응을 하는 것으로 알려져 있다. 따라서 금속 프탈로시아닌 유도체는 반응과정 중에 다른 물질로 변화되거나 분해되어 소실되는 것이 아니라 원래의 상태로 환원되므로 다른 촉매에 비해 수명이 길고 반영구적으로 작용이 지속 될 수 있다(Girenko *et al.*, 2002).

철 프탈로시아닌 및 코발트 프탈로시아닌 착물 등은 과산화수소의 분해반응이 일어나는 동안에 촉매 기능이 서서히 저하되는 경향이 있기 때문에 이들 금속 프탈로시아닌 착물을 고분자에 결합시키면 보다 안정하고 효과적인 촉매활성을 부여해 주게 된다는 사실이 보고되고 있다(김공수 등, 1988).

촉매의 산도를 측정하는 방법에는 적정법, IR법, TPD법 등이 있으며, TPD법은 산량이나 산 강도를 상대적으로 측정할 수 있다. 촉매 성능을 확인하는 승온탈착법(TPD: Temperature Programmed Desorption)은 촉매표면에 흡착하였던 물질이 일정하게 상승하는 온도 분위기에서 탈착되는 것을 측정하여 온도와 탈착속도의 관계를 파악하는 실험이다. 고체산은 탄화수소의 접촉분해, 이산화반응, 중합반응, 올레핀의 수화반응, 방향족 알킬화반응, 알코올의 탈수반응 등 주요반응에서 촉매로 이용되고 있으며, 이러한 반응은 촉매표면에서 뿐만 아니라 촉매 내부의 음이온 사이에서 진행되어 나타나는 경우가 많다(Choe and Lee, 2004; 이민재 등, 1987). 또한 프탈로시아닌 특성에 미치는 영향인자는 매질의 화학적·물리적 성질과 극성을 포함한 인자, 분자량과 분포도, 점도 및 각 성분의 용해도 등이며, 물리적 및 화학적 성질에 미치는 영향으로는 화학구조, 결정도, 입도분포, 입자모양, 표면구조, 혼합물 첨가 및 소재에 적용하는 과정에서 생기는 여러 가지 조건들을 들 수 있다(Herbst and Hunger, 1993; Tadros, 1987).

본 연구에서는 iron phthalocyanine (Fe-PC), iron tetracarboxylic phthalocyanine (Fe-TCPC)을 합성하고, 이 물질들의 촉매특성을 확인하기 위해서 TPD분석법으로 암모니아를 이용하여 산도특성을 조사하고, 낮은 농도에서도 악취가 심한 아민 및 황화합물의 제거효율을 조사하였다.

2. 실험

2.1 철 프탈로시아닌 유도체 제조

철 프탈로시아닌 유도체의 제조에 사용된 원료물

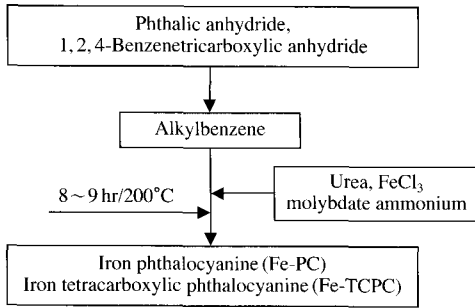


Fig. 1. Flow diagram for synthesis of phthalocyanine derivatives.

질은 phthalic anhydride (삼전화학), 1, 2, 4-benzenetricarboxylic anhydride (Acros), urea (대정화학), ferric chloride anhydrous (Kokusun), molybdate ammonium (Junsei)이었으며, isopropyl benzene, tert-butyl benzene, tert-hexyl benzene, tert-heptyl benzene으로 혼합된 alkyl benzene (이수화학)이 유기용매로서 사용되었다.

유리반응기(5 L, 독일, Buchi glass)를 사용하여 그림 1과 같이 phthalic anhydride, 1, 2, 4-benzenetricarboxylic anhydride, 철 염화물, 요소, 촉매 및 유기용제 혼합물의 배합비와 온도, 반응시간 등을 조절하고 약 200°C에서 8~9시간 반응시켜 Fe-PC와 Fe-TCPC를 합성하였다(조동련 등, 1999). 코발트 프탈로시아닌은 철 프탈로시아닌 제조에 사용된 철 염화물 대신에 코발트염화물을 사용하여 제조하였다. 반응이 완료된 후 유기용매로 사용한 알킬벤젠은 진공건조(80°C, 600 mmHg 이상 진공상태 유지)하여 80% 이상 회수되었을 때 건조를 종료하였다. 합성물의 정제는 산성수용액에 용해하는 불순물을 제거하기 위해 진공 건조된 합성물과 1 N HCl 2L를 비이커(4L)에 넣고 80°C에서 5시간 동안 교반하여 여과 후 여액의 pH가 6.5 이상 될 때까지 80°C의 물로 세척하였다. 또한 알칼리수용액에 녹는 phthalic anhydride, 1, 2, 4-benzenetricarboxylic anhydride 등의 미반응 불순물은 1 N NaOH를 사용하여 pH 11까지 올린 후 80°C에서 5시간 동안 교반하여 미반응 불순물을 용해시켜 여과한 후, 여액의 pH가 7.0~9.0 되도록 80°C 물로 3회 이상 세척하였다. 미반응 유기물은 알코올을 이용하여 충분히 세척하였으며, 얻어진 분말은 100°C로 유지된 건조기에서 항량이 될 때까지 건조하고

막자사발로 분쇄하여 분말상태의 철 프탈로시아닌 유도체를 얻었다.

2.2 철 프탈로시아닌 유도체의 분석

Fe-PC와 Fe-TCPC의 성분 함량, 입자모양 및 관능기의 특성을 관찰하기 위하여 Fourier Transform Infrared Spectrometer (FT-IR, Bruker IFS-66S)와 Scanning Electron Microscopy Energy Dispersive Spectroscopy (SEM/EDS, HITACHI S-3000N/Oxford INCA system)를 사용하였다. 비표면적은 비표면적분석기 (Micromeritics ASAP2020)를 사용하여 측정하였다. 결정구조 및 입자크기를 확인하기 위하여 X-선 회절기(X-ray diffraction, RAD-3C, Rigaku Co., Japan)를 사용하였다.

2.3 TPD 실험

그림 2는 TPD (Temperature Programmed Desorption) 실험 장치이며, 여기에 Fe-PC와 Fe-TCPC를 각 100 mg 씩 가열로에 넣고 질소를 운반기체로 사용하여 120°C에서 약 2시간 동안 가열하면서 수분 및 휘발성분을 제거시킨 후 50°C까지 냉각시켰다. 이후 608 mmHg 압력에서 암모니아 가스를 공급하면서 GC를 이용하여 3분 간격으로 분석하고, 흡착평형이 10분 이상 지속되면 3.33°C/min으로 온도를 상승시키면서 탈착되는 기체 중의 암모니아 농도를 GC로 측정하였다.

2.4 철 프탈로시아닌 유도체의 과산화수소 분해실험

200 mL 메스플라스크에 30% 과산화수소(동양제철 화학주식회사) 1 mL를 첨가하여 표선까지 채워서, 이 중 20 mL를 삼각플라스크에 분취하여 2.35 N 황산 20 mL와 혼합하고, 0.1 N 과망간산칼륨으로 적정하여 과산화수소의 시약 순도를 분석하며, 30% 과산화수소를 0.1 mL 넣은 수용액 20 mL에 2.35 N 황산 20 mL를 가한 후, 촉매인 Fe-PC와 Fe-TCPC를 각 10 mg씩 250 mL 둥근 플라스크에 넣고 과망간산칼륨으로 적정하였다. 과산화수소 시험방법은 KS M 1112 (1996)에 준하여 분석하였다. 프탈로시아닌은 산화효소와 비슷한 구조로 되어있고, 산화효소는 과산화수소의 분해반응으로 촉매활성을 확인하므로 과산화수소 분해반응 실험을 수행하였다.

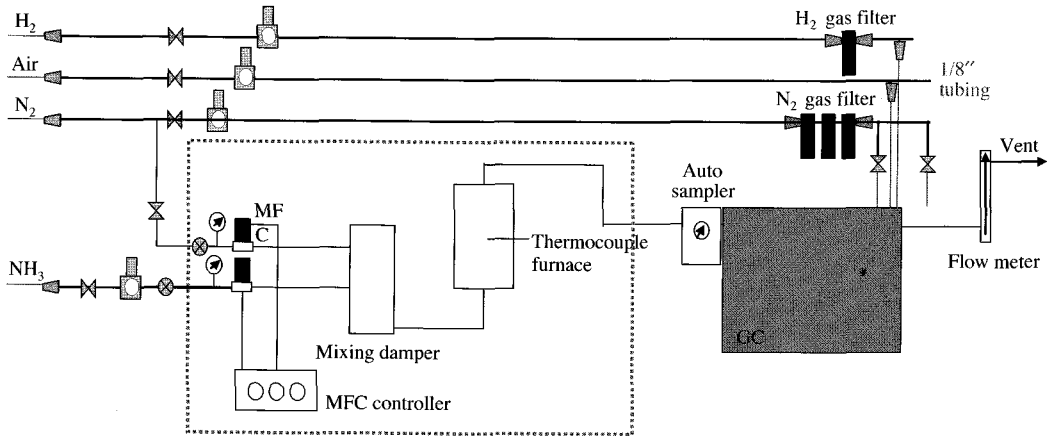


Fig. 2. Schematic diagram of TPD experimental apparatus.

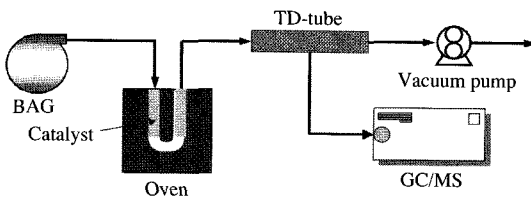


Fig. 3. Schematic diagram of adsorption apparatus.

2.5 철 프탈로시아닌 유도체의 bead 코팅

Rotary evaporator (RE 111, Buchi)를 이용하여 glass bead (O.D: 1 mm)에 합성된 철 프탈로시아닌 유도체를 코팅하였다. 철 프탈로시아닌 유도체와 메탄올 80 mL를 100 mL 비이커에 혼합하고 초음파 세척기에 10분간 초음파를 주사하여 완전히 분산시킨 후, 둥근 플라스크(100 mL)에 넣고 Rotary evaporator에 장착하여 60°C에서 5시간 동안 코팅시켜 건조하고 촉매 bead를 얻었다. 담체로서 비표면적이 큰 활성탄, 제올라이트 등에 담지 시키지 않고, 비표면적이 아주 작은 glass bead에 코팅 시킨 것은 순수하게 철 프탈로시아닌의 효과를 알아보고자 하였다.

2.6 아민과 황 화합물 제거 실험

5 L Tedlar bag (polyvinylidenefluoride)에 초기농도 118 ppm의 트리메틸아민과 225 ppm의 디메틸 술폰아이드를 각각 제조하여 0.1 g 철 프탈로시아닌 유도체를 넣고 시간에 따른 농도변화를 GC로 분석하였다.

또한 그림 3의 실험 장치에 coating된 각각의 PC beads 3.5 g을 U자형 흡착관에 채우고 트리메틸아민 5 µL를 5 L Tedlar bag에 투입하여 120 ppm농도로 제조하여 실험조건에 따라 일정한 유량(100 ~ 700 mL/min)을 촉매 층에 통과시키면서 유출되는 가스를 열탈착 튜브(thermal desorption tube, TD-Tube: 흡착제 Tenax-TA (60/80 mesh, SUPELCO, USA))에 흡착시켜 처리대상 성분의 농도를 GC/MS로 분석하였다. 이 실험에서 사용한 트리메틸아민(삼전화학, 99%)은 도료, 계면활성제, 고무제품 등에 사용되는 원료로서 12대 악취물질에는 들어가지 않으나 강한 암모니아성 악취로서 트리메틸아민과 유사한 특성을 나타내고, 트리메틸아민보다 수분에 덜 민감하여 철 프탈로시아닌 유도체의 흡착력을 실험하는 데 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 철 프탈로시아닌 합성반응 평가

합성된 Fe-PC 및 Fe-TCPC의 성분 함량, 입자모양 및 관능기의 특성을 관찰하기 위하여 FT-IR과 SEM/EDS를 사용하였다. 그림 4는 합성된 철 프탈로시아닌 유도체 중 카르복실기의 생성 유무를 측정하기 위해 FT-IR로 분석한 스펙트럼을 나타낸 것이다. 철 프탈로시아닌 유도체에서 Fe-PC는 -COOH기의 C=O 신축진동인 1,653 cm⁻¹ 흡수피크에서 나타나는

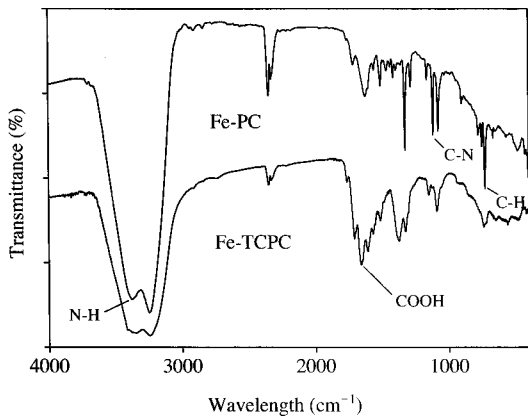


Fig. 4. FT-IR spectra of iron phthalocyanine derivatives.

않았고, C-N의 $1,114\text{ cm}^{-1}$, C-H의 726 cm^{-1} , N-H의 $3,352\text{ cm}^{-1}$ 에서 특성스펙트럼이 나타났다. Fe-TCPC의 흡수피크는 -COOH기의 C=O 신축진동인 $1,653\text{ cm}^{-1}$ 에서 특성스펙트럼이 나타났다. Fe-PC와 Fe-TCPC 분자에 함유된 이론적 Fe 함량은 각각 9.2%, 7.2%이며, SEM/EDS로 표면의 성분을 관찰한 결과 표 1에 나타난 바와 같이 카르복실기의 함량이 많을수록 Fe비율이 4.22%에서 1.35%로 상대적으로 많은 양이 비례적으로 줄었다. 카르복실기의 함량이 많을수록 표면에 분포된 철 함량이 이론량보다 적은 반면에 산소 함량이 많은 것으로 보아 철은 표면 내부에 존재하고, 상대적으로 표면에는 카르복실기가 많을 것으로 추정된다.

그림 5는 합성된 철 프탈로시아닌 유도체의 형태를 15 kV, 3,500배 조건에서 SEM으로 관찰한 결과이며, Fe-PC 입자의 형태는 납작하고 둥근 판상모양으로 나타났다. Fe-TCPC의 입자 형태는 copper phthalocyanine (Cu-PC)을 물리적인 분쇄과정을 거쳐 제조한 안료와 유사한 모양으로 나타났다(이정세와 이학성, 2007). Fe-PC와 Fe-TCPC의 비표면적은 150°C 에서 3시간 동안 BET 비표면적 측정 장치를 사용하여 전처리한 결과, Fe-PC $11.77\text{ m}^2/\text{g}$, Fe-TCPC $26.46\text{ m}^2/\text{g}$ 으로 나타났다. 합성으로 제조된 프탈로시아닌 화합물은 ball mill, acid pasting, kneading 법 등으로 재가공하여 사용하므로 가공방법에 따라 물성의 차이가 많아 프탈로시아닌은 합성과정보다 재가공 과정이 더욱 중요하다. 합성에서 ball mill, acid pasting,

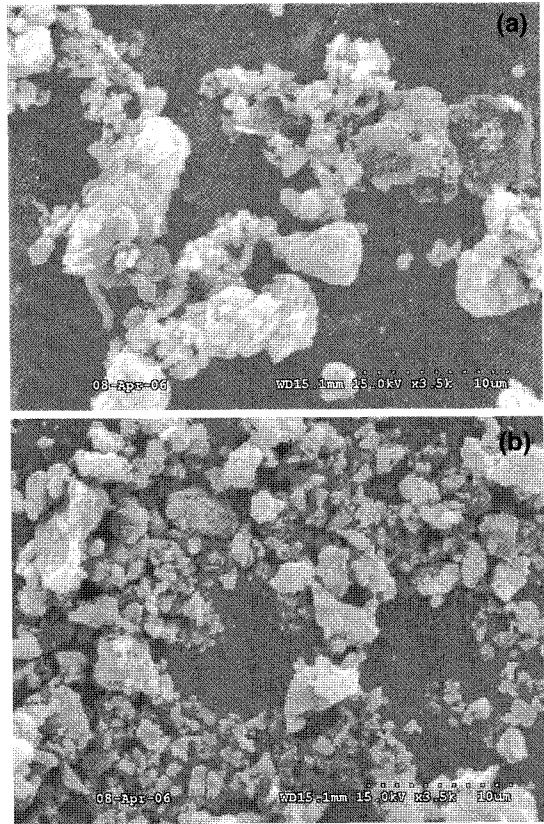


Fig. 5. SEM micrograph of (a) Fe-PC, (b) Fe-TCPC.

kneading 법의 가공시간 단축과 입자의 크기를 최소화하는 합성방법을 연구하고 있으나 실패는 거두지 못하고 있는 실정이므로 합성에서 최대한 입자를 줄이는 실험조건이 재가공 시간단축에서 중요한 요인이다. 본 실험에서 Fe-TCPC는 재가공 과정을 수행하지 않고 프탈로시아닌에 카르복실 관능기만 붙인 결과 재가공 과정을 수행한 입자와 유사하게 나타났다.

X-ray 회절 스펙트럼의 측정조건은 K-ALPHA1/20 kV/15 mA, Scan speed 8 deg/min, Scan step 0.02로 설정하였다. 시료 전처리 방법은 시료를 90°C 에서 24시간 완전 건조하여 막자사발로 분쇄하여 120 mesh를 통과한 시료를 측정하였다(Cullity, 1978). 그림 6에 나타난 바와 같이, X-ray 회절 스펙트럼을 관찰한 결과, Fe-PC의 2θ 값이 11.66, 14.82, 34.38 (intensity: 3170), Fe-TCPC의 경우 2θ 값이 20 (intensity:

Table 1. Element contents of iron phthalocyanine derivatives with SEM/EDS.

Element	Fe-PC (wt%)	Fe-TCPC (wt%)
C	71.42	69.90
N	17.78	11.96
O	2.16	25.36
Cl	4.43	0.42
Fe	4.22	1.35
Total	100.00	100.00

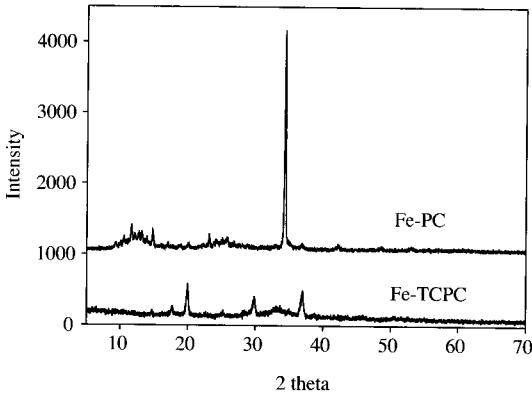


Fig. 6. XRD spectra of iron phthalocyanine derivatives.

580), 29.88, 37.02의 결과에서 특정 회절각이 철 프탈로시아닌 유도체에 따라 많은 차이를 보였다. Fe-TCPC는 Fe-PC에 비해 비표면적이 넓고, 입자 크기는 작고 등근형으로 나타났다. Fe-TCPC는 회절각에 따른 intensity 값이 상대적으로 작아 무정형으로 추정된다.

3. 2 암모니아를 이용한 TPD실험으로

철 프탈로시아닌 유도체의 탈착효과

철 프탈로시아닌 유도체의 TPD 실험 결과를 그림 7에 나타내었다. 철 프탈로시아닌 유도체는 두 개의 피크가 저온부와 고온부에서 나타났으며, 이는 약산점(물리적 탈착)과 강산점(화학적 탈착)이 존재하고 있다는 것을 의미한다. 철 프탈로시아닌 유도체가 카르복실기의 영향을 받아 Fe-TCPC는 Fe-PC보다 약산점량이 적었지만 강산점량이 많았다. Fe-TCPC는 SEM/EDS에서 표면에 산소가 많은 것으로 보아 카르복실기가 많고 화학적 흡착이 강하게 일어나 높은 온도에서 흡착이 많이 되었음을 알 수 있었다. 저온

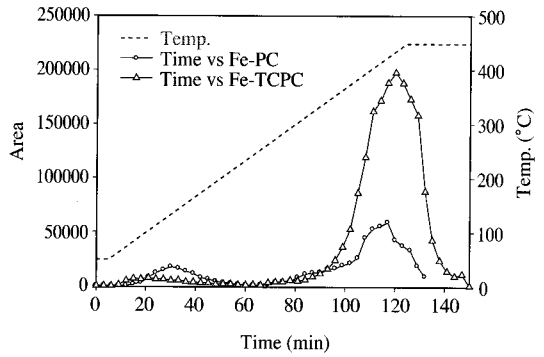


Fig. 7. TPD chromatogram of NH₃ for iron phthalocyanine derivatives.

Table 2. The Decomposition of H₂O₂.

Sample	0.1 N KMnO ₄ consumption (mL)	Decomposition efficiency (%)
Blank	19.5	0
Fe-PC	7.1	63.4
Fe-TCPC	0.7	96.2
Co-PC	19.0	2.7
Co-TCPC	6.3	67.7
CoCl ₂ · 6H ₂ O	18.7	4.2
FeCl ₃	17.5	10.1

부에서는 흡·탈착이 쉽게 일어나므로 물리적 흡착이 일어나는 성질이 있고, 고온부에서는 화학적 흡착의 영향인 것을 알 수 있었다. 특히 카르복실기를 함유한 Fe-TCPC는 화학적 흡착이 강하고, 물리적 흡착은 상대적으로 작았다.

3. 3 과산화수소 분해실험

30% 과산화수소 0.1 mL (6.4 mmol)를 증류수 20 mL에 희석하고, 여기에 2.35 N 황산 20 mL를 가하여 40 mL 혼합용액을 조제한 후, 촉매 역할을 하는 프탈로시아닌 유도체 각 10 mg과 프탈로시아닌 유도체 중금속 성분만 각 0.1 mmol을 조제한 혼합용액에 넣고 과망간산칼륨으로 적정한 결과를 표 2에 나타내었다. Co-PC 10 mg (0.0175 mmol) 및 Fe-PC 10 mg (0.0165 mmol)의 과산화수소 분해효율은 각각 2.7% 및 63.4%로써 Fe-PC가 높은 제거효율을 나타내었다. 카르복실기가 포함된 프탈로시아닌 유도체인 Co-TCPC 10 mg (0.0134 mmol) 및 Fe-TCPC 10 mg (0.0128 mmol)의 과산화수소 분해효율은 각각 67.7% 및

96.2%로써, 카르복실기가 포함된 프탈로시아닌 유도체가 높은 분해효율을 나타내었고, 철 프탈로시아닌 유도체가 가장 우수한 분해효율을 보였다. 프탈로시아닌 유도체로 합성되기 전의 중심금속만으로 과산화수소 분해효율을 측정하였더니, $\text{COCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 24 mg (0.1 mmol) 및 FeCl_3 16 mg (0.1 mmol)은 각각 4.2%, 10.1%의 낮은 분해효율을 나타내었으며, 이들 금속성분 중 철 염화물이 다소 높은 과산화수소 분해효율을 나타내었다. 그러나 실제로 프탈로시아닌 유도체 10 mg에 포함된 금속량이 금속염화물의 약 16%에 해당되므로 금속자체의 과산화수소 분해능력은 본 실험결과보다 적을 것으로 예상된다. 카르복실

기가 부가된 철 프탈로시아닌의 과산화수소 분해효율(96.2%)은 FeCl_3 의 10.1%보다 약 9배 이상이므로 카르복실기가 과산화수소 분해에 관여하는 것으로 사료된다

3.4 트리메틸 아민과 디메틸 술파이드 제거

3.4.1 철 프탈로시아닌 유도체의 트리메틸 아민 제거

트리메틸아민(초기농도 118 ppm)과 0.1 g 철 프탈로시아닌 유도체를 5 L Tedlar bag에 넣어 1시간 간격으로 시료를 채취하여 GC로 분석한 결과를 그림 8에 나타내었다. Fe-PC는 초기 1시간 경과 후 85 ppm으로 줄었으며, 3시간 경과 후부터는 78 ppm으로 농도변화가 거의 없었고 33.9%의 제거효율을 나타내었다. Fe-TCPC는 1시간 경과 후 5 ppm으로 크게 줄었으며, 3시간 경과 후부터는 평행을 유지하여 대부분 제거되어 100%의 효율을 나타내었다. 유기안료는 대부분 비결정형으로써 표면적이 거의 없지만 프탈로시아닌은 단사정계 결정구조를 나타내며, 600 °C에서도 용해되지 않고 분해되는 특성으로 일정한 결정형을 유지하여 흡착할 수 있는 표면을 가지고 있다. 그래서 Fe-PC는 표면흡착의 영향으로 물리적 흡착이 일어났고, Fe-TCPC의 경우는 Fe-PC에 카르복실기를 4개 도입함으로써 아민기와 반응하여 화학적 흡착이 가능하도록 하였다. 관능기가 치환된 Fe-TCPC는 SEM/EDS로 측정된 결과, 표면에 카르복실

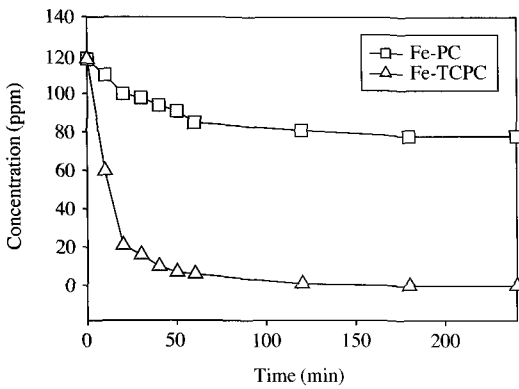


Fig. 8. Variances of concentration of trimethyl amine according to retention time for iron phthalocyanine derivatives.

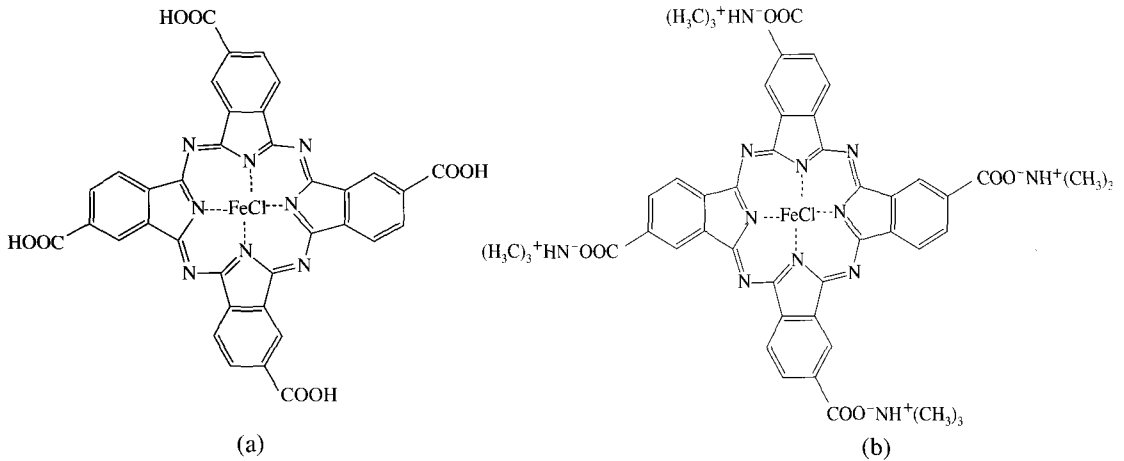


Fig. 9. Molecular structures of Fe-TCPC (a) and Fe-TCPC adsorbed trimethyl amine (b).

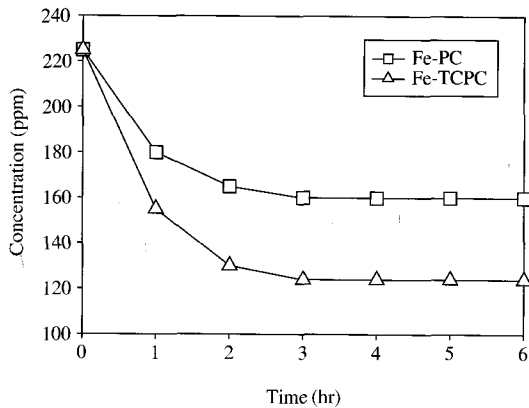


Fig. 10. Variances of concentration of dimethyl sulfide according to retention time for iron phthalocyanine derivatives.

기가 많아 트리메틸아민과 화학적 흡착이 일어나 제거효율이 높게 나타났음을 알 수 있었다. 그림 9(a)는 Fe-TCPC의 분자구조를 나타내었고, 그림 9(b)는 트리메틸아민이 흡착된 Fe-TCPC의 분자구조를 나타내었다.

3. 4. 2 철 프탈로시아닌 유도체의 디메틸 술폜아이드 제거

디메틸 술폜아이드(초기농도 225 ppm)와 0.1 g의 철 프탈로시아닌 유도체를 5 L Tedlar bag에 넣어 1시간 간격으로 시료를 채취하여 GC로 분석한 결과를 그림 10에 나타내었다. Fe-PC는 초기 1시간 경과 후 180 ppm이었고, 3시간 경과 후부터는 160 ppm으로 평행을 유지하여 28.9%의 제거효율을 보였다. Fe-TCPC는 초기 1시간 경과 후 155 ppm이었고, 3시간 경과 후부터는 124 ppm으로 평행을 유지하여 44.9% 제거효율을 보였다. 김대중 등(2005)은 산으로 개질된 활성탄에서 메틸 메르캅탄의 흡착은 세공 구조보다 표면화학에 의존함을 알 수 있었다. 따라서 활성탄의 개질을 통해 산도를 증진시킴으로써 메틸 메르캅탄을 효과적으로 제거할 수 있다고 보고하였다. 심춘희와 이우근(2005)은 소각 비산재로 제조한 흡착제를 HNO₃로 활성화하여 물리·화학적인 특성 변화뿐만 아니라 벤젠 및 MEK (Methylethylketone)의 흡착 특성 변화를 살펴본 결과 벤젠보다 극성물질인 MEK의 흡착능이 증가한 것으로 보고하였다. 본 실험에서 Fe-PC에 관능기 카르복실기를 치환한 Fe-

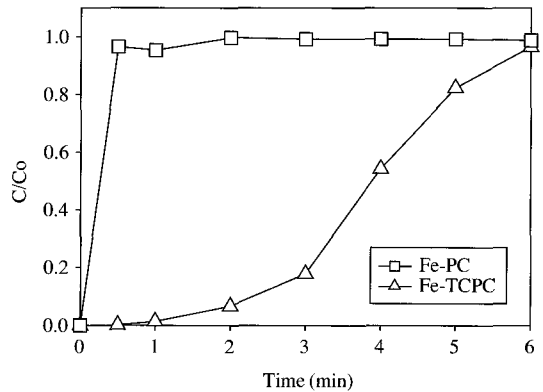


Fig. 11. Adsorption breakthrough curves for triethyl amine.

TCPC는 합성과정에서 Fe-PC보다 입자의 크기가 작고 표면적이 높게 나타나 흡착효율이 우수하게 나타났다.

3. 5 트리에틸 아민의 흡착용량 변화

철 프탈로시아닌 유도체의 종류별 흡착특성을 확인하기 위해 트리에틸아민을 사용하여 그림 3의 실험 장치로 흡착량을 비교하였다. U자형 흡착관에 beads (1 wt.% Fe-PC와 1 wt.% Fe-TCPC) 5 g을 각각 채웠다. 트리에틸 아민 가스의 농도를 120 ppm, 유속 100 mL/min의 조건에서 흡착시간에 따른 유출가스 농도를 측정하여 파과곡선(그림 11)을 얻었으며, 파과곡선으로부터 흡착용량을 계산하였다. 120 ppm의 평형농도에서 Fe-TCPC의 흡착용량은 29.2 mmol/g, Fe-PC의 흡착용량은 0.8 mmol/g으로 나타났다. 전자현미경에서 나타낸 입자형태(그림 5)와 같이 입자의 크기가 클수록 흡착용량이 작게 나타났는데, 이것은 Fe-TCPC의 카르복실기가 아민기와 반응에 의한 화학적 흡착에 기인하였다. 그림 7에 나타낸 바와 같이, Fe-TCPC의 화학적 탈착량은 물리적 탈착량에 비하여 훨씬 크게 나타났으며, 아민류의 흡착은 화학적 반응이 수반하는 화학적 흡착이 대부분 발생하므로 Fe-PC의 흡착용량보다 약 37배 정도로 크게 나타났다.

황산기와 카르복실기가 치환된 금속 프탈로시아닌은 알콜, 알데히드, 메르캅탄 및 아민류를 제거하는 산화촉매로 알려져 있다(Shirai and Yokozeki, 1985). 본 실험에서 금속 프탈로시아닌의 벤젠고리에 카르-

복실기가 존재함으로써 아민류와 화학적으로 접촉하는 작용을 하고, 카르복실기가 전자를 당김으로서 중심금속에서 루이스산의 증가로 킬레이트작용뿐만 아니라 촉매작용을 향상시킬 수 있는 구조를 가지고 있었다. 일반적으로 고분자소재에서 아민류 등의 약취가 발생하며, 아민류에 효과가 있는 카르복실 철 프탈로시아닌을 착색제로 사용하면 탈취제 기능을 가진 안료가 될 수 있을 것으로 사료된다.

4. 결 론

Fe-PC와 Fe-TCPC를 합성하여 암모니아 탈착에 따른 촉매의 특성과 황화합물 및 아민류의 흡착실험을 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) FT-IR로 분석한 결과, Fe-TCPC는 Fe-PC에 비해 카르복실기의 특성 스펙트럼이 관찰되었고, SEM/EDS로 관찰한 결과 카르복실기의 영향으로 Fe의 비율이 낮고 산소의 양은 높게 나타났으므로 표면에 카르복실기가 존재하고 있었다.

2) TPD 실험에서 철 프탈로시아닌 유도체는 두 개의 피크가 저온부와 고온부에서 나타나 약산점과 강산점이 존재하고 있었으며, Fe-TCPC가 Fe-PC보다 고온부에서 강산점량(화학적 흡착)이 많았고 저온부에서 약산점량(물리적 흡착)은 적게 나타났다.

3) Fe-TCPC는 Fe-PC보다 입자의 크기가 작아서 비표면적과 세공부피가 컸으며, 아민류와 황화합물의 흡착능력이 우수하였다.

4) Fe-TCPC의 카르복실기는 아민화합물과 반응에 의한 화학적 흡착이 일어났으므로 Fe-PC에 비해 아민화합물의 제거효율이 훨씬 우수하였으며, 황화합물의 경우는 이러한 제거효율의 차이가 다소 완화되었다.

5) 철 프탈로시아닌 유도체의 과산화수소 분해효율은 구리 및 코발트 프탈로시아닌 유도체와 금속염 화물보다 높았지만, 철이온은 과산화수소의 분해에 거의 영향을 미치지 않았다.

감사의 글

이 논문은 2007년도 울산대학교 연구비에 의하여

연구되었음.

참 고 문 헌

김공수, 이영우, 김영준(1988) Co(II)-프탈로시아닌이 결합된 아크릴로니트릴-아크릴산공중합체의 합성 및 촉매특성, 산업과학기술연구소, 2(2), 31-40.

김공수, 전용철, 이영우, 이상호(1989) 고분자에 결합된 금속 프탈로시아닌의 과산화수소 분해반응에 대한 촉매활성, 대한화학회지, 33(6), 662-668.

김대중, 서성규, 김상재(2005) 산으로 개질된 활성탄을 이용한 메틸 메르캅탄 악취물질 제거, 한국대기환경학회지, 21(2), 155-160.

심춘희, 이우근(2005) 질산을 이용한 Fly Ash 흡착제의 표면 활성화에 따른 VOCs 흡착 특성의 변화, 한국대기환경학회지, 21(4), 471-478.

이민재, 남석우, 이화영, 이현구, 성벽파정(1987) IR 및 TPD 기법을 이용한 불균일계 촉매의 특성 연구, 한국화학공학회지, 25(1), 71-80.

이정세, 이학성(2007) 분쇄방법에 따른 구리 프탈로시아닌 입자크기 및 결정구조 변화, 한국공업화학회지, 18(1), 41-47.

조동련, 최창남, 김현진, 김애경(1999) 금속 프탈로시아닌 유도체 합성에 의한 촉매기능성 소취제의 제조, 한국섬유공학회지, 36(12), 943-948.

최창남, 홍성학(1996) 소취기능의 원리와 섬유에의 응용, 한국섬유공학회지, 33(12), 1164-1171.

Choe, J.W. and C.S. Lee (2004) FTIR and TPD spectroscopic studies of the catalytic hydrodeoxygenation reaction of furan, J. Ind. Eng. Chem., 10, 239-246.

Cullity, B.D. (1978) Elements of X-ray diffraction, Addison Wesley, 284-285.

Girenko, E.G., S.A. Borisenkova, and O.L. Kaliya (2002) Oxidation of ascorbic acid in the presence of phthalocyanine metal complexes. Chemical aspects of catalytic anticancer therapy. 1. Catalysis of oxidation by cobalt octacarboxyphthalocyanine, Russian Chemical Bulletin, 51(7), 1231-1236.

Herbst, W. and K. Hunger (1993) Industrial Organic Pigments, VCH, New York, 418-420.

Kitamura, T., K. Kanai, T. Yamaoka, K. Sato, and K. Toyofuku (1990) Hydrophilic treatment of organic photoconductive layer by surface photografting polymerization, Journal of Imaging Science, 34(6), 230-233.

Lee, Y., C. Hsiao, and R. Hsiao (2004) Annealing effects on the gas sensing properties of copper phthalocyanine

films, *Thin Solid Films*, 468, 280-286.

McKewon, N.B. (1998) Phthalocyanine materials synthesis, structure and function, Cambridge University Press, 12-31.

Shirai, H. and T. Yokozeki (1985) Deodorizing activity and

effect of deodorizing fibers, *Fragrance Journal*, 13, 83-91.

Tadros, T.F. (1987) *Solid-Liquid Dispersion*, Academic Press, London, 186-191.