

PA1) 철 프탈로시아닌 유도체에 의한 아민 및 황 화합물의 제거

이정세, 이학성
울산대학교 생명화학공학과

1. 서 론

아민과 황 화합물은 사람들의 후각을 통해 민감하게 반응하는 물질로 우리생활 환경에서 흔히 발생하는 악취성분이다. 이 물질은 ppb 정도의 미량에도 순간적으로 호흡을 중단시킬 정도의 악취를 발생시켜 강한 취기를 가진 물질로 알려져 있으며, 산화, 중화, 환원 등의 방법으로 제거할 수 있으나 최근에는 탈취성능을 높이기 위하여 촉매를 활용하는 방법도 활발하게 연구가 진행되고 있다. 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 순환반응을 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.

철 프탈로시아닌 및 코발트 프탈로시아닌 착물 등은 과산화수소의 분해반응에 대한 촉매 능이 분해반응이 일어나는 동안에 서서히 저하되는 경향이 있기 때문에 이들 금속 프탈로시아닌 착물을 고분자에 결합시키면 보다 안정하고 효과적인 촉매활성을 부여해 주게 된다는 사실이 보고되고 있다. 촉매 성능을 확인하는 승온탈착법(TPD: Temperature Programmed Desorption)은 촉매표면에 화학흡착 하였던 물질이 일정하게 상승하는 온도 분위기에서 탈착되는 것을 측정하여 온도와 탈착속도의 관계를 파악하는 실험이다. 본 연구에서는 iron phthalocyanine (Fe-PC), iron tetracarboxylic phthalocyanine (Fe-TCPC)을 합성하고, 이 물질들의 촉매특성을 확인하기 위해서 TPD분석법으로 암모니아를 이용하여 산도특성을 조사하고, 저농도에서도 악취가 심한 아민 및 황화합물의 제거효율을 측정하였다.

2. 실 험

유리반응기(5 L, 독일, Buchi glass)를 사용하여 phthalic anhydride, 1,2,4-benzenetricarboxylic anhydride, 철 염화물, 요소, 촉매 및 유기용제 혼합물의 배합비와 온도, 반응시간 등을 조절하고 약 200 °C에서 8 ~ 9 시간 반응시켜 Fe-PC와 Fe-TCPC를 합성하였다. Fe-PC, 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 사용하

였다. 비표면적은 비표면적분석기(Micromeritics ASAP2020)를 사용하여 측정하였다. TPD (Temperature Programmed Desorption) 실험으로 Fe-PC와 Fe-TCPC의 철 프탈로시아닌 유도체를 각 100 mg 씩 가열로에 넣고 질소를 운반기체로 사용하여 120 °C에서 약 2시간 동안 가열하면서 수분 및 휘발성분을 제거시킨 후 50 °C 까지 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. 30% 과산화수소를 0.1 mL 넣은 20 mL의 수용액에 2.35 N 황산 20 mL를 가한 후, 촉매인 Fe-PC, Fe-TCPC를 각각 10 mg씩 250 mL 등근 플라스크에 넣고 과망간산칼륨으로 적정하여 측정하였다. 과산화수소 시험방법은 KS M 1112 (1996)에 준하여 분석하였다. 아민과 황 화합물 제거 실험은 5 L Tedlar bag에 초기농도 118 ppm 트리메틸아민과 225 ppm 디메틸 술폰아이드를 각각 제조하여 0.1 g 철 프탈로시아닌 유도체 넣고 시간에 따라 제거효율을 GC로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fe-PC는 -COOH기의 C=O 신축진동인 1653 cm^{-1} 흡수피크에서 나타나지 않았고, Fe-TCPC의 흡수피크는 -COOH기의 C=O 신축진동인 1653 cm^{-1} 에서 특성스펙트럼이 나타났다. SEM/EDS로 표면의 성분을 관찰한 결과, 카르복실기의 함량이 많을수록 Fe비율이 4.22%에서 1.35%로 줄었지만 표면의 산소량이 많은 것으로 보아 카르복실기가 표면에 많이 있는 것으로 추정된다. 철 프탈로시아닌 유도체의 TPD 실험 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 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. 과산화수소 분해실험 Fe-PC와 Fe-TCPC의 각각 분해 효율은 63.66%, 99.52%로 나타났으며 카르복실기가 포함된 철 프탈로시아닌의 과산화수소 분해 효율이 높았다.

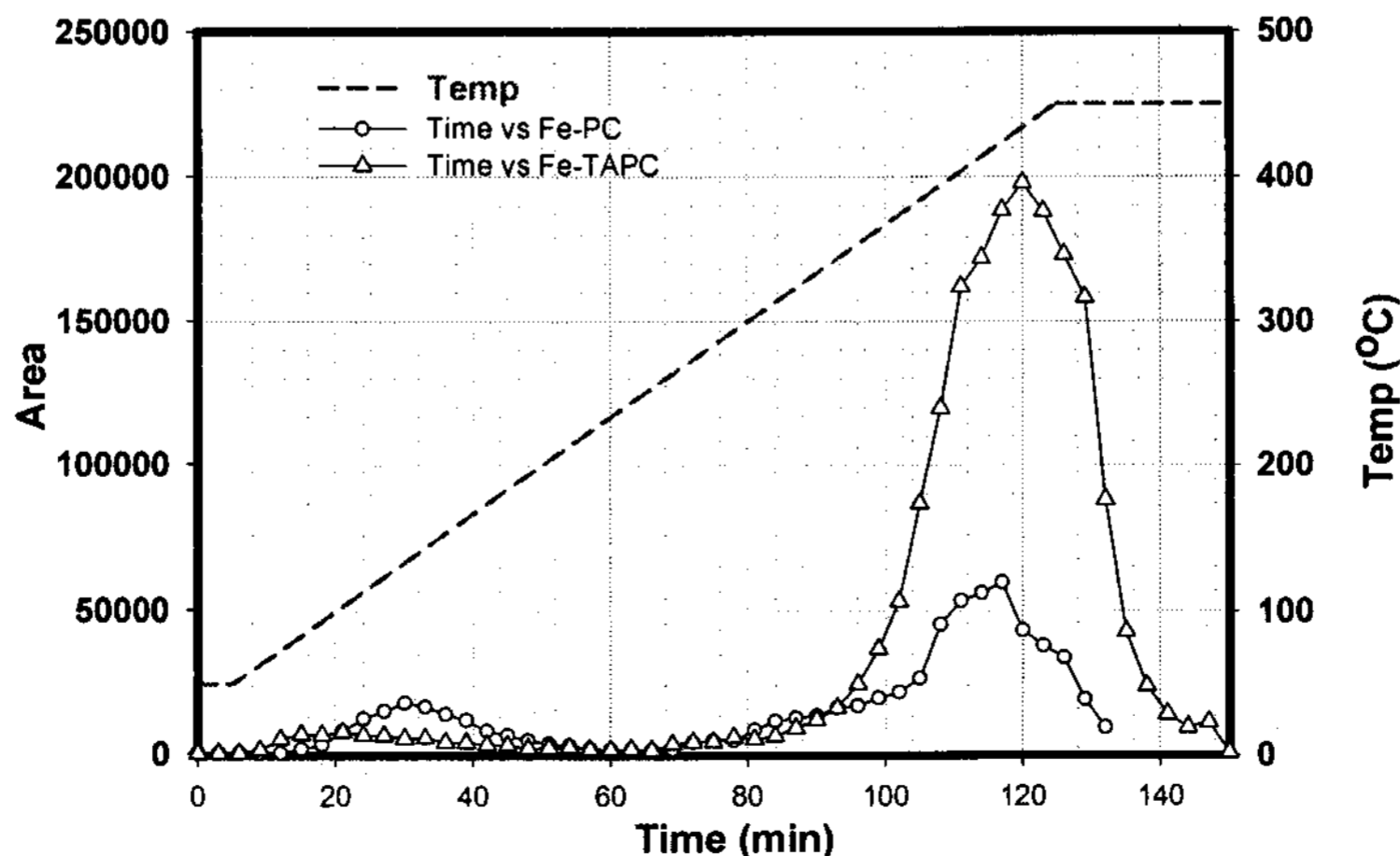


Fig. 1. TPD chromatogram of NH_3 for iron phthalocyanine derivatives.

철 프탈로시아닌 유도체의 트리메틸아민 제거는 트리메틸아민(초기농도 118 ppm)과 0.1 g 철 프탈로시아닌 유도체를 5 L Tedlar bag에 넣어 1시간 간격으로 시료를 채취하여 GC로 분석한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. Fe-PC는 초기 1시간 경과 후 85 ppm으로 줄었으며, 3시간 경과 후부터는 78 ppm으로 농도변화가 거의 없었고 33.9%의 제거효율을 보였다. Fe-TCPC는 1시간 경과 후 5 ppm으로 크게 줄었으며, 3시간 경과 후부터는 평행을 유지하여 대부분 제거가 되었다. SEM/EDS로 측정된 결과, 표면에 카르복실기가 많아 트리메틸아민과 화학적흡착이 일어나 제거효율이 높게 나타났음을 알 수 있었다.

철 프탈로시아닌 유도체의 디메틸 술파이드 제거는 디메틸 술파이드(초기농도 225 ppm)와 0.1 g 철 프탈로시아닌 유도체를 5 L Tedlar bag에 넣어 1시간 간격으로 시료를 채취하여 GC로 분석한 결과를 Fig. 3에 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. 비표면적은 Fe-PC 11.77 m²/g, Fe-TCPC 26.46 m²/g이고, 세공부피(pore volume)는 Fe-PC 0.0603 cm³/g, Fe-TCPC 0.1434 cm³/g로 나타났다. 강산점에서 탈착량이 많을수록 비표면적과 세공부피가 많았다. Fe-TCPC는 전자현미경으로 입자모양을 관찰한 결과 입자 크기가 작고, 비표면적이 작아서 표면의 흡착량이 많은 것으로 추정된다.

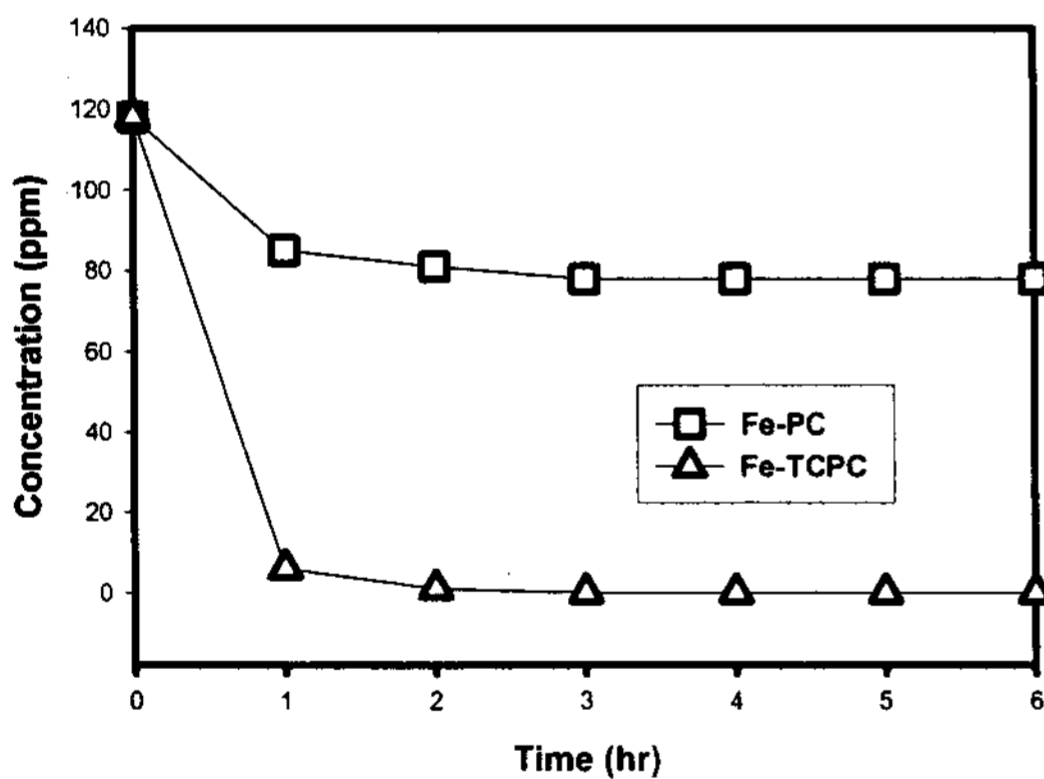


Fig. 2. Variance of concentration of trimethylamine according to retention time for iron phthalocyanine derivatives.

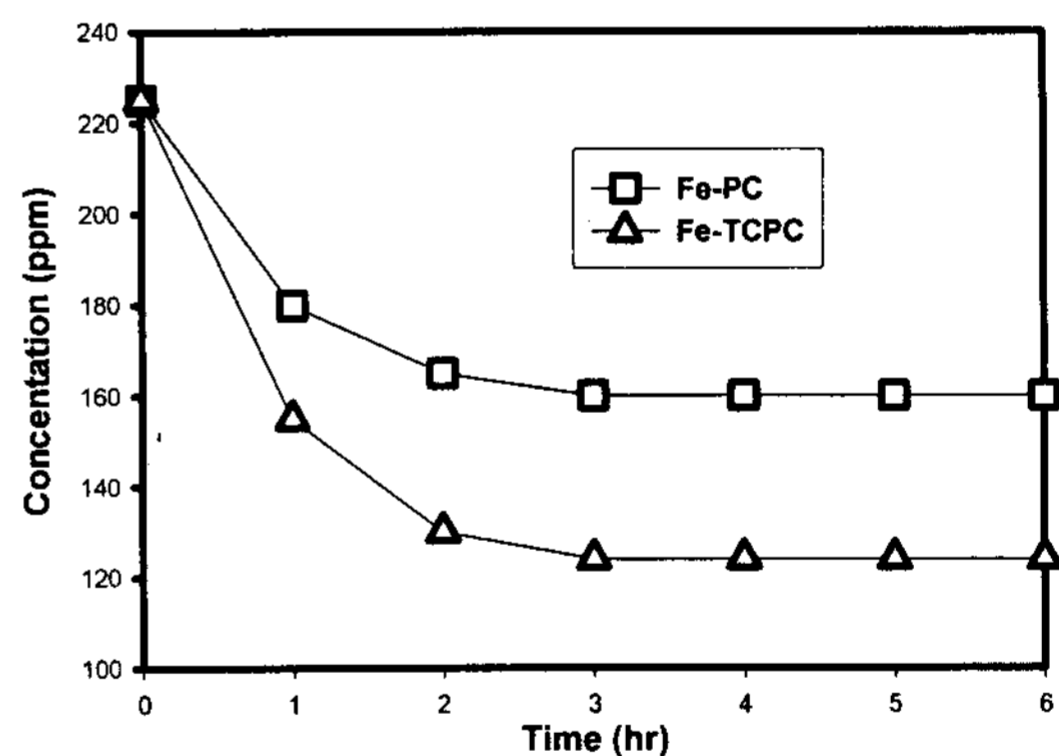


Fig. 3. Variance of concentration of dimethyl sulfide according to retention time for iron phthalocyanine derivatives.

4. 요약

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 산소의량은 높게 나타났으므로 표면에 카르복실기가 존재하고 있음을 알 수 있었다.
- 2) TPD 실험에서 철 프탈로시아닌 유도체는 두 개의 피크가 저온부와 고온부에서 나타

- 나 약산점과 강산점이 존재하고 있음을 확인 할 수 있었으며, 탈착량은 Fe-TCPC가 Fe-PC보다 고온부에서 강산점량이 많았고 저온부에서 약산점량은 적게 나타난 것으로 보아 Fe-TCPC가 표면에 카르복실기의 화학적흡착 영향으로 강산점에서 많은 탈착이 일어났음을 의미한다.
- 3) Fe-TCPC는 Fe-PC보다 비표면적과 세공부피가 많았고, 과산화수소의 분해효율이 높아 촉매적 성질이 우수하였으며, 또한 입자의 크기도 작았음을 확인하였다. 이는 모든 조건에서 Fe-TCPC가 Fe-PC보다 흡착능력이 우수한 것으로 예측된다.
 - 4) 카르복실기가 치환된 철 프탈로시아닌 유도체의 제거효율은 아민화합물이 우수하지만 황화합물에서 다소 낮게 나타났다. 이 결과로 보아 아민류에 효과가 있는 카르복실 철 프탈로시아닌을 착색제로 사용하면 탈취 기능을 가진 안료가 될 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

- 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.
- Kim, K. S, Y. W. Lee and Y. J. Kim, 1988, Synthesis and catalytic activity of Co (2) - phthalocyanine bonded acrylonitrile - acrylic acid copolymer, J. of Ind. Sci. and Tech. Institute, 2(2), 31-40.
- Lee, M. J., S. W. Nam, W. Y. Lee, H. K. Rhee and B. P. Sung, 1987, A Study on the Characteristics of Heterogeneous Catalysts by IR and TPD, Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers, 25, 71-80.
- 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.
- Cho, D. L., C. N. Choi, H. J. Kim, and A. K. Kim, 1999, Synthesis of Metal Phthalocyanine Derivatives for Catalytic Deodorant, Journal of the Korean Fiber Society, 369(12), 943-948.