

메탄올의 촉매연소에 대한 금속-프탈로시아닌의 특성

서성규 · 윤형선 · 이선원

여수대학교 건설환경공학부

(2000년 5월 29일 접수, 2000년 8월 3일 채택)

Characteristics of Metal-Phthalocyanine for Catalytic Combustion of Methanol

Seong-Gyu Seo · Hyung-Sun Yoon · Sun-Won Lee

Department of Civil & Environmental Engineering, Yosu National University

ABSTRACT

The catalytic combustion of methanol as a model volatile organic compound(VOC) was been investigated over metal-phthalocyanine(PC) in a fixed bed flow reactor system. The catalytic activity of Co-PC pretreated with air and methanol mixture at 450°C and 60 cc/min for 1 hr was very excellent. The order of catalytic activity on methanol combustion was summarized as follows: metal free-PC < Zn-PC < Fe-PC < Cu(α)-PC < Co-PC. By TG/DTA analysis, the tendency of thermal decomposition was increased as follows: metal free-PC < Zn-PC < Cu(α)-PC < Co-PC < Fe-PC. Under this pretreatment condition, the basic structures of Co-PC, Cu(α)-PC and Fe-PC were destroyed, and the new metal oxide such as Co₃O₄ from Co-PC was confirmed by EA and XRD analysis. But Zn-PC and metal free-PC were retained its basic structure under this pretreatment condition. On the combustion of methanol over Co-PC, HCHO and HCOOCH₃ were observed as an intermediate products in the high concentration of reactant or the short contact time(W/F).

Key Words : VOC, Methanol, Catalytic Combustion, Metal-phthalocyanine, Co₃O₄

요약문

본 연구는 상압유동식 반응장치를 이용하여 석유화학공단에서 주로 발생하는 휘발성 유기화합물(volatile organic compound: VOC)인 methanol의 연소에 대한 다양한 금속-프탈로시아닌의 촉매활성에 관하여 연구하였다. Co-PC의 촉매활성은 air+methanol의 혼합물을 이용하여 전처리한 경우가 air만으로 전처리한 경우보다 더 높았으며, 금속-PC의 촉매활성은 metal free-PC < Zn-PC < Fe-PC < Cu(α)-PC < Co-PC의 순서였다. TG/DTA 분석결과, 금속-PC의 열분해 용이성은 metal free-PC < Zn-PC < Cu(α)-PC < Co-PC < Fe-PC의 순서로 나타났으며, 금속과 프탈로시아닌의 결합특성에 따른 차이로 판단된다. XRD 및 EA 분석결과, 전처리한 후의 Zn-PC와 metal free-PC는 원래의 결정구조가 거의 유지되었지만, Co-PC, Cu(α)-PC 및 Fe-PC는 원래의 결정구조가 파괴되는 것으로 나타났다. 전처리한 후의 Co-PC는 금속산화물인 Co₃O₄의 형태로 존재하였으며, Co-PC의 촉매활성이 가장 우수하였다. Co-PC 상에서 methanol의 촉매연소는 반응물의 농도가 높거나 접촉시간(W/F)이 짧을 경우, 중간생성물로서 HCHO 및 HCOOCH₃가 관찰되었다.

주제어 : 휘발성 유기화합물(VOC), 메탄올, 촉매연소, 금속-프탈로시아닌, Co₃O₄

1. 서론

프탈로시아닌(phthalocyanine: PC)은 그리스어의 나프타(naphtha)와 시아닌(cyanine)에서 유래된 클로로필(chlorophyll)이나 헤민(hemin)의 기본 골격인 포르피린(porphyrine)과 비슷한 안정한 큰 고리 형태의 π 전자 화합물이다. 청색에서 녹색 사이의 안료로서 생산되는 Cu-PC는 전세계적으로 연간 약 30,000 ton 이상이 생산되고 있다.¹⁾ 이러한 PC의 특징으로는 PC 중심에 60종 이상의 금속을 배워시킬 수 있으며, 배워지는 금속에 따라 이온 결합형과 공유 결합형으로 나누어진다. 이온 결합형을 이루는 금속은 알칼리 금속이나 알칼리토 금속으로 1가의 알칼리 금속은 2개가 들어가게 된다. 한편 공유 결합형은 안정한 금속(Cu, Ni, Co, Zn, Al, Fe 등) 착체와 불안정한 금속(Be, Mg, Mn, Sn 등) 착체의 두 종류가 있다. 이는 PC의 중심 공간 반경(1.35Å)과 관계가 있으며, 중심 공간 반경과 공유결합 반경이 비슷한 금속은 안정하게 된다. PC의 구조는 금속의 원자가에 따라 다르며, 3가의 경우 5배위의 피라미드 구조를, 4가의 경우 6배위의 8면체 구조를, 란타나이드(lanthanides) 및 악티나이드(actinides)계의 경우는 8배위의 샌드위치 구

조를 가지게 된다. 또한 PC는 동질이형을 가지며, 중심금속, 결정형 또는 치환기의 도입에 따라 성질이 달라지는 특징을 가지고 있다.^{2,3)}

PC는 주로 유기 안료와 염료로 이용되며, 산화촉매, 중합촉진제 및 반도체 등 화학반응의 촉매, 광전도성을 이용한 전기공학적인 측면, 가스 센서, 전자사진 감광제, 태양전지 등 다양한 측면의 활용이 기대되고 있다.^{4~7)} 산화촉매로서 황화수소, mercaptan, 포르말린 등의 악취제거 및 대기환경오염물질인 NOx를 측정할 수 있는 가스센서의 물질로 활용하기 위한 연구들이 활발하게 진행되고 있다.^{8~10)} 또한, 산화, 수소화, 탈염소화, 탈카르복실화 등의 특정 화학반응공정에 이용하기 위한 연구도 진행되고 있다.^{11~14)}

국내의 대기환경보전법에 의하면, 휘발성 유기화합물(volatile organic compounds: VOCs)은 탄화수소류중 Reid vapor pressure가 10.3 kPa 이상인 석유화학제품 및 유기용제 물질로 규정하고 있다.¹⁵⁾ 대표적인 VOCs 물질로는 석유화학관련공업에서 많이 배출되는 methanol 및 BTX 등이 있다. 1996년 9월 대기보전 특별대책지역으로 지정된 여천공단의 경우 조사된 주요 VOCs중 methanol이 가장 높게 나타났다. 이러한 methanol의 주요 배출

공정으로는 나프타 분해공정, MTBE 공정, 세척 및 회수공정 등이 있다.¹⁶⁾

이미 전보¹⁷⁾에서 언급한 바와 같이 methanol의 촉매연소에서 Cu-PC 촉매의 경우 전처리 효과가 관찰되므로, 본 연구에서는 전처리에 따른 다양한 금속-PC의 특성변화가 촉매활성에 미치는 영향 및 휘발성 유기화합물 연소용 촉매로서의 활용 가능성에 관하여 연구하였다. 촉매의 물리화학적 특성변화는 XRD(X-ray Diffraction), TG/DTA(Thermogravimetric/Differential thermal analysis) 및 EA(Elemental Analysis) 등의 기기 분석을 이용하여 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 촉매제조 및 시약

촉매로 사용한 metal free-PC(Tokyo Kasei Organic Chemicals, Lot No. AX01, Japan), Cu(α)-PC(Tokyo Kasei Organic Chemicals, Lot No. AX01, Japan), Cu(β)-PC(Tokyo Kasei Organic Chemicals, Lot No. AY01, Japan), Co-PC(Tokyo Kasei Organic Chemicals, Lot No. AV01, Japan), Zn-PC(Tokyo Kasei Organic Chemicals, Lot No. FCW01, Japan) 및 Fe-PC(Tokyo Kasei Organic Chemicals, Lot No. AX01, Japan)는 각각 시판용 시약을 구입하여 사용하였다. 반응물로는 시판용 methanol(Riedel-de Haen AG·D-30926 Seelze·Germany)을 사용하였다.

2.2. 촉매의 물리화학적 특성조사 및 반응실험

촉매의 활성을 비교하기 위한 반응실험 장치는 전보와 같은 상압 유통식 고정층 반응기를 사용하였으며, methanol의 전화율(X) 및 생성물의 선택율(S)도 전보¹⁷⁾와 같은 방법으로 계산하였다.

전처리 전후에 따른 금속-PC의 물리화학적 특성변화를 조사하기 위하여, TG/DTA(SSC-5200, Seiko, Japan), XRD(Geigerflex, Rigaku Co.,

Japan) 및 EA(1110, CE Instruments, Italy) 등의 기기 분석을 이용하였다. 또한 각각에 대한 주요 분석조건들은 TG/DTA($\beta=10^\circ\text{C}/\text{min}$, atmospheric gas: air, 30 cc/min, temp.: ambient~800°C), XRD(target: Cu-K α , voltage: 40 kV, current: 25 mA) 및 EA(working temp.: 1000°C, oven temp.: 60°C, cycle time: 240 sec, He flow rate: 230 cc/min)와 같다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 전처리 효과

Cu-PC 촉매에서 관찰되었던 전처리 효과를 확인하기 위하여, Co-PC 촉매에 대한 전처리 가스의 영향을 조사하였다. 전처리 온도 450°C에서 air와 air+methanol로 각각 1시간 동안 전처리한 후의 촉매활성을 Fig. 1에 나타내었다. 전체의 반응온도 구간에서, air+methanol로 전처리한 촉매의 활성이 air만으로 전처리한 촉매보다 우수하였다. 반응온도 260°C에서의 전화율은 43.6%에서 66.1%로 크게 증가하였으며, 유기용매에 의한 전처리 효과를 확인할 수 있었다. 한편, 반응기에 촉매를 채우지 않고 동일한 조건에서 전처리하여 수행한 blank test 결과, 350°C의 반응온도에서도 methanol의 열적 분해는 관찰되지 않았다.

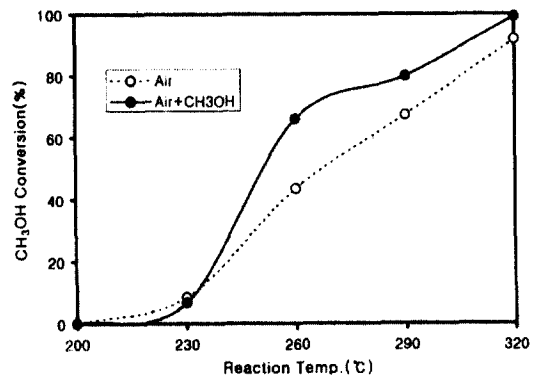


Fig. 1. The effect of pretreatment gas on catalytic activity of Co-PC.

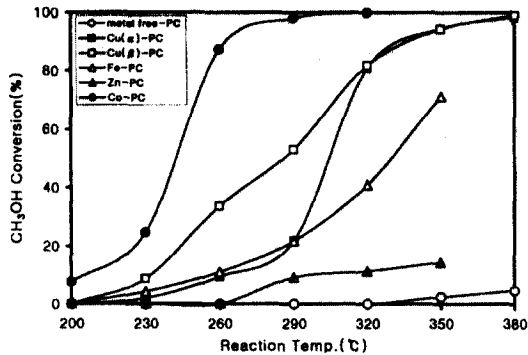


Fig. 2. Catalytic activity of metal-PC with reaction temperature.

3.2. 금속-PC의 촉매활성

Fig. 2에 반응온도 200~380°C 범위에서 다양한 금속을 함유한 금속-PC 촉매의 methanol 연소 활성을 나타내었다. 금속을 함유하지 않은 metal free-PC의 경우, 350°C에서 약 5% 정도의 낮은 전환율을 보이고 있다. Zn-PC는 전반적으로 촉매활성이 낮았으며, 반응온도 350°C에서도 15% 이하의 아주 낮은 전환율을 보여주고 있다. Fe-PC의 경우도 290°C에서 약 20% 정도의 낮은 전환율을 보여주고 있으며, 350°C에서는 70%의 전환율을 나타내어 더 높은 온도에서 완전 연소반응이 진행됨을 알 수 있었다. 한편 Cu(α)-PC는 290°C까지 20%의 낮은 전환율을 나타내지만, 320°C에서는 80%의 높은 전환율을 보였으며, 350°C에서는 95% 정도의 높은 촉매활성을 보여 주고 있다. Co-PC 촉매의 경우는 반응온도 260°C에서 전환율이 80% 이상이었고 290°C에서는 거의 완전연소가 이루어져, 금속-PC 중에서 가장 우수한 촉매활성을 보여주고 있다. 금속-PC 촉매의 활성서열은 metal free-PC < Zn-PC < Fe-PC < Cu(α)-PC < Co-PC의 순서로 증가하는 경향을 보이고 있다. PC 자체보다는 금속이 촉매의 활성점으로 작용하는 것을 알 수 있었으며, 특히 Co-PC 촉매의 활성이 매우 우수하였다.

3.3. 열분해 특성

촉매의 열분해 특성을 조사하기 위하여 TG/DTA를 이용하여 분석한 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

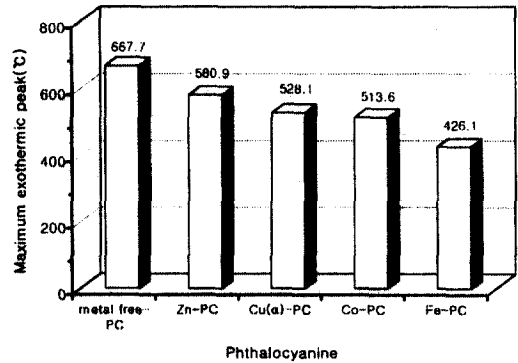


Fig. 3. Thermal analysis of metal-phthalocyanines.

금속-PC의 종류에 따른 최대 발열 피크의 온도를 보면, 금속을 함유하지 않은 metal free-PC의 경우 667.7°C로 가장 높게 나타나 열 안정성이 가장 우수하였고, Fe-PC의 경우 426.1°C로 가장 낮게 나타나 열 안정성이 가장 낮았으며 상대적으로 낮은 온도에서 PC의 구조가 파괴되는 열분해 특성을 보이고 있다. 금속-PC중에서 Zn-PC는 580.9°C로 열 안정성이 가장 높게 나타났으며, Cu(α)-PC와 Co-PC의 경우는 각각 528.1°C 및 513.6°C로 서로 비슷한 열분해 특성을 보이고 있다. 여러 금속-PC의 발열 피크가 나타나는 온도는 metal free-PC 중의 배위자인 질소(N)와 결합을 형성하는 금속의 결합특성에 따라 차이가 나는 것으로 판단된다.

3.4. 원소 분석

다양한 금속-PC에 대한 전처리 전후의 원소 분석을 위하여 수행한 EA 분석 결과를 이론적인 원소함량과 비교하여 Table 1에 정리하였다. Standard 물질로는 BBOT[2,5-Bis(5-tert-butyl-benzoxazol-2-yl)thiophene]를 사용하였다. Standard 물질 및 각각의 금속-PC에 대한 이론적인 원소함량과 실험적으로 분석된 원소함량은 전체적으로 거의 일치하는 것으로 나타났다. 촉매의 원소별 함량 분포를 보면 carbon 성분이 64.08~75.21%로 가장 높게 나타났으며, nitrogen, hydrogen 순으로 나타났다. 전처리된 금속-PC의 원소함량을 살펴보면, Zn-PC와 metal free-PC의 경우 원소별 함량이 약간 감소되기는 하였지만, 전처리 전의 상태와 거의

Table 1. Elemental analysis of metal-phthalocyanines with pretreatment condition

| Catalyst | Nitrogen(%) | | Carbon(%) | | Hydrogen(%) | |
|----------------------|-------------|-------|-----------|-------|-------------|------|
| | (A) | (B) | (A) | (B) | (A) | (B) |
| BBOT* | 6.51 | 6.52 | 72.53 | 72.70 | 6.09 | 6.23 |
| Co-PC(F) | 18.27 | 19.60 | 64.08 | 67.20 | 2.35 | 2.80 |
| Co-PC(P) | 0 | - | 0.13 | - | 0 | - |
| Cu(α)-PC(F) | 19.56 | 19.44 | 63.57 | 66.66 | 2.30 | 2.78 |
| Cu(α)-PC(P) | 0.06 | - | 0.01 | - | 0.02 | - |
| Fe-PC(F) | 19.42 | 19.71 | 68.50 | 67.56 | 3.09 | 2.82 |
| Fe-PC(P) | 0.21 | - | 0 | - | 0.11 | - |
| Zn-PC(F) | 20.24 | 19.38 | 71.50 | 66.45 | 3.11 | 2.77 |
| Zn-PC(P) | 19.59 | - | 68.26 | - | 2.87 | - |
| metal free-PC(F) | 21.70 | 21.77 | 75.21 | 74.63 | 3.57 | 3.50 |
| metal free-PC(P) | 21.12 | - | 73.12 | - | 3.48 | - |

* : Standard[2,5-Bis(5-tert-butyl-benzoxazol-2-yl)thiophene, $C_{26}H_{26}N_2O_2S$]

(A) : Experimental value, (B) : Theoretical value, (F) : Fresh condition, (P) : Pretreatment condition (air + CH_3OH , 450°C, 1 hr, 60 cc/min)

비슷한 값을 나타내고 있어 현재의 전처리 조건하에서 이들 PC는 물리화학적 변화가 거의 없는 것으로 생각된다. 다른 금속-PC들의 경우는 원소별 함량의 현저한 차이가 관찰되며, 각각의 값들이 거의 0%에 가까운 점으로 미루어 볼 때, PC의 기본구조가 파괴되는 것으로 판단된다.

3.5. 결정구조 분석

전처리 여부에 따른 Co-PC와 Zn-PC의 결정구조를 조사한 XRD 분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fresh한 Zn-PC의 경우(A), 상대적인 회절강도를 살펴보면, $2\theta = 9.26, 9.13, 23.51, 18.59$ 및 30.36 의 순서로 주요한 peak들이 관찰되었으며, 전처리한 경우(B)도 (A)의 경우와 매우 유사한 X선 회절패턴을 보이고 있다. Fresh한 Co-PC의 경우(C), 상대적인 회절강도는 $2\theta = 23.79, 26.25, 30.54, 18.60$ 의 순서로 주요한 peak들이 관찰되었으며, 전처리한 (D)의 경우는 $2\theta = 36.84, 65.20, 59.34, 44.78$ 에서 새로운 회절각의 peak가 관찰되고 있다. (D)에서 관찰되는 이러한 주요 회절선들의 상대적인 강도와 회절각을 기준으로 JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standards)¹⁸⁾와 비교한 결과, Co-PC는 Co_3O_4 의 새로운 금속산화물이 생성되는 것을 확인할 수 있었으며, 이러한

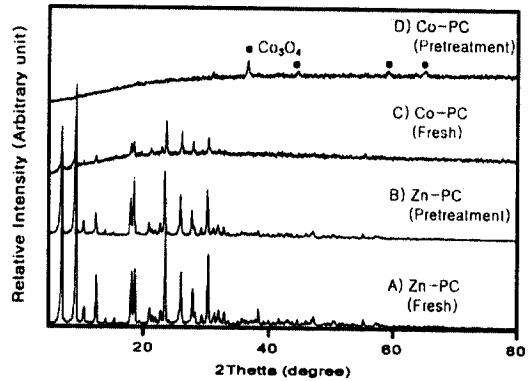


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of fresh and pretreated Zn-PC and Co-PC.

금속산화물은 methanol의 촉매연소 활성이 매우 높았다. 한편, Zn-PC는 이러한 전처리 조건하에서 촉매의 구조적 변화가 없는 것으로 확인되었다.

3.6. 반응물 농도의 영향

Co-PC상에서 methanol의 연소반응에 대한 반응물 농도와 반응온도의 변화에 따른 반응활성 및 생성물의 분포를 Fig. 5에 나타내었다. 반응물의 농도가 높은 2.29 mole%(22,900 ppm)의 경우(A), 반응온도 230°C에서 전환율은 10.6%, HCHO, CO_2 및 $HCOOCH_3$ 의 선택율이 각각 57.6%, 36.5% 및

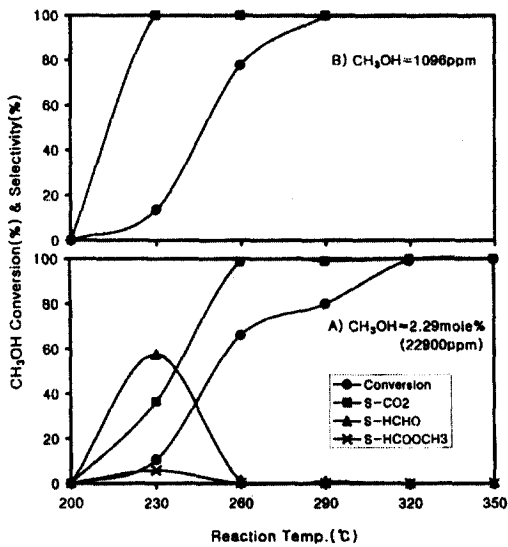


Fig. 5. Catalytic activity of Co-PC with reactant concentration and reaction temperature.

5.9%였다. 반응온도의 증가에 따라 HCHO 및 HCOOCH₃의 선택율은 감소하는 경향을 보이고, CO₂의 선택율은 증가하는 경향을 보였으며 반응온도 260°C에서는 거의 100%였다. 전환율도 반응온도의 증가에 따라 증가하는 경향을 보이며, 반응온도 320°C에서 100%의 전환율을 보이고 있다. 한편, 상대적으로 반응물의 농도가 낮은 1,096 ppm의 경우(B), 반응온도 230°C에서부터 CO₂의 선택율은 100%였으며, HCHO 및 HCOOCH₃와 같은 중간생성물은 관찰되지 않았다. 전환율은 반응온도 230°C에서는 13.5% 정도였지만 290°C에서는 거의 100%였다. 따라서 같은 반응온도일 때, 반응물의 농도가 낮을 경우에 전환율이 높았으며, 중간생성물이 관찰되지 않는 완전산화가 진행되었다.

3.7. 접촉시간(W/F)의 영향

Co-PC상에서 반응물의 공급유량을 변화시켜 가며, 접촉시간(W/F) 0.31~3.73 g-cat.hr/g-mol의 범위와 반응온도 230°C와 320°C에서 실험한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 반응온도 230°C에서 보면, W/F가 증가할수록 반응물이 촉매와 접촉하는 시간이 길어지므로, methanol의 전환율은 증가하는 경

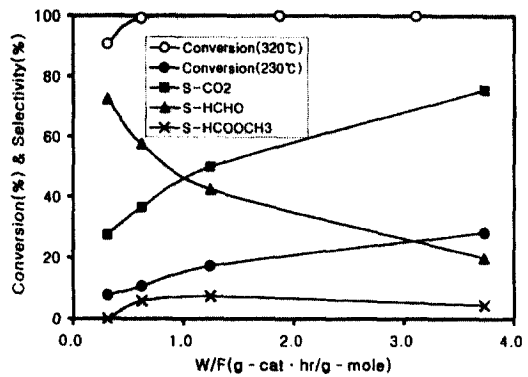


Fig. 6. Effect of contact time(W/F) on conversion and selectivity over Co-PC.

향을 보이고 있다. 또한, 접촉시간의 증가에 따라 HCHO 및 HCOOCH₃의 선택율은 감소하며, CO₂의 선택율이 증가하는 경향을 보여, methanol은 중간생성물인 HCHO 및 HCOOCH₃를 거쳐 완전산화가 진행됨을 알 수 있었다. 따라서, 낮은 반응온도에서 methanol을 완전연소 시키기 위해서는 긴 접촉시간이 필요하며, 320°C와 같은 높은 반응온도에서는 촉매활성이 매우 높기 때문에 상대적으로 짧은 접촉시간에서도 충분히 완전연소가 일어남을 알 수 있다.

4. 결 론

석유화학 공단지역에서 주로 발생하는 VOC인 methanol에 대하여, 전처리에 따른 다양한 금속-PC의 촉매활성과 기기분석을 통한 특성변화를 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) Co-PC의 촉매활성은 air+methanol의 혼합물을 이용하여 전처리한 경우가 air만으로 전처리한 경우보다 더 높았다.
- 2) 다양한 금속-PC의 촉매활성은 metal free-PC < Zn-PC < Fe-PC < Cu(α)-PC < Co-PC의 순서로 나타났으며, Co-PC의 촉매활성이 가장 우수하였다.
- 3) TG/DTA 분석결과, 금속-PC의 열분해 용이성은 metal free-PC < Zn-PC < Cu(α)-PC < Co-PC < Fe-PC의 순서로 나타났으며, 금

- 속과 프탈로시아닌의 결합특성에 따른 차이로 판단된다.
- 4) XRD 및 EA 분석결과, 전처리한 후의 Zn-PC와 metal free-PC는 원래의 결정구조가 거의 그대로 유지되었지만, Co-PC, Cu(α)-PC 및 Fe-PC는 결정구조가 변화되었으며, Co-PC는 금속산화물인 Co_3O_4 의 형태로 존재하였다.
 - 5) Co-PC상에서 methanol의 촉매연소는 반응물의 농도가 높거나 접촉시간(W/F)이 짧을 경우, 중간생성물로서 HCHO 및 HCOOCH_3 가 관찰되었다.

사 사

본 연구는 1999년도 한국과학재단[특정기초연구, 과제번호: 98-0502-0201-3]의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며, 연구비를 지원해주신 재단에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 西久夫, 色素の化學, 共立出版, pp. 77~78 (1992).
2. 西久夫, 北原清志, 續 色素の化學, 共立出版, pp. 74~77(1992).
3. McKewon, N. B., Phthalocyanine Materials Synthesis, Structure and Function, Cambridge University Press, pp. 1~31(1998).
4. Hirohide, A., Akiko, A., and Yoshio, H., "The electroreduction of carbon dioxide by macrocyclic cobalt complexes chemically modified on a glassy carbon electrode," *J. Electroanal. Chem.*, **437**, 111~118(1997).
5. Nikolov, I., Vitanova, I., Najdenov, V., Milusheva, T., and Vitanov, T., "Effect of pyrolysis temperature of the catalytic activity of active carbon+cobalt phthalocyanine in sulfur dioxide oxidation by oxygen," *J. Appl. Electrochem.*, **27**, 77~82(1997).
6. Lalande, G., Cote, R., Tamizhmani, G., Guay, D., Dodelet, J. P., Balley, L. D., Weng, L. T., and Bertrand, P., "Physical, chemical and electrochemical characterization of heat-treated tetracarboxylic cobalt phthalocyanine adsorbed on carbon black as electrocatalyst for oxygen reduction in polymer electrolyte for oxygen reduction in polymer electrolyte fuel cells," *Electrochemical Acta.*, **40**, 2635~2646(1995).
7. Yamasaki, Y., Takaki, K., and Kuroda, K., " μ -Oxo-bridged type aluminum and gallium phthalocyanine dimer: synthesis, polymorphs and its primary evaluation as an electrophotographic receptor," *The Chemical Society of Japan*, **12**, 841~845 (1999).
8. Pina, M. P., Menendez, M. and Santamaria, J., "The Knudsen-diffusion catalytic membrane reactor: An efficient contactor for the combustion of volatile organic compounds," *Applied Catalysis B: Environmental*, **11**, L19~L27(1996).
9. Brewer, T. F., Abraham, M. A., and Silver, R. G., "Mixture effects and methanol oxidation kinetics over a palladium monolith catalyst," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 526~533(1994).
10. Stuchinskaya, T., Kundo, N., Gogina, L., Schubert, U., Lorenz, A., and Maizlish, V., "Cobalt phthalocyanine derivatives supported on TiO_2 by sol-gel processing. Part2. Activity in sulfide and ethanethiol oxidation," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **140**, 235~240(1999).
11. Novochinsky, I. I., Chernavsky, P. A., Ryabchenko, P. V., and Lunin, V. V., "Cobalt catalysts in selective catalytic reduction of NO by methane," *Catal. Lett.*, **51**, 191~194(1998).
12. Robert, R. and Paul, R., "Selective oxi-

- dation of phenols using copper complexes encapsulated in zeolites." *Applied Catalysis A: General*, **143**, 145~158(1996).
13. Langhendries, G., Baron, G. V., Neys, P. E., and Jacobs, P. A., "Liquid-phase hydrocarbon oxidation using supported transition metal catalysts: Influence of the solid support," *Chemical Engineering Science*, **54**, 3563~3568(1999).
 14. Armengol, E., Corma, A., Fornes, V., Garcia, H. and Primo, J., "Cu²⁺-phthalocyanine and Co²⁺-perfluorophthalocyanine incorporated inside Y faujasite and mesoporous MCM-41 as heterogeneous catalysts for the oxidation of cyclohexane," *Applied Catalysis A: General*, **181**, 305~312(1999).
 15. 환경부, 대기환경보전법(1997).
 16. 국립환경연구원, 여천공단 환경오염대책 마련을 위한 오염실태 정밀조사 사업, pp. 79~265 (1997).
 17. 서성규, 윤형선, 김상채, "매탄을 연소에 대한 구리 프탈로시아닌 촉매의 전처리 효과," 대한 환경공학회지, **21**(11), 2111~2117(1999).
 18. Joint Committee on Powder Diffraction Standards, JCPDS-International Centre for Diffraction Data, PCPDFWIN, 1.30 (1997).