

## 구리 프탈로시아닌 촉매의 VOCs 산화 특성

### Characteristics of VOCs Oxidation using Copper Phthalocyanine Catalysts

서 성 규\* · 윤 형 선  
여수대학교 건설 · 환경공학부  
(2004년 2월 12일 접수, 2004년 7월 26일 채택)

Seong-Gyu Seo\* and Hyung-Sun Yoon  
Division of Civil and Environmental Engineering, Yosu National University  
(Received 12 February 2004, accepted 26 July 2004)

#### Abstract

The catalytic oxidation of volatile organic compounds (methanol, acetaldehyde) has been characterized using the copper phthalocyanine catalyst in a fixed bed flow reactor under atmospheric pressure. The catalytic activity for pretreatment conditions was examined by this reaction system. The catalytic activity was ordered as follows: metal free-PC < Cu ( $\alpha$ )-PC < Cu ( $\beta$ )-PC. The formaldehyde, carbon monoxide as a partial oxidation product of methanol and acetaldehyde over Cu ( $\alpha$ )-PC catalyst were detected and the conversions of methanol and acetaldehyde were accomplished above 95% over Cu ( $\alpha$ )-PC, Cu ( $\beta$ )-PC catalyst at 350°C. The pretreated metal free-PC, Cu ( $\alpha$ )-PC, Cu ( $\beta$ )-PC catalysts have been characterised by TGA, EA and XRD analysis. The catalytic activity pretreated with air and CH<sub>3</sub>OH mixture (P-4) or air only (P-5) was very excellent. XRD and EA results showed that Cu ( $\alpha$ )-PC, Cu ( $\beta$ )-PC were destroyed and new metal oxide such as CuO were formed.

**Key words :** Copper phthalocyanine, CuO, Methanol, Acetaldehyde, Catalytic oxidation

#### 1. 서 론

휘발성유기화합물 (VOCs: Volatile Organic Compounds)은 대기중에서 태양광선에 의해 질소산화물 (NOx)과 광화학 산화반응을 일으켜 지표면의 오존 농도를 증가시켜 스모그현상을 일으키며, 지구온난화와 성층권의 오존층 파괴 원인물질로 알려져 있다

(Boudries *et al.*, 1997). 또한, 대기중에서 이동성이 강하고 악취를 유발하며, 인체의 신경계에 독성물질로 작용하고 있어 VOCs 처리와 감축을 대기 관리의 주요 정책수단으로 설정하는 국가가 증가하고 있다. 선진국에서는 국제표준화기구 (ISO: International Organization for Standardization) 등 여러 국제 협약에 의거해 기준치를 이미 설정하고, 처리시설의 설치 의무화 및 장기적인 계획에 따라 발생량의 감소 대책을 마련해 놓고 있다. 현재 국내의 경우 VOCs는 탄화수소류중 석유화학제품 · 유기용제 그 밖의 물질로서

\* Corresponding author  
Tel : +82- (0)61-659-3264, E-mail : sseo@yosu.ac.kr

환경부장관이 관계 중앙행정기관의 장과 협의하여 고시하는 37개 물질로 정의하며, 대표적인 규제제품 및 물질로는 석유화학 관련시설에서 배출되는 메탄올, 아세트알데히드, BTX 등이 규정되어 있다(환경부, 고시 2001-26호). 이러한 VOCs 물질중에서 메탄올과 아세트알데히드의 주요 배출원은 석유화학공업으로 국내의 경우 여수산단, 울산산단 및 시화·반월산단 등에서, 미국의 경우는 미시시피주, 알라바마주 등에서 대기중으로 방출되는 것으로 보고되고 있다(국립환경연구원, 2003; U.S EPA, 2001a; U.S EPA, 2001b; 국립환경연구원, 1997). 한편, 국내·외적으로 VOCs의 농도 규제가 강화되고 있는 현재의 실정에 따라, VOCs의 저감기술에 관한 많은 연구가 계속되고 있으며, 현재 개발된 VOCs의 처리기술로는 촉매연소법, 직접 연소법, 흡수, 흡착, 응축, 생물학적 처리방법 등이 있다. 이 중에서도 촉매 연소법은 낮은 반응온도에서 VOCs를 효과적으로 제거할 수 있고 연산 운전비가 적게 들어 경제적이며, 시스템이 compact하여 설비확장이 용이하다는 장점을 가지고 있다. 따라서 환경 친화적인 측면에서 고려하면, 촉매연소법이 가장 이상적이며, 점차 강화되는 환경규제에 유동적으로 대응할 수 있는 방법으로 평가되고 있다(Salvatore *et al.*, 2003; Alvarez, *et al.*, 2003; Ergas *et al.*, 1997). 금속-PC (Phthalocyanine)는 chlorophyll이나 hemin의 기본골격인 porphyrine과 유사한 큰고리 형태의  $\pi$ 전자화합물로서 PC 중심에 60종 이상의 금속을 배위시킬 수 있는 물질이다(McKeown, 1998). 또한, 전기 화학적인 촉매 및 빠른 자동 산화 촉매로서 사용되고 Hydrocarbon류 제거에 우수한 것으로 알려져 있으며(서성규 등, 2000a; Sorokin *et al.*, 2000; Armengol *et al.*, 1999; Paez-Mozo *et al.*, 1994), 액상촉매산화반응을 통한 황화합물 처리에도 효과적이며, NO<sub>x</sub> 가스를 정량적으로 감지하기 위한 센서기술, 광디스크 및 중합촉진제 등에도 사용되는 것으로 알려져 있다(Resel *et al.*, 2000; Iliev *et al.*, 1997). 하지만, 금속-PC상에서 기상산화반응을 통한 VOCs 촉매산화에 관한 보고는 거의 없는 실정이며, 금속-PC 촉매의 전처리효과에 관한 기초연구가 보고되어 있는 수준이다(서성규 등, 2000b; 서성규 등, 1999). 따라서, 본 연구에서는 석유화학 관련시설에서 많이 배출되는 메탄올과 아세트알데히드를 모델 VOCs로 선정하고 촉매로는 Cu-PC를 선

**Table 1. The pretreatment conditions for phthalocyanine catalysts.**

Sample name	Pretreatment conditions
F	Fresh
P-1	N <sub>2</sub> , 350°C, 60 cc/min, 1 hr
P-2	N <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> OH, 350°C, 60 cc/min, 1 hr
P-3	Air + CH <sub>3</sub> OH, 350°C, 60 cc/min, 2 hr
P-4	Air + CH <sub>3</sub> OH, 450°C, 60 cc/min, 1 hr
P-5	Air, 450°C, 60 cc/min, 1 hr
P-6	Air + CH <sub>3</sub> CHO, 450°C, 60 cc/min, 1 hr

택하여 VOCs 산화촉매로의 적용가능성을 검토하였다. 전처리 조건에 따른 촉매특성 변화를 TGA(Thermogravimetric analyzer), EA(Elemental Analyzer) 및 XRD(X-ray Diffractometer)분석을 이용하여 조사하였다.

## 2. 실험 및 방법

### 2.1 촉매제조 및 전처리 조건

촉매로서 사용한 metal free-PC (Tokyo Kasei Organic Chemicals, Lot No. AX01, Japan), Cu( $\alpha$ )-PC (Tokyo Kasei Organic Chemicals, Lot No. AX01, Japan), Cu( $\beta$ )-PC (Tokyo Kasei Organic Chemicals, Lot No. AY01, Japan)는 각각 시판용 시약을 구입하여 사용하였다. 촉매의 전처리 효과를 조사하기 위하여, 반응실험 전에 필요한 전처리가스는 산소와 유기용매의 영향 및 전처리 시간의 영향을 검토하기 위하여, N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>와 CH<sub>3</sub>OH 혼합가스, air, air와 CH<sub>3</sub>OH 혼합가스, air와 CH<sub>3</sub>CHO 혼합가스를 이용하였다. 처리온도는 350°C와 450°C, 처리시간은 1~2시간동안 진행하였으며, 각각의 전처리 조건을 표 1에 나타내었다.

### 2.2 촉매의 물리화학적 특성조사

전처리 효과에 따른 촉매의 특성변화를 조사하기 위하여, TGA(STA-1500, Rheometric, UK)를 이용하여, 분위기 가스는 각각 air 및 N<sub>2</sub>,  $\beta$ : 10°C/min, 30 ml/min의 조건에서 열분해 특성을 조사하였다. 촉매 원소성분의 분석은 EA(1110, CE Instruments, Italy)를 이용하였으며, 분석조건은 column type: CHNS, oven temp.: 60°C, sampler temp.: 1,000°C, He: 120

cc/min, detector: TCD, analysis time: 600 sec로 진행하였다. 촉매의 결정구조는 XRD (Geigerflex, Rigaku Co., Japan)를 이용하였으며, 분석은 voltage: 40 kV, current: 25 mA, target element: Cu-K $\alpha_1$ , filter: Ni, 2 $\theta$ : 1.5~80°의 범위에서 diffractogram을 얻었다.

**2.3 반응실험**

반응실험은 일반적인 상압유동식 반응장치(서성규 등, 1999)를 사용하였으며, 공기에 포함된 미량의 H<sub>2</sub>O와 CO<sub>2</sub>를 제거하기 위하여 Silicagel, CaCl<sub>2</sub> 및 KOH를 채운 건조관을 통과시켜 반응기에 공급하였다. 메탄올(Riedel-de Haen, AG·D-30926 Seelze, Germany)과 아세트알데히드(Fluka, Lot No. 417869/1, Switzerland)는 각각 항온조(9101, Fisher Scientific, USA)내에 설치된 증발관을 이용하여 공기에 의한 동반 증발로 반응기에 공급되도록 하였으며, 반응물 중의 메탄올 농도와 아세트알데히드는 각각 항온조의 온도를 변화시켜 조절하였다. 반응온도는 200~350°C 범위에서 반응을 수행하였으며, 반응물과 생성물의 분석은 GC(GC-8A, Shimadzu, Japan)와 data processor(C-R8A, Shimadzu, Japan)를 이용하였다.

**3. 결과 및 고찰**

**3.1 촉매 활성에 대한 전처리 효과**

촉매연소 활성에 영향을 미치는 전처리 효과를 조사하기 위하여, 전처리 가스 및 조건에 따른 Cu( $\alpha$ )-PC의 촉매활성을 그림 1에 나타내었다. 메탄올의 경우 Fresh(F) 및 질소로 350°C에서 1시간동안 전처리(P-1)한 경우 반응온도 290°C에서도 전혀 촉매 활성을 보이지 않고 있다. 동일온도에서 질소와 유기용매인 메탄올을 함께 공급하여 2시간동안 전처리(P-2)한 경우는 5%의 전환율을 나타내었다. 공기와 메탄올 혼합가스를 이용하여 350°C에서 2시간 전처리(P-3)한 결과는, 동일조건에서 질소가스로 전처리(P-1, P-2)한 경우에 비하여 높은 전환율을 보이고 있었다. 공기와 메탄올 혼합가스를 이용하여 450°C에서 1시간동안 전처리(P-4)한 경우 전환율은 21.8%을 나타냈다. 이러한 전처리 결과로부터 공기와 메탄올 혼합가스로 450°C에서 1시간동안 전처리(P-4)한 촉매의 활성이 우수함을 알 수 있었으며, 메

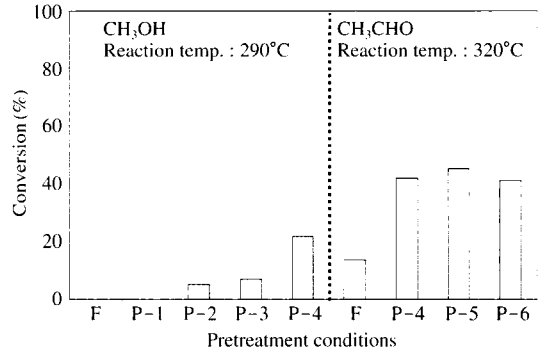


Fig. 1. Effect of various pretreatment for catalytic activity of Cu( $\alpha$ )-PC catalyst.

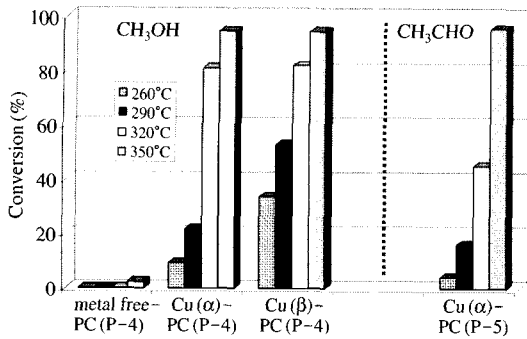
Reaction conditions: CH<sub>3</sub>OH = 2.35 mole% in air, space velocity = 3064 h<sup>-1</sup>, CH<sub>3</sub>CHO = 0.94 mole% in air, space velocity = 9172 h<sup>-1</sup>.

F: Fresh, P-1: N<sub>2</sub>, 350°C, 60 cc/min, 1 hr, P-2: N<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub>OH, 350°C, 60 cc/min, 1 hr, P-3: Air + CH<sub>3</sub>OH, 350°C, 60 cc/min, 2 hr, P-4: Air + CH<sub>3</sub>OH, 450°C, 60 cc/min, 1 hr, P-5: Air, 450°C, 60 cc/min, 1 hr, P-6: Air + CH<sub>3</sub>CHO, 450°C, 60 cc/min, 1 hr.

탄올 산화 반응시 최적 전처리 조건으로 선정하였다. 아세트알데히드의 경우, Fresh한 Cu( $\alpha$ )-PC(F) 촉매는 반응온도 320°C에서 13.5%의 전환율을 나타내었다. 동일온도에서 공기와 메탄올 혼합가스를 이용하여 450°C에서 1시간동안 전처리(P-4)한 경우 41.9%의 전환율을, 공기만을 이용하여 450°C에서 1시간동안 전처리(P-5)한 경우는 45.2%의 전환율, 공기와 아세트알데히드 혼합가스를 이용하여 전처리(P-6)한 경우는 41.2%의 전환율을 나타내었다. 이러한 전처리 결과로부터 P-4 조건이 유기용매를 이용하는 전처리 조건보다 약간 우수한 전처리효과를 나타내고 있어, 아세트알데히드 산화반응에 대한 적절한 전처리 조건으로 선정하였다. 이러한 다양한 전처리 조건을 통해 메탄올 산화반응의 경우 F < P-1 < P-2 < P-3 < P-4, 아세트알데히드의 경우는 F < P-6 < P-4 < P-5 순서로 촉매 활성이 우수함을 알 수 있었다.

**3.2 촉매의 활성**

Cu( $\alpha$ )-PC 촉매, Cu( $\beta$ )-PC 및 metal free-PC 촉매의 메탄올과 아세트알데히드 산화반응에 대한 전환율을 그림 2에 비교하여 나타내었다. 메탄올 산화반응의 경우 촉매를 P-4조건에서 처리후, metal free-PC 촉매는 반응온도 320°C까지는 거의 반응이 진행

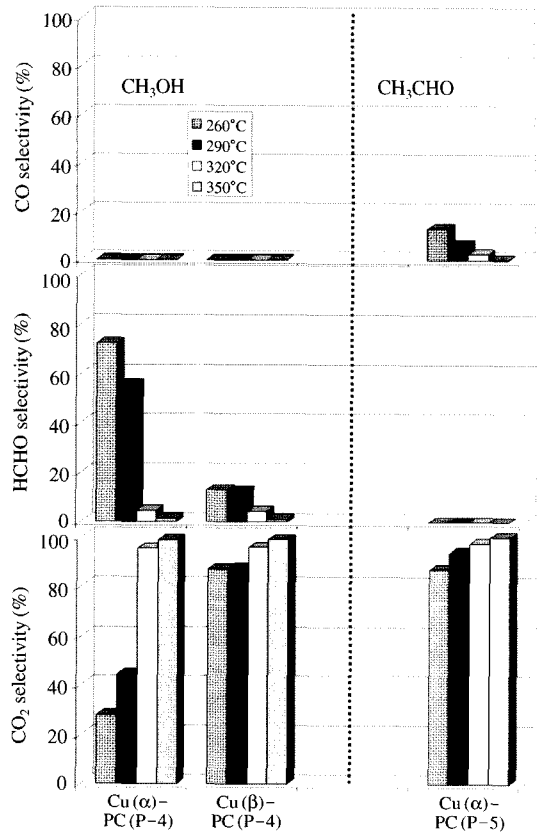


**Fig. 2. Conversion of metal free-PC, Cu (α)-PC and Cu (β)-PC with reaction temperature.**  
 Reaction conditions: CH<sub>3</sub>OH = 2.35 mole% in air, space velocity = 3064 h<sup>-1</sup>, CH<sub>3</sub>CHO = 0.94 mole% in air, space velocity = 9172 h<sup>-1</sup>.

되지 않았으며, 350°C에서는 2.4%로 아주 낮은 전환율을 나타내었다. Cu (α)-PC 촉매는 반응온도 260°C와 290°C에서 각각 9.4%, 21.8%의 전환율을 보이지만, 320°C부터는 80.0% 이상의 높은 전환율을 나타내었다. P-4의 조건에서 전처리 된 Cu (β)-PC 촉매는 반응온도 260°C와 290°C에서 각각 33.7%, 53.0%의 전환율을 보여 Cu (α)-PC 촉매보다 높은 활성을 나타내었으며, 320°C부터는 Cu (α)-PC와 유사한 활성을 나타내었다. 한편, 아세트알데히드 산화반응의 경우 Cu (α)-PC 촉매를 P-5조건에서 처리 후, 반응온도 260°C에서는 4.1%, 320°C에서는 45.2%의 전환율을 나타내었으며, 350°C에서는 95.0% 이상의 전환율을 나타내었다. 이상의 결과로부터 각각의 촉매에 대한 활성 순서는 metal free-PC < Cu (α)-PC < Cu (β)-PC 순서로 나타났다.

**3. 3 생성물 분포**

Cu (α)-PC 촉매와 Cu (β)-PC 촉매의 메탄올과 아세트알데히드 산화반응에 대한 생성물 분포를 그림 3에 나타내었다. Cu (α)-PC 촉매에서 메탄올의 완전 산화 생성물인 CO<sub>2</sub>의 선택율은 반응온도 290°C에서 44.4%, 350°C에서는 100%에 근접하는 선택율을, 아세트알데히드의 경우는 260°C부터 약 90.0%의 높은 선택율을 나타내었다. Cu (β)-PC 촉매는 반응온도 260°C에서 약 90.0%의 아주 높은 CO<sub>2</sub> 선택율을 보여, Cu (α)-PC 촉매보다는 우수함을 알 수 있었으며,



**Fig. 3. Selectivity of products over Cu (α)-PC and Cu (β)-PC catalysts.**  
 Reaction conditions: CH<sub>3</sub>OH = 2.35 mole% in air, space velocity = 3064 h<sup>-1</sup>, CH<sub>3</sub>CHO = 0.94 mole% in air, space velocity = 9172 h<sup>-1</sup>.

350°C에서 Cu (α)-PC와 Cu (β)-PC 촉매는 메탄올과 아세트알데히드를 모두 완전산화생성물인 CO<sub>2</sub>로 변화됨을 알 수 있었다.

Cu (α)-PC 및 Cu (β)-PC 촉매에서 메탄올의 부분 산화생성물인 HCHO의 선택율은 각각 260°C에서 72.1%, 12.9%, 320°C에서는 4.6%, 4.3%로 감소되어 반응온도가 증가할수록 모두 선택율이 감소되는 경향을 보이고 있으며, 아세트알데히드의 경우는 부분 산화 생성물인 HCHO는 나타나지 않았다.

Cu (α)-PC 및 Cu (β)-PC 촉매는 부분산화 생성물인 CO가 메탄올의 산화반응에서는 전혀 나타나지 않았으며, Cu (α)-PC 촉매를 이용한 아세트알데히드 산화반응에서는 반응온도 260°C에서 13.1%를 보이

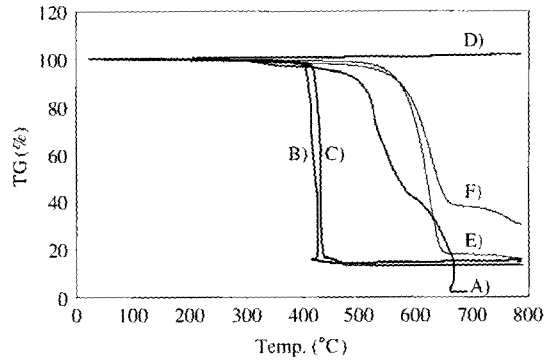
다가 반응온도가 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었다. 따라서, 메탄올 산화반응의 경우 Cu ( $\alpha$ )-PC 및 Cu ( $\beta$ )-PC 촉매는 부분산화생성물인 HCHO를 거쳐 완전연소 생성물인 CO<sub>2</sub>로 변화됨을 알 수 있었으며, Cu ( $\alpha$ )-PC 촉매는 아세트알데히드 산화반응시 부분산화생성물인 CO를 거쳐 완전연소생성물인 CO<sub>2</sub>로 변화됨을 알 수 있었다.

**3. 4 촉매의 열적 특성**

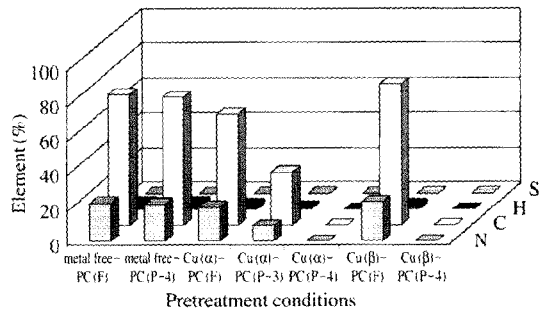
열적 특성을 조사하기 위하여 분위기 가스가 공기 또는 질소의 조건하에서 TGA를 이용하여 metal free-PC, Cu ( $\alpha$ )-PC, Cu ( $\beta$ )-PC에 대한 분석결과를 그림 4에 나타내었다. 분위기 가스가 공기인 경우, A) metal free-PC (F) 촉매는 200°C부터 중량변화가 시작되어 450°C의 온도에서 약 5.0%의 중량변화를 보였으며, 667.7°C에서 97.8%의 커다란 중량감소의 변화를 보였다. B) Cu ( $\alpha$ )-PC (F)와 C) Cu ( $\beta$ )-PC (F)의 중량 변화는 온도 410°C까지는 각각 10.0%와 8.0%의 중량감소를 보이며, 그 이후 온도부터는 크게 감소하여 450°C부근에서 모두 약 85.0%의 중량감소의 변화를 보여 서로 유사한 열적 특성을 나타내었다. D) Cu ( $\alpha$ )-PC (P-4)의 경우는 온도변화에 따른 중량감소의 변화가 전혀 관찰되지 않아, 전처리 후 자체 분자구조가 분해되어 새로운 생성물로 전이됨을 판단 할 수 있었다. 분위기 가스가 질소인 경우, E) Cu ( $\alpha$ )-PC (F)는 570°C까지 약 10.0%의 중량감소의 변화를 보이며, 660°C 이상의 온도부터는 약 82.0%의 중량감소 변화를 보였다. F) Cu ( $\beta$ )-PC (F)의 경우 570°C까지는 Cu ( $\alpha$ )-PC와 유사한 중량감소의 변화를 보이며, 660~790°C의 온도에서는 약 60.0~70.0%의 중량감소의 변화를 나타내고 있어 고온부로 갈수록 공기분위기와는 다른 열적 특성을 나타내었다. 이상의 결과를 통해 공기분위기가 상대적으로 낮은 온도에서 빠르게 분해되어 새로운 생성물로 전이됨을 알 수 있었다.

**3. 5 촉매의 원소성분 변화**

metal free-PC, Cu ( $\alpha$ )-PC, Cu ( $\beta$ )-PC 촉매에 대한 전처리 조건별 촉매중의 원소분석을 EA를 이용하여 그림 5에 나타내었다. 전처리 조건에 따른 촉매의 원소별 분포변화를 보면, metal free-PC, Cu ( $\alpha$ )-PC, Cu ( $\beta$ )-PC의 성분 중 Hydrogen < Nitrogen < Carbon



**Fig. 4. Thermal analysis of metal free-PC, Cu ( $\alpha$ )-PC and Cu ( $\beta$ )-PC catalyst.**  
 Analysis conditions: catalyst weight=0.01g,  $\beta$ =10°C/min, 30ml/min, Air: A) metal free-PC (F), B) Cu ( $\alpha$ )-PC (F), C) Cu ( $\beta$ )-PC (F), D) Cu ( $\alpha$ )-PC (P-4) N<sub>2</sub>: E) Cu ( $\alpha$ )-PC (F), F) Cu ( $\beta$ )-PC (F).



**Fig. 5. Elemental analysis of metal free-PC, Cu ( $\alpha$ )-PC and Cu ( $\beta$ )-PC catalyst with pretreatment conditions.**

순서로 나타났다. metal free-PC 촉매의 경우 Carbon 성분이 상대적으로 매우 높음을 알 수 있으며, 공기와 메탄올의 혼합물로 전처리 (P-4)할 경우 촉매의 원소성분은 거의 변화가 없는 것으로 나타났다. Cu ( $\alpha$ )-PC는 공기와 메탄올 혼합가스로 350°C에서 2시간동안 전처리 (P-3)한 경우, Fresh (F)한 조건에 비해 Nitrogen은 55.1%, Carbon은 52.7%, Hydrogen은 48.3%의 원소성분 감소율을 나타내었다. 한편, 공기와 메탄올 혼합가스로 450°C에서 1시간동안 전처리 (P-4)한 Cu ( $\alpha$ )-PC 및 Cu ( $\beta$ )-PC 경우는 Nitrogen, Carbon, Hydrogen의 모든 원소성분이 99%에 가까운 감소율을 보여 매우 미량의 원소성분이 존재함을 알 수 있었다. 따라서, 동일한 전처리조건에서 온도 증가

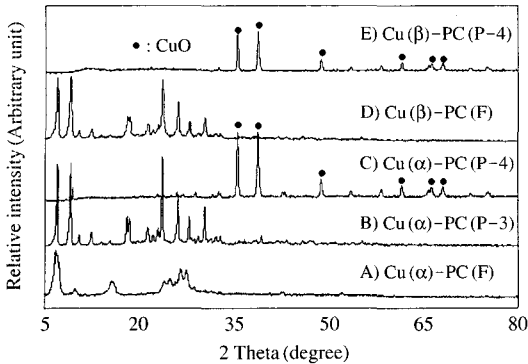


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of Cu ( $\alpha$ )-PC and Cu ( $\beta$ )-PC catalyst.

에 따라 유기물이 감소되는 원소성분의 변화로부터 촉매의 구조가 서서히 파괴되는 것으로 판단된다.

### 3. 6 촉매 결정구조 분석

다양한 전처리 조건에 따른 촉매의 결정구조를 조사하기 위하여 분말법에 의한 XRD 분석의 결과를 그림 6에 나타내었다. Fresh한 조건에서 상대적인 강도의 순서로 볼 때, A) Cu ( $\alpha$ )-PC (F) 촉매는  $2\theta = 6.70, 7.00, 7.25, 26.55, 27.55$ 에서, D) Cu ( $\beta$ )-PC (F) 촉매는  $2\theta = 6.90, 9.05, 23.65, 26.10, 18.45$ 에서 각각 주요한 peak들이 관찰되고 있으며, Cu ( $\beta$ )-PC 촉매의 경우에 나타나는 회절선의 강도와 peak의 폭으로 보아 상대적인 결정성이 우수함을 알 수 있다. 다양한 전처리 조건으로 B) Cu ( $\alpha$ )-PC (P-3) 촉매의 경우 상대적인 회절강도는  $2\theta = 23.65, 9.07, 6.95, 26.10$ 의 순서로 Cu ( $\alpha$ )-PC 촉매의 회절선과는 전혀 다른 패턴을 나타내었으며 D) Cu ( $\beta$ )-PC (F) 촉매의 회절선과는 동일한 패턴을 나타내었다. 이러한 결과에서 Cu ( $\alpha$ )-PC는 공기와 메탄올 혼합가스로  $350^\circ\text{C}$ 에서 2시간동안 전처리 (P-3)한 조건에서 결정구조가 Cu ( $\beta$ )-PC로 전이되는 것으로 나타났으며, 이는 Cu ( $\alpha$ )-PC 형태가 유기용제 및 가열 등의 처리를 하는 경우 Cu ( $\beta$ )-PC로 전이된다는 보고(西久夫, 1992)와 일치함을 알 수 있었다. C) Cu ( $\alpha$ )-PC (P-4)와 E) Cu ( $\beta$ )-PC (P-4) 촉매의 상대적인 회절강도는  $2\theta = 35.55, 38.73, 48.76$ 에서 관찰되고 있어, 이러한 새로운 피크들의 회절각을 기준으로 JCPDS (Joint committee on powder diffraction standards)를 확인한 결

과 CuO임을 알 수 있었다.

## 4. 결 론

석유화학관련시설에서 많이 배출되는 유해한 메탄올과 아세트알데히드를 모델 VOCs로 선정하여, 다양한 전처리 조건에 따른 촉매활성 및 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Cu ( $\alpha$ )-PC 촉매를 이용한 메탄올 산화반응은 P-4의 전처리 조건에서, 아세트알데히드 산화반응은 P-5의 전처리 조건에서 촉매의 활성이 가장 우수하였다.

2) Cu ( $\alpha$ )-PC 및 Cu ( $\beta$ )-PC 촉매상에서 메탄올과 아세트알데히드는 반응온도  $350^\circ\text{C}$ 부터 95%의 전환율을 나타냈으며, 반응온도에 따른 촉매활성은 metal free-PC < Cu ( $\alpha$ )-PC < Cu ( $\beta$ )-PC 순서로 나타났다. 메탄올의 촉매산화반응은 부분연소 생성물인 HCHO를, 아세트알데히드는 CO를 거쳐 완전산화 생성물인  $\text{CO}_2$ 로 진행됨을 알 수 있었다.

3) TGA 분석결과, Fresh한 Cu ( $\alpha$ )-PC (F) 및 Cu ( $\beta$ )-PC (F) 촉매는 분위기 가스가 공기인 경우 상대적으로 낮은 온도에서 빠르게 중량이 감소되어 새로운 생성물로 전이됨을 알 수 있었으며, P-4의 조건으로 전처리 된 촉매는 더 이상의 중량 감소가 관찰되지 않았다.

4) EA 및 XRD 분석결과, Cu ( $\alpha$ )-PC의 경우는 P-3의 전처리조건에서 Cu ( $\beta$ )-PC 형태로 존재하였으며, Cu ( $\alpha$ )-PC 및 Cu ( $\beta$ )-PC는 P-4의 조건에서 새로운 금속산화물인 CuO 형태로 존재함을 확인하였다.

## 참 고 문 헌

- 국립환경연구원 (1997) 여천공단 환경오염대책 마련을 위한 오염실태 정밀조사 사업.
- 국립환경연구원 (2003) 시화·반월 지역 악취배출원 조사 및 저감방안연구.
- 서성규, 윤형선, 김상채 (1999) 메탄올 연소에 대한 구리 프탈로시아닌 촉매의 전처리 효과, 대한환경공학회지, 21(11), 2111-2117.
- 서성규, 윤형선 (2000a) 메탄올 촉매연소에 대한 금속-프탈

- 로시아닌의 특성, 대한환경공학회지, 22(10), 1809-1816.
- 서성규, 윤형선 (2000b) 금속 프탈로시아닌을 이용한 아세트알데히드의 촉매연소, 한국대기환경학회지, 16(4), 409-414.
- 환경부 (2001) 고시 2001-26호
- 西 久夫, 北原清志 (1992) 續 色素の化學, 共立出版, 108pp.
- Alvarez, M.C., V.A. Pena, J.L.G. Fierro, and P.L. Arias (2003) Alumina-supported manganese and manganese-palladium oxide catalysts for VOC combustion, *Catalysis Communications*, 4, 223-228.
- Armengol, E., A. Corma, V. Fornes, H. Garcia, and J. Primo (1999)  $\text{Cu}^{2+}$ -phthalocyanine and  $\text{Co}^{2+}$ -perfluorophthalocyanine incorporated inside Y faujasite and mesoporous MCM-41 as heterogeneous catalysts for the oxidation of cyclohexane, *Applied Catalysis A: General*, 181, 305-312.
- Boudries, H., G. Toupance, and A. Dutot (1997) Seasonal Variation of Atmospheric Nonmethane Hydrocarbons on the Western Coast of Brittany, *Atmospheric Environment*, 28, 1095-1112.
- Brewer, T.F., M.A. Abraham, and R.G. Silver (1994), Mixture Effects and Methanol Oxidation Kinetics over a Palladium Monolith Catalyst, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33, 526-533.
- Iliev, V., A. Ileva, and L. Bilyarska (1997) Oxidation and photooxidation of sulfur-containing compounds in the presence of immobilized phthalocyanine complexes, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 126, 99-108.
- Joint Committee on Powder Diffraction Standards (1997) JCPDS-International Centre for Diffraction Data, PCPDFWIN, 1.30.
- McKeown, N.B. (1998) Phthalocyanine Materials, Cambridge University Press, U.K., 193pp.
- Paez-Mozo, E., N. Gabriunas, R. Maggi, D. Acosta, and P. Ruiz (1994) Selectivity olefin oxidation with cobalt phthalocyanine encapsulated in Y-zeolite, *J. Mol. Catal.*, 91, 251-258.
- Resel, R., M. Ottmar, M. Hanack, J. Keckes, and G. Leising (2000) Preferred orientation of copper phthalocyanine thin films evaporated on amorphous substrates, *J. Mater. Res.*, 15, 934-939.
- Sorokin, A.B. and A. Tuel (2000) Metallophthalocyanine functionalized silicas: catalysts for the selective oxidation of aromatic compounds, *Catalysis Today*, 57, 45-59.
- Salvatore, S., M. Simona, C. Carmelo, S. Cristina, and P. Alessandro (2003) Catalytic combustion of volatile organic compounds on gold/cerium oxide catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 40, 43-49.
- U.S EPA (2001a), Alabama Toxics Release Inventory Report.
- U.S EPA (2001b), Mississippi Toxics Release Inventory Report.