

CuO-Magnetite 및 ZnO-Magnetite 촉매상에서 CO₂ 분해반응속도론

양 천 모 · 임 병 오

홍익대학교 공과대학 화학공학과

Kinetics of CO₂ decomposition over CuO-Magnetite and ZnO-Magnetite catalysts

Yang, Chun-Mo · Rim, Byung-O

Dept. of Chemical Engineering, Hong-Ik University

ABSTRACT

Cu_xFe_{3-x}O₄ catalyst and Zn_xFe_{3-x}O₄ catalyst were synthesized by the air oxidation method with various Cu(II) and Zn(II) weights. Activated catalysts decomposed carbon dioxide to carbon at 350 °C, 380 °C, 410 °C and 440 °C. The value of carbon dioxide decomposition rate for Cu_{0.003}Fe_{2.997}O₄ and Zn_{0.003}Fe_{2.997}O₄ catalysts than was better catalysts. The decomposed rate of the catalysts is about 85%~90%. The reaction rate constant(4.00 psi^{1/2}/min) and activation energy(2.62 kcal/mole) of Cu_{0.003}Fe_{2.997}O₄ catalyst are better than Zn_{0.003}Fe_{2.997}O₄

I. 서론

이산화탄소는 지구온난화를 유발시키는 가장 중요한 온실가스이다. 이의 발생을 억제하거나, 회수 및 재활용하는 문제는 범세계적인 규제에 대비하여 전세계의 산업계에서 많은 관심을 가지고 그 대책 마련에 부심하고 있는 실정이다. 전문기관의 분석에 의하면 에너지 절약이나 에너지원의 전환 등의 소극적인 방법으로는 대기중의 CO₂ 증가를 방지할 수 없으며 적어도 CO₂를 고정화하여 재활용하는 기술이 확립되어야만 현재의 CO₂ 농도를 유지할 수 있다고 한다. 지구온난화 현상에 의한 주 영향은 지구의 기후변화인데 이는 결과적으로 기상이변, 생태계의 변화 및 해수면의 상승을 초래하여 인류에 막대한 피해를 줄 것으로 예측하고 있다. 더욱이 지구과학자들에 의하면 평균기온이 섭씨 5도 이상 증가하면 지구의 대변혁이 예상된다고 밝히고 있는 가운데 대기중의 CO₂ 농도가 현재의 2배로 증가되면 평균기온이 1.5~4.5도

정도 변할 것으로 예측하고 있으므로 지구온난화 가스 중에서 상대적인 기여도가 높은 CO₂에 대한 규제가 절실한 실정이다.^{1~4)} CO₂를 고정화하는 방법에는 여러 가지 방법이 있으나 그중 접촉수소화법은 상대적으로 반응성이 낮은 CO₂를 전이금속 산화물에 의해 고정화시키고, 다른 탄화수소화합물로 전환시키는 방법으로 이에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.^{10~14)} 이에 본 연구에서는 공기산화법^{6~9)}에 의하여 Cu_xFe_{3-x}O₄ 및 Zn_xFe_{3-x}O₄를 합성하고, 이것을 촉매로 하여 이산화탄소의 분해와 관련된 촉매의 특성과 수소로 활성화된 촉매(M_xFe_{3-x}O₄, M=Cu(II) or Zn(II))에서 δ값과 CO₂의 분해율과의 관계, CO₂분해반응속도론에 대해 연구하였다.

II. 실험방법

1. 촉매의 합성.

Cu_xFe_{3-x}O₄ 및 Zn_xFe_{3-x}O₄ 촉매의 합성방법은 전보⁵⁾와 동일하고, magnetite에 첨가된 Cu(II), Zn(II)의 확인, 정량 및 촉매의 화학적 조성을 규명하기 위해 원자흡광분석(atomic absorption spectroscopy, 한국베리안)을 하였다. 합성촉매의 정성과 결정구조의 분석을 위해 X-선 분말회절장치(Monochromator CuK α radiation, 40KV, 30mA, 2 θ : 20° ~ 80°, MAC Science)를 사용하였고, 합성촉매의 미세구조는 주사전자현미경(scanning electron microscope, Hitachi Co, S-2500C)으로 관찰하였다. 수소로 3시간 동안 환원된 촉매, 즉 활성화된 촉매(M_xFe_{3-x}O_{4- δ} , M=Cu(II) or Zn(II))에서 δ 의 측정을 위해서 열중량 분석법으로 TGM1000+ (thermogravimetric analysis, Rheometric Scientific Ltd)를 사용하였다.

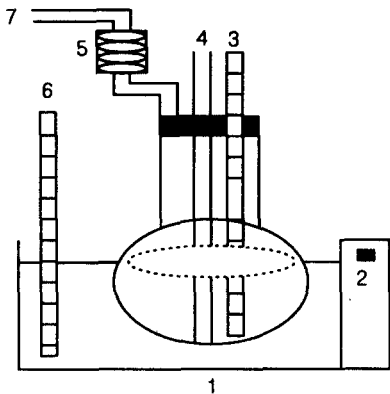


Fig. 1. Schematic diagram of reaction apparatus for the synthesis of catalyst

- 1. Water bath 2. Temperature controller
- 3. Thermometer 4. Air inlet 5. Condenser
- 6. Thermometer 7. Air outlet

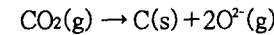
Fig. 1은 촉매합성장치이다.

2. 촉매의 활성화, 이산화탄소의 분해반응.

100℃의 건조기에서 24시간 동안 건조된 촉매 3g을 stainless steel로 제작한 반응기에 넣고, 350℃의 전기로에서 수소를 100cc/min의 유속으로 3시간 동안 흘려 반응기 안의 촉매를 활성화 시켰다. 촉매의 활성화 상태를 Cu_xFe_{3-x}O_{4- δ} 와 Zn_xFe₃₋

xO_{4- δ} 로 표시한다. 그 후 수소의 유입을 차단하고, 약 20psi 정도로 이산화탄소를 반응기에 유입 시킨 후 이산화탄소의 분해반응에 의한 반응기 내부의 압력강하를 측정하였다. 활성화 에너지를 구하는데 있어서는 위와 동일한 이산화탄소 분해조건에서 반응온도를 380℃, 410℃, 440℃로 하여 이산화탄소 분해반응을 실시한 후 Arrhenius 식을 이용하여 구했다.

3. 이산화탄소의 분해반응속도론.



위의 기상반응에 대한 반응속도론을 해석하기 위해 다음의 미분방정식을 이용하여 비선형최소자승오차법으로 구하였다.

$$\frac{dp}{dt} = k' (2P_0 - P)^\alpha \tag{1}$$

위의 식을 정리하면

$$\ln \left(\frac{dp}{dt} \right) = \alpha \ln(2P_0 - P) + \ln k' \tag{2}$$

(k': 반응속도상수, α : 반응차수)

III. 실험결과 및 고찰.

1. Zn_xFe_{3-x}O₄ 및 Cu_xFe_{3-x}O₄ 촉매의 특성.

Table 1. Chemical compositions of catalysts.

Catalyst	Chemical composition	Catalyst	Chemical composition
C01	Cu _{0.003} Fe _{2.997} O ₄	Z01	Zn _{0.003} Fe _{2.997} O ₄
C02	Cu _{0.02} Fe _{2.98} O ₄	Z02	Zn _{0.03} Fe _{2.97} O ₄
C03	Cu _{0.05} Fe _{2.95} O ₄	Z03	Zn _{0.08} Fe _{2.92} O ₄

Table 1은 원자흡광분석에 의한 합성한 촉매의 화학적 조성이다. 모든 촉매에서 spinel type의 구조를 나타내었고, 그 밖에 다른 철 산화물에 해당되는 peak는 보이지 않았다. 이는 촉매의 합성시 산화를 위한 air bubbling의 시간(20hr), air bubbling의 온도(50℃), 당량비(R=2NaOH /FeSO₄=1) 등 반응조건이 적절했다고 판단되며, Cu(II)와 Zn(II)의 첨가량이 증가할수록 2 θ =35.4°에서

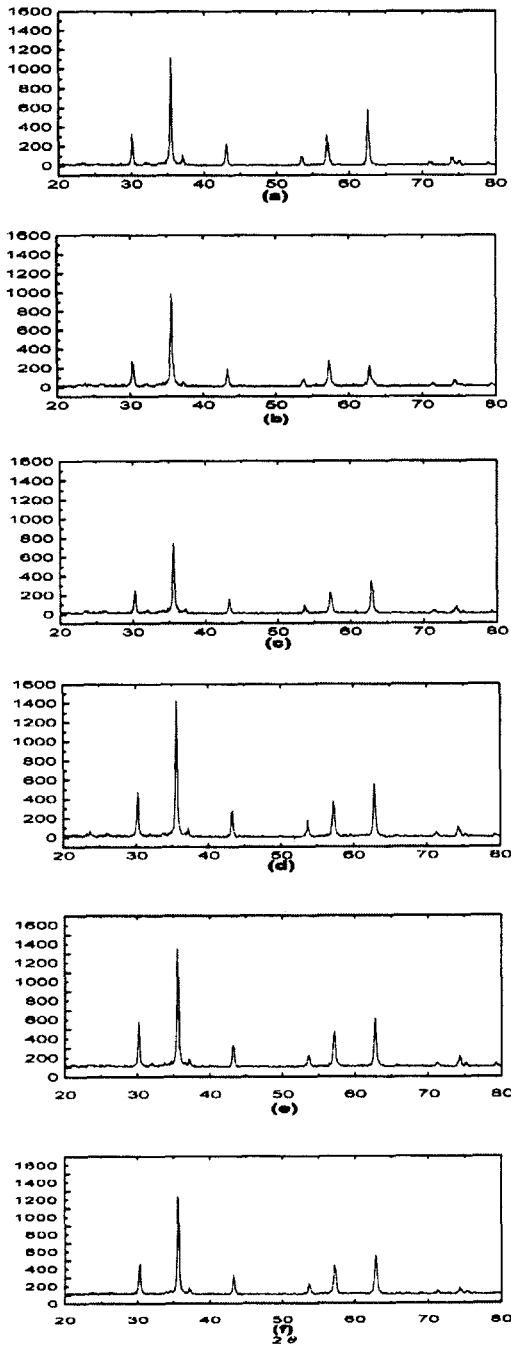
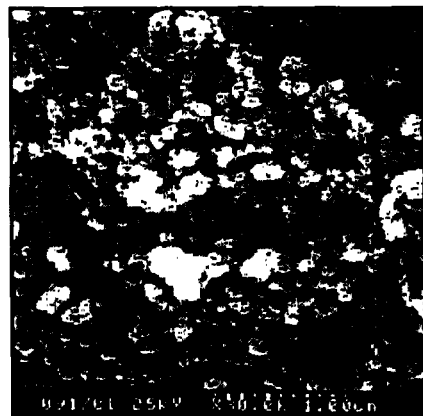
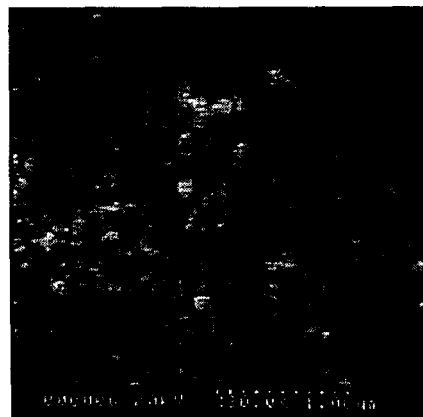


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the magnetite prepared for various Zn(II) and Cu(II).
 (a)C01 (b)C02 (c)C03 (d)Z01 (e)Z02 (f)Z03

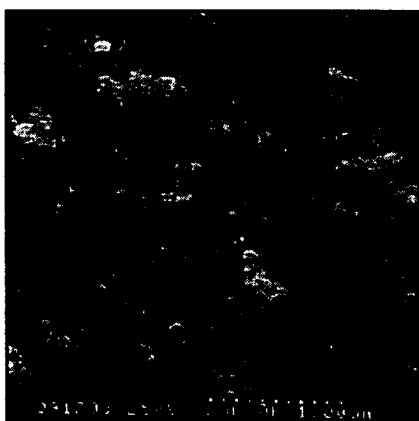
spinel type 제1peak의 intensity가 감소하는 경향을 나타내었다. Fig. 2는 X-선 회절분석결과이다. 이것을 이산화탄소의 실제 분해율과 관련 지어 생각해 볼 때 분해율이 다소 떨어지는 경향이 있으며, 활성화 인자(δ in $M_xFe_{3-x}O_4$, $M=Cu(II)$ or $Zn(II)$)에 영향을 미치는 것으로 판단된다. XRD 분석에서는 Cu(II)와 Zn(II)에 해당하는 peak는 없었다. Cu(II)와 Zn(II)가 spinel type의 Fe(II) 자리에 치환되었기 때문이라고 판단된다. Fig. 3에서 보듯이 $Cu_{0.003}Fe_{2.997}O_4$, $Zn_{0.003}Fe_{2.997}O_4$ 촉매는 구상의 입자모양을 가지고 있었으며, $Cu_{0.02}Fe_{2.98}O_4$, $Zn_{0.03}Fe_{2.97}O_4$ 촉매는 구상과 육면체의 입자모양이 혼재되어 있는 것이 관찰되었다. $Cu_{0.05}Fe_{2.95}O_4$, $Zn_{0.08}Fe_{2.92}O_4$ 촉매에서는 구상



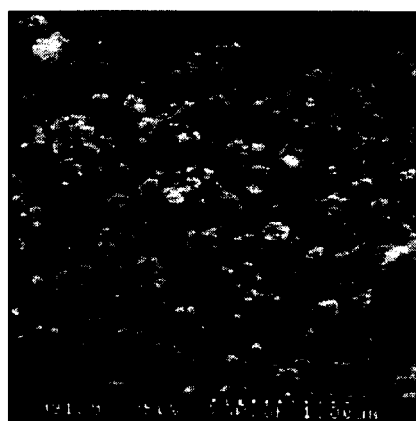
(a)



(b)

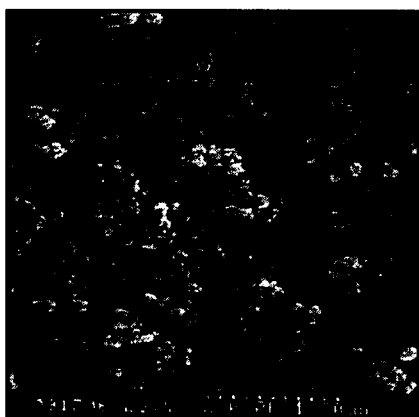


(c)

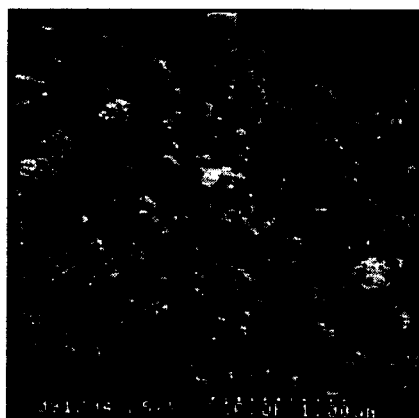


(f)

Fig. 3. SEM photographs of
(a) C01 (b) C02 (c) C03 (d) Z01 (e)
Z02 (f) Z03



(d)

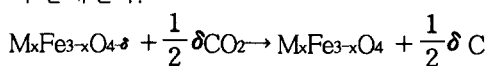


(e)

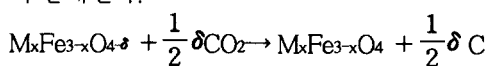
의 입자를 거의 볼 수 없었고, 육면체의 입자모양만 관찰할 수 있었다. Fig. 3은 각 촉매의 미세구조이다. Cu(II), Zn(II)의 첨가량이 증가할수록 입자의 모양이 구상에서 육면체로 변하고 있음을 확인하였다. 입자의 크기는 모든 촉매에서 약 0.1 μm 로 관찰되었다. 위의 관찰 결과에서 $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 촉매는 구상입자이어야 이산화탄소의 우수한 분해율을 가진다는 것을 알았다. 그러나 이산화탄소의 분해율과 입자의 크기와는 무관하다고 판단된다.

2. 이산화탄소의 분해효율.

합성한 촉매($\text{M}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, $\text{M}=\text{Cu}(\text{II})$ or $\text{Zn}(\text{II})$)는 산화하면 $\text{M}_x\text{Fe}_{3-x}\delta\text{O}_4$ 로, 환원하면 $\text{M}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4-\delta}$ 로 표현할 수 있다. 촉매를 수소분위기에서 환원하면 산소가 결합된 형태, 즉, 활성화된 촉매($\text{M}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4-\delta}$, $\text{M}=\text{Cu}(\text{II})$ or $\text{Zn}(\text{II})$, $\delta>0$)가 된다.



이산화탄소가 $\text{M}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4-\delta}$ 와 접촉하면 아래와 같이 분해된다.



이것은 불안정한 화합물인 $\text{M}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4-\delta}$ 의 빈(vacancy) 산소자리(δ)에 이산화탄소의 산소(O^{2-})

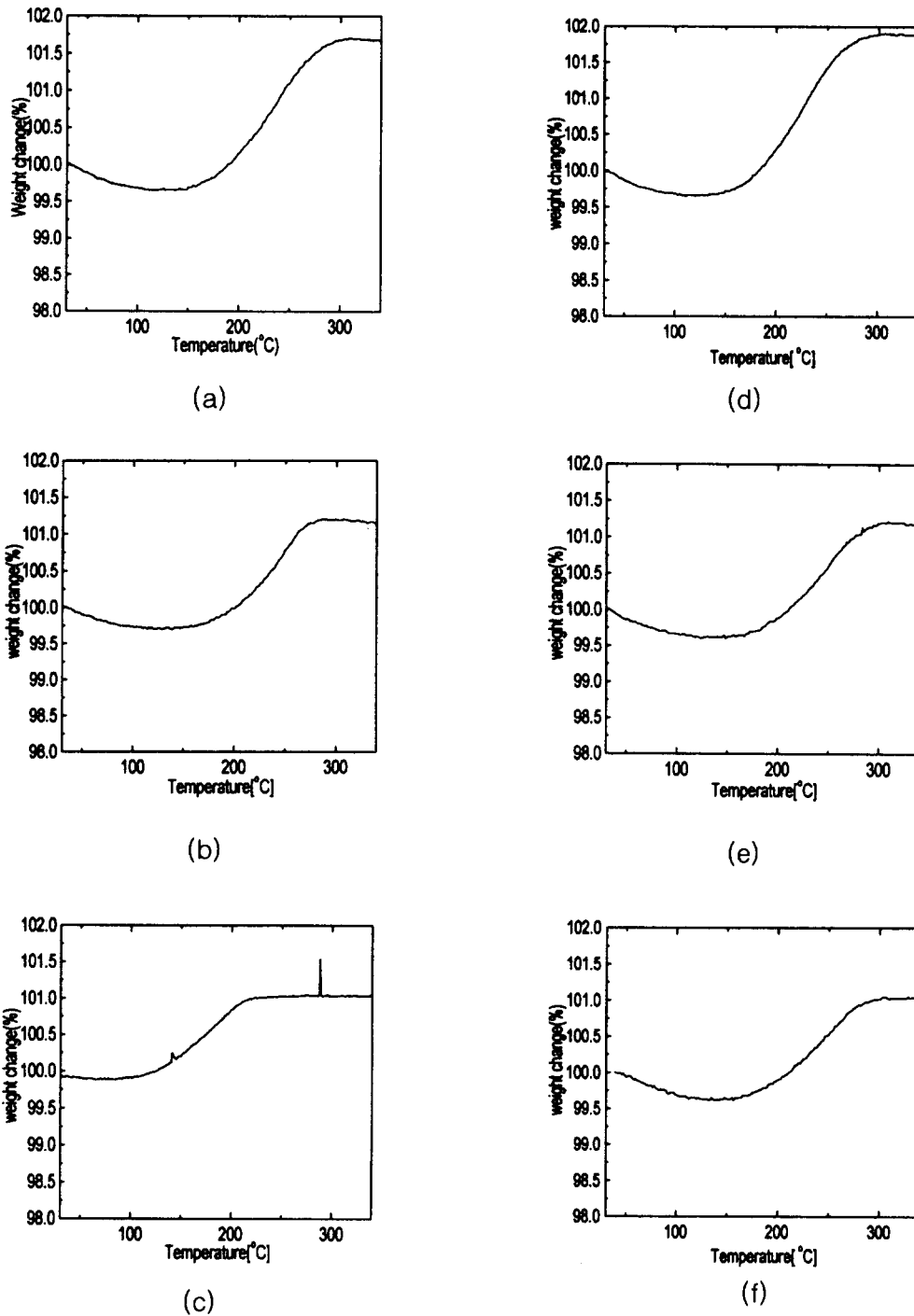


Fig. 4. TGA curves of activated (a)C01 (b)C02 (c)C03 (d)Z01 (e)Z02 (f)Z03

가 들어가 안정한 상태의 spinel type의 구조를 이루는 것으로 판단된다. Fig. 4는 활성화된 촉매의 활성화 인자(δ)를 구하기 위해 열중량 분석한 결과이다. Fig. 4에서 보듯이 100℃까지의 중량감소는 반응기에서 TGA로 옮기는 과정에 흡착된 흡착수의 증발로 인한 것으로 판단되며, 150℃~300℃까지는 $MxFe_{3-x}O_4$ 에서 δ 자리로 들어가는 산화반응에 의한 중량증가로 판단된다. 300℃ 이상에서는 산화반응이 완료되어 더 이상의 중량변화가 없다고 판단된다. Table 2는 수소로 환원된 촉매, 즉, 활성화된 촉매($MxFe_{3-x}O_4$ M=Cu(II) or Zn(II))에서 δ 값과 이산화탄소의 분해율과의 관계를 나타낸 것이다. Table에서 알 수 있듯이 δ 값이 커질수록 이산화탄소의 분해율(%)이 우수함을 확인할 수 있었다.

Table 2. Activated factor(δ) and the CO₂ decomposition rate of catalysts.

Catalyst	δ in Cu _x Fe _{3-x} O ₄	DR(%)	Catalyst	δ in Zn _x Fe _{3-x} O ₄	DR(%)
C01	0.32	90	Z01	0.32	85
C02	0.21	70	Z02	0.23	75
C03	0.16	50	Z03	0.19	55

3. 이산화탄소의 분해반응속도론.

이산화탄소의 분해율이 우수한 C01과 Z01의 경우, 식 (2)을 이용해서 이산화탄소의 분해반응에 대한 속도론적 고찰을 한 결과, 비선형최소자승오차법으로 온도에 따른 속도상수, 반응차수를 구하고, Arrhenius 식을 이용해 얻은 활성화 에너지를 Table 3에 나타내었다. 위의 결과로부터 알 수 있듯이 다른 온도에 비해 이산화탄소의 최적분해온도인 350℃에서 반응속도상수가 크고, 활성화 에너지는 C01촉매가 Z01촉매보다 낮게 나왔다. 이는 이산화탄소가 분해되어 생긴 산소이온이 촉매의 산소결함자리로 이동 할 때, 350℃에서 C01촉매내에서의 산소이온 이동도가 더 빠르다고 판단된다. 즉, 이산화탄소의 분해반응속도는 최적분해반응 온도(350℃)에서 산소이온의 이동도가 가장 빠르고, 이는 이산화탄소의 분해반응속도와 밀접

Table 3. Rate constant and order of reaction and activation energy.

Catalyst	Temperature(°C)	Rate constant (psi ² /min)	Activation energy
C01	350	4.00 / 1.54	2.62 kcal/mole
	380	2.47 / 0.97	
	410	4.09 / 1.47	
	440	2.25 / 1.66	
Z01	350	3.10 / 0.98	3.52 kcal/mole
	380	1.57 / 0.61	
	410	1.54 / 0.58	
	440	2.16 / 1.25	

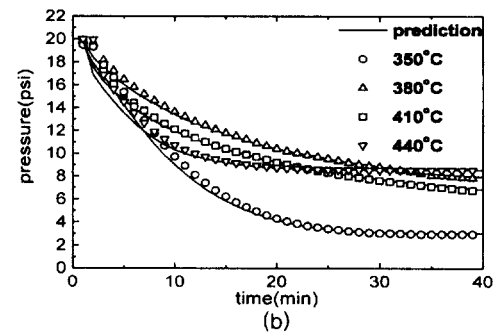
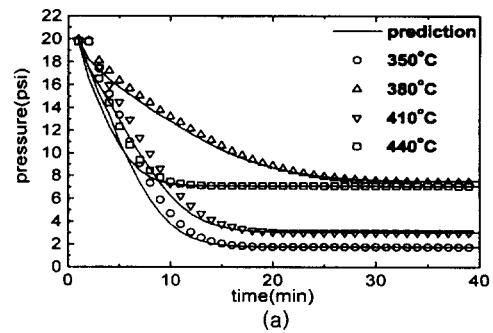


Fig. 5. Kinetic graphs of CO₂ decomposition over C01 and Z01 (a) C01 Z01

한 관계가 있다고 판단된다. Fig. 5는 C01촉매와 Z01촉매에 대해서 비선형최소자승오차법에 의해 나타낸 반응속도 그래프이다. (14) 온도가 높아지면 격자결함을 중심으로 한 원자의 움직임도 빨라지기 때문에, 산소결함을 이용해서 원자가 움직인

다. 즉, 온도가 높아지면 원자의 움직임이 빨라진다고 판단된다.

IV. 결론

1. $Cu_xFe_{3-x}O_4$ ($0.003 < x < 0.05$), $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ($0.003 < x < 0.08$)에서 Cu(II)와 Zn(II)의 양이 증가할수록 spinel type 제1peak ($2\theta = 35.4^\circ$)에서의 intensity가 감소하였고, 입자모양은 구상에서 육면체로 변화하였다.
2. $Cu_{0.003}Fe_{2.997}O_4$, $Zn_{0.003}Fe_{2.997}O_4$ 촉매의 활성화인자(δ)의 값이 0.32 일때 이 촉매에 대한 이산화탄소의 분해율이 85~90%로 우수하였다.
3. 이산화탄소의 분해율은 활성화된 촉매($M_xFe_{3-x}O_4$, $M=Cu(II)$ or $Zn(II)$)의 활성화인자(δ)와 비례하였다.
4. 350°C에서 CO₁ 촉매가 Z01 촉매보다 이산화탄소의 분해반응 속도상수와 활성화에너지 면에서 4.00 psi^{1/2}/min, 2.62 kcal/mole로 우수하였다.

* 본 연구는 1998년도 홍익대학교 교내연구비에 의하여 수행되었음.

참 고 문 헌

1. 이규환, "지구온난화대책", *화학공업과 기술*, vol. 13(4)(1995).
2. 박상언, 장종산, 이규환, "탄화수소 개질에 의한 이산화탄소 재활용", *화학공업과 기술*, vol. 12(1)(1994).
3. "오존층 보존관련 법령집", *한국정밀화학공업진흥회*, 5월(1992).
4. 이상영, 이재성, "이산화탄소의 화학적 재활용", *산업과학기술연구소*(1993).
5. Chun Mo Yang, Byung O Rim, "Synthesis of CuO-Magnetite and ZnO-Magnetite catalysts for CO₂ decomposed reaction", *Journal of the Korean Oil Chemists' Society*, vol. 15, 67~75(1998).
6. Yutaka Tamaura, "The Formation of V-bearing ferrite by aeriar of an Aqueous Suspension", *J. inor. chem.*, vol. 43, 671~675(1981).
7. Takashi Katsura, "The Formation of Oxidized Fe₃O₄-Fe₂TiO₄ Solid Solution by the Aqueous Suspension", *Bulletin of the chemical society of Japan*, vol. 52(1), 96~100(1979).
8. Masao Kiyama, "Conditions for the Formation of Compounds Consisting of BaO and Fe₂O₃ from Aqueous Suspensions", *Bulletin of the chemical society of Japan*, vol. 49(7), 1855~1860(1976).
9. Masao Kiyama, "Conditions for Formation of Fe₃O₄ by the Air Oxidation of Fe(OH)₂ Suspensions", *Bulletin of the chemical society of Japan*, vol. 47(7), 1646~1650(1974).
10. K. Akanuma, "Carbon dioxide decomposition into carbon with the rhodium-bearing magnetite activated by H₂-reduction", *Journal of materials science*, 28, 860~864 (1993).
11. Masahiro Tabata, "Reactivity of oxygen-deficient Mn(II)-bearing ferrites ($M_nFe_{3-x}O_4$, $0 \leq x \leq 1$, $\delta > 0$) toward CO₂ decomposition to carbon", *Journal of materials science*, 28, 6753~6760(1993).
12. H. Kato, "Decomposition of carbon dioxide to carbon by hydrogen-reduced Ni(II)-bearing ferrite", *Journal of materials science*, 29, 5689~5692, (1994)
13. M. Tabata, "CO₂ decomposition with mangano-wustite", *Journal of materials science*, 29, 999~1003(1994).
14. Tutaka Tamaura, "Complete reduction of carbon dioxide to carbon using cation-excess magnetite", *Nature*, vol. 346, 255~256(1990).