

CO₂ 분해용 촉매 CuO-Magnetite 및 ZnO-Magnetite 합성

양 천모* · 임 병오

홍익대학교 공과대학교 화학공학과

Synthesis of CuO-Magnetite and ZnO-Magnetite catalysts for CO₂ Decomposed Reaction

Yang, Chun-Mo · Rim, Byung-O

Dept. of Chemical Engineering, Hong-Ik University

ABSTRACT

The CuO-Magnetite and ZnO-Magnetite catalysts with various of CuO and ZnO mole% for Carbon Dioxide decomposed reaction synthesized. The catalysts were reduced by H₂ at 350°C for 3 hours. The temperature was obtained by TGA and DSC experiments. The structures of catalysts were confirmed by X-ray diffraction experiment. The surface area of catalysts is 15~27 m²/g. The results of Carbon Dioxide decomposed ability was better H₂-reduced magnetite catalysts with 0.03 mole% CuO and 0.03 mole% ZnO than others catalysts. After Carbon Dioxide decomposed reaction, catalysts were reacted H₂ and created only methane.

1. 서 론

지구온난화에 영향을 미치는 기체들을 이룸하여 "Greenhouse Gases"라고 하며, 이러한 온난화 기체로는 이산화탄소, CFC, N₂O, 메탄 등이 있으며, 이 가운데 이산화탄소는 지구 온실효과의 기여도가 약 55% 이상을 차지하는 것으로 알려져 있다. 이로 인하여 해수면의 상승, 생태계의 변화 등 인간과 생물의 환경 및 기후변화에 악영향을 미치는 사태가 일어나고 있다. 그러므로 이에 관심을 갖고 1997년 12월 교토에서 열린 기후변화협약 제 3차 당사국 총회가 온실가스감축에 대한 합의를 이루고 폐막했다. 이로서 지난 1992년 기후변화협약이 체결된 지 5년 7개월만에 온실가스 감축에 대한 국제적 합의가 이루어 졌다. 그 결과 일본과 러시아는 1998년 4월 양국 정상회담

에서 온실가스 감축을 위한 양국 합작사업을 추진키로 합의했다는 성명을 발표했다. 이는 공동이행이라고 불리는 합작사업의 한 형태로서, 선진국과 후진국간에 이루어질 수 있는 협력의 전형적인 사례이다. 우리나라는 개도국으로 분류돼 있어 당장의 감축의무에서는 벗어났지만 앞으로 닥쳐올 감축의무에 대비해서 대책을 세워야 한다.^{(1)~(3)} 많은 연구자들이 감축뿐만 아니라 이산화탄소의 고정화에 관한 연구가 끈임 없이 진행되고 있는데 이산화탄소를 고정화하는 기술은 전기화학적 방법, 광화학적 방법, 생물화학적 방법, 촉매화학적 방법 등이 있다. 촉매화학적 방법의 한 예로 이산화탄소를 가장 안정한 탄화수소 가운데 하나인 메탄으로의 전환시 효과적인 촉매에 관한 연구가 진행되고 있다.^{(4)~(8)}

이에 본 연구에서는 접촉환원법에 의하여 이산화

탄소(CO₂)를 분해하고, 메탄화(CH₄)시키기 위하여 CuO와 ZnO를 각각 첨가한 마그네타이트(Fe₃O₄)를 촉매로 이용하였다. 먼저 CuO-Magnetite와 ZnO-Magnetite촉매를 합성하여 반응기에 담아 최적온도인 350℃의 수소분위기에서 환원시켜 활성화 상태인 산소결합구조의 촉매로 만든 후 동일한 상태와 조건으로 이산화탄소 분해반응을 실시하였다. 분해반응이 완료된 후 온도를 650℃로 높이고, 다시 수소를 공급하여 이산화탄소 분해반응 후 촉매표면에 부착된 탄소와의 반응으로 메탄(CH₄)합성반응을 실시하였다.

II. 실험방법

1. 촉매의 합성

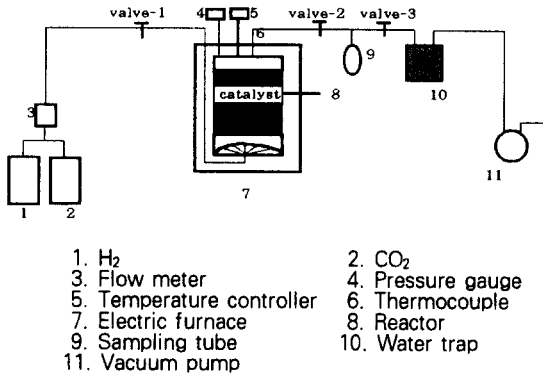
합성촉매의 제조 시 사용한 시약은 황산제1철(FeSO₄·7H₂O, Ducksan Co), 수산화나트륨(NaOH, Ducksan Co), 황산구리(CuSO₄·5H₂O,

Shinyo Pure Chemicals Co. Ltd., Japan), 황산아연(ZnSO₄·7H₂O, Junsei Chemical Co. Ltd., Japan)으로 일급시약을 사용하였다.

CuO-Magnetite와 ZnO-Magnetite촉매는 0.2M-FeSO₄·7H₂O와 0.5M-NaOH 수용액의 당량비(2NaOH/FeSO₄)를 1로 하고, 여기에 0.15M-CuSO₄와 0.15M-ZnSO₄의 수용액을 표 1과 같은 조성으로 혼합하고 산화를 위해서 air pump를 사용하여 air bubbling을 50℃의 항온조에서 20시간동안 실시하였다. 생성된 침전물은 여과하고, 상온의 증류수와 acetone으로 세척하여 SO₄²⁻이온을 제거하고, 100℃의 진공건조기에서 건조하였다. 충분히 건조된 촉매를 100mesh의 sieve로 통과시키고, 다시 진공건조기에서 보관하였다.⁽⁹⁾⁻⁽¹¹⁾

2. 사용반응기 및 기기

온도조절이 가능하도록 제작한 전기로를 사용하였으며, 합성한 촉매의 수소환원반응과 이산화탄소의 분해반응 및 메탄의 합성반응을 위해 stainless steel로 제작한 내경이 1.25cm이고, 길이가 14.0cm인 반응기를 사용하였다. 수소와 이산화탄소의 순도는 99.99%인 것을 사용하였다. 그림 1에 촉매의 수소환원 장치와 이산화탄소의 분해장치 및 메탄의 합성장치의 조립 모형을 나타내었다.



- 1. H₂
- 2. CO₂
- 3. Flow meter
- 4. Pressure gauge
- 5. Temperature controller
- 6. Thermocouple
- 7. Electric furnace
- 8. Reactor
- 9. Sampling tube
- 10. Water trap
- 11. Vacuum pump

Fig. 1. The reaction apparatus used for the preparation of catalysts and for the methanation.

합성촉매의 확인과 결정구조의 분석을 위해 X-선 분말회절장치(Monochromator CuK α radiation, 40KV, 30mA, 2 θ : 20° ~ 80°, MAC Science, 일본)를 사용하여 분석하였다.

합성촉매의 미세구조를 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, Hitachi Co, S-2500C)으로 관찰하였다.

합성촉매의 열화학적 성질을 조사하기 위해 열중량

Table. 1. The compositions of catalysts.

Catalyst No	Composition	Catalyst No	Composition
C01	Fe ₃ O ₄ +0.03mole% CuO	Z01	Fe ₃ O ₄ +0.03mole% ZnO
C02	Fe ₃ O ₄ +0.30mole% CuO	Z02	Fe ₃ O ₄ +0.30mole% ZnO
C03	Fe ₃ O ₄ +1.00mole% CuO	Z03	Fe ₃ O ₄ +1.00mole% ZnO

분석(Thermogravimetric Analysis, Rheometric Scientific Ltd)과 시차주사열량계 (Differential Scanning Calorimetry, Rheometric Scientific Ltd)를 사용하였고, 온도범위는 30°C~600°C로 측정하였다.

합성촉매의 비표면적을 BET법(Micromeritics Co. ASAP-2000)으로 측정하였다.

메탄의 합성을 확인하기 위해 가스크로마토그래프(G.C. Donam Systems Inc)를 이용하였다.

3. 합성촉매의 활성화

합성한 촉매 CuO-Magnetite와 ZnO-Magnetite는 내화물을 담체로 하여 분해반응 전 100°C의 진공건조기에서 충분히 건조하였다.⁽¹²⁾ 이 촉매를 반응기에 넣은 후 그림 1에서 반응기의 valve-1을 닫고, valve-2 valve-3을 열어주어서 반응기안의 압력을 진공펌프를 이용하여 1~2psi로 해준 후 valve-2를 닫는다. valve-1과 valve-2를 차례로 열어서 수소를 100cc/min의 유속으로 최저 반응온도인 350°C에서 3시간동안 흘려서 합성한 촉매를 환원시킨다. 수소환원반응의 진행여부는 water trap에 생기는 응축수의 유무로 확인하였다. 위와 같은 방법으로 산소결합 CuO-Magnetite(CuO-Fe₃O_{4-δ})와 ZnO-Magnetite(ZnO-Fe₃O_{4-δ})를 만들었다. 그 후 공기와의 접촉을 막기 위해 valve-2와 valve-1을 차례로 닫는다.

4. 이산화탄소의 분해 및 메탄의 합성

이산화탄소의 분해율을 측정하기 위해 valve-1, valve-2, valve-3을 열어 10초 동안 이산화탄소를 흘려서 미반응 수소를 제거한 후 valve-2를 닫고, 이산화탄소를 일정량의 활성화된 촉매가 있는 350°C의 반응기 내부에 10초 동안 20psi 정도로 채운 후 valve-1을 닫는다. 반응기 내부의 이산화탄소 분해반응에 의한 압력강하를 일정한 시간간격을 두고 측정하였다. 더 이상의 압력변화가 없다고 판단될 때 메탄의 합성을 위해 동일 상태에서 valve-1과 valve-2, valve-3을 열어 수소를 5분 동안 흘려서 반응기 내부의 미반응 CO₂를 제거한 후 반응기안의 온도를 650°C

로 높이고, valve-2를 닫은 상태에서 수소를 14.7psi의 압력으로 반응기 내부를 채운 후 valve-1을 닫는다. 5분 동안 반응시킨 후 valve-2를 열고, 다시 valve-2, valve-3을 닫은 후 발생가스를 기체 포집기에 포집한 다음 가스크로마토그래프를 이용하여 발생가스와 99.99%의 표준메탄의 머무름시간(retention time)을 비교하여 발생가스를 확인하였다. 이때 G.C의 분석 시 Capillary Column과 Frame Ionization Detector를 사용하였다.

III. 실험결과 및 고찰

1. 합성촉매의 결정구조

그림 2는 표 1과 같은 조성으로 합성한 C01, C02, C03 과 Z01, Z02, Z03 촉매의 X-선 회절결과이다. spinel type의 magnetite 주 peak의 실측치 $2\theta = 35.4^\circ, 62.5^\circ, 30.1^\circ, 57.0^\circ$ 가 CuO와 ZnO를 첨가한 magnetite의 주 peak의 2θ 값이 모두 잘 일치하고 있다. 즉 합성한 촉매가 spinel type의 magnetite임을 확인하였다. 또 $2\theta = 35.4^\circ$ 에서는 CuO peak와 ZnO peak가 spinel type의 magnetite의 주 peak와 중복되었음을 확인하였다. 이것은 Cu²⁺이온과 Zn²⁺이온이 spinel type의 Fe²⁺이온자리에 침입했다고 판단되고, 그러므로 합성한 CuO-Magnetite와 ZnO-Magnetite 촉매는 Cu²⁺와 Zn²⁺이온이 소량 존재하는 spinel type의 magnetite구조로 판단된다.

2. 합성촉매의 미세구조

그림 3은 표 1과 같은 조성으로 합성한 C01, C02, C03 과 Z01, Z02, Z03 촉매에 대한 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, Hitschi Co. S-2500C)으로 관찰한 미세구조이다. C01, C02, C03 촉매는 구상이며, C01 촉매는 C02 촉매보다 입자의 크기가 약간 크며, 이것은 입자와 입자 사이가 서로 중첩되어 있는 것으로 판단되고, 입자와 입자 사이의 공간이 잘 관찰되었다. C02 촉매는 C03 촉매보다 입자의 크기가 다소 크게 관찰되었다. 즉, 입자의 크기는 C01 > C02 >

C03 의 경향이 관찰되었다. 또한 Z01, Z02, Z03 를 첨가한 magnetite와 ZnO를 첨가한 magnetite 는 동일한 경향의 미세구조라고 판단된다.

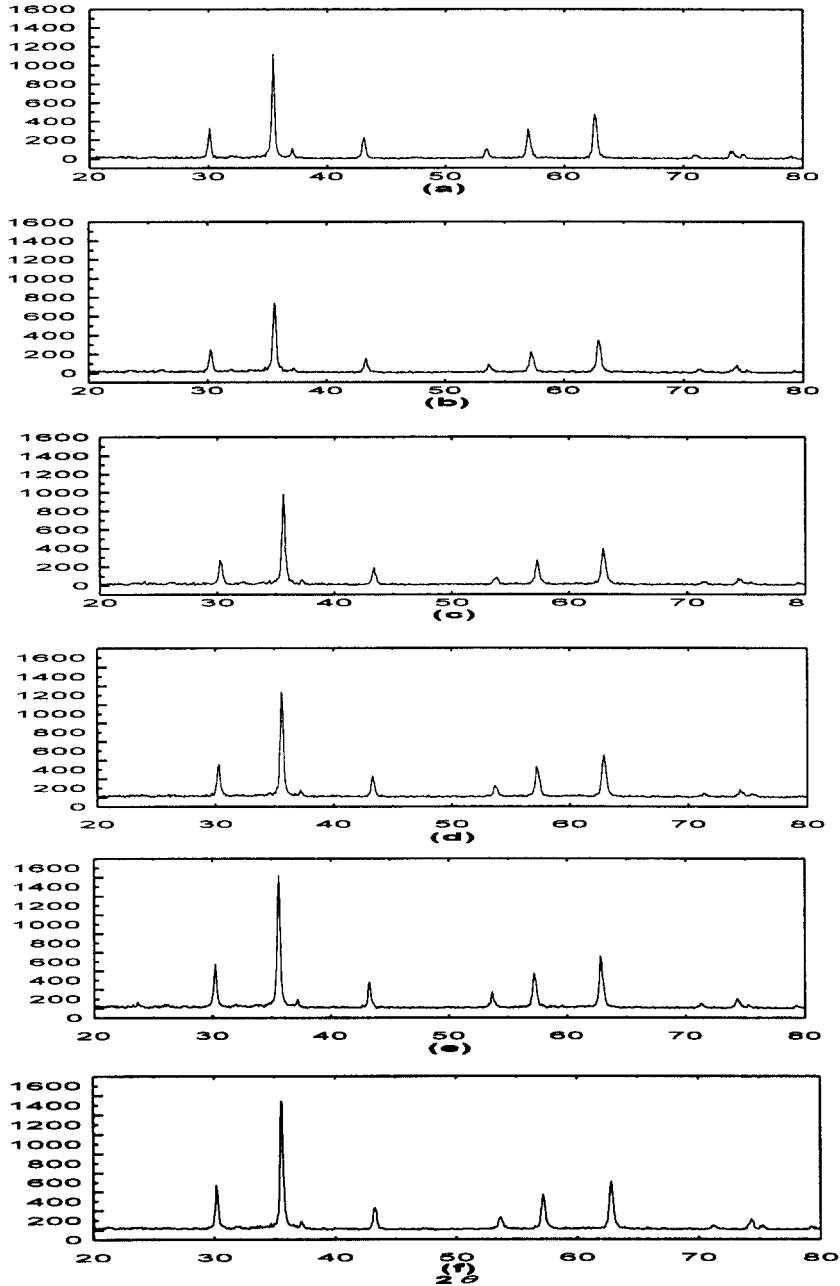


Fig. 2. The X-ray diffraction patterns of the magnetite prepared for various CuO mole% and ZnO-mole% (a) C01 (b) C02 (c) Z01 (d) Z02 (e) Z03

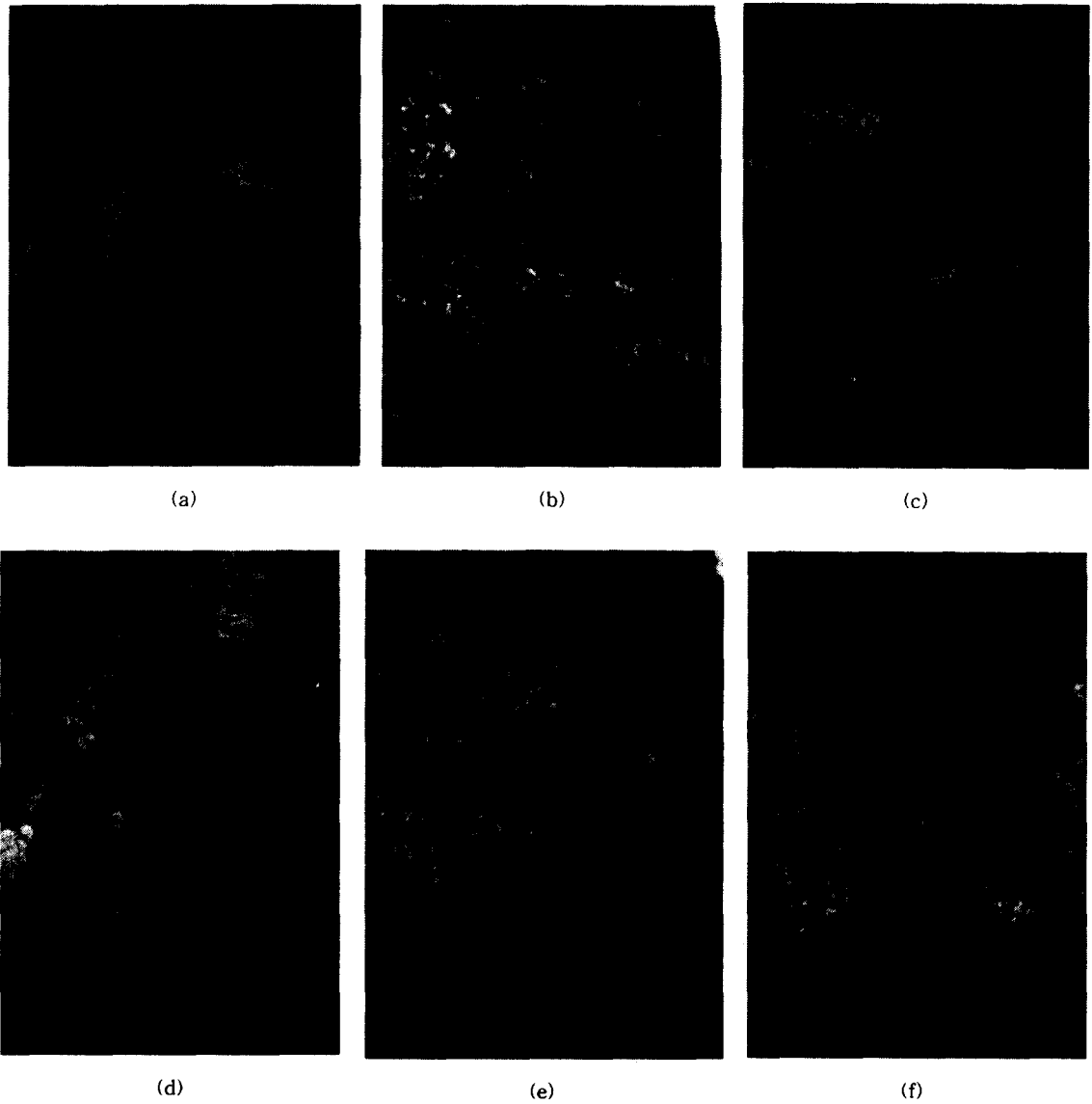


Fig. 3. SEM photograph of catalysts powder in various CuO mole% and ZnO mole%
(a) Z01 (b) Z02 (c) Z03 (d) C01 (e) C02 (f) C03

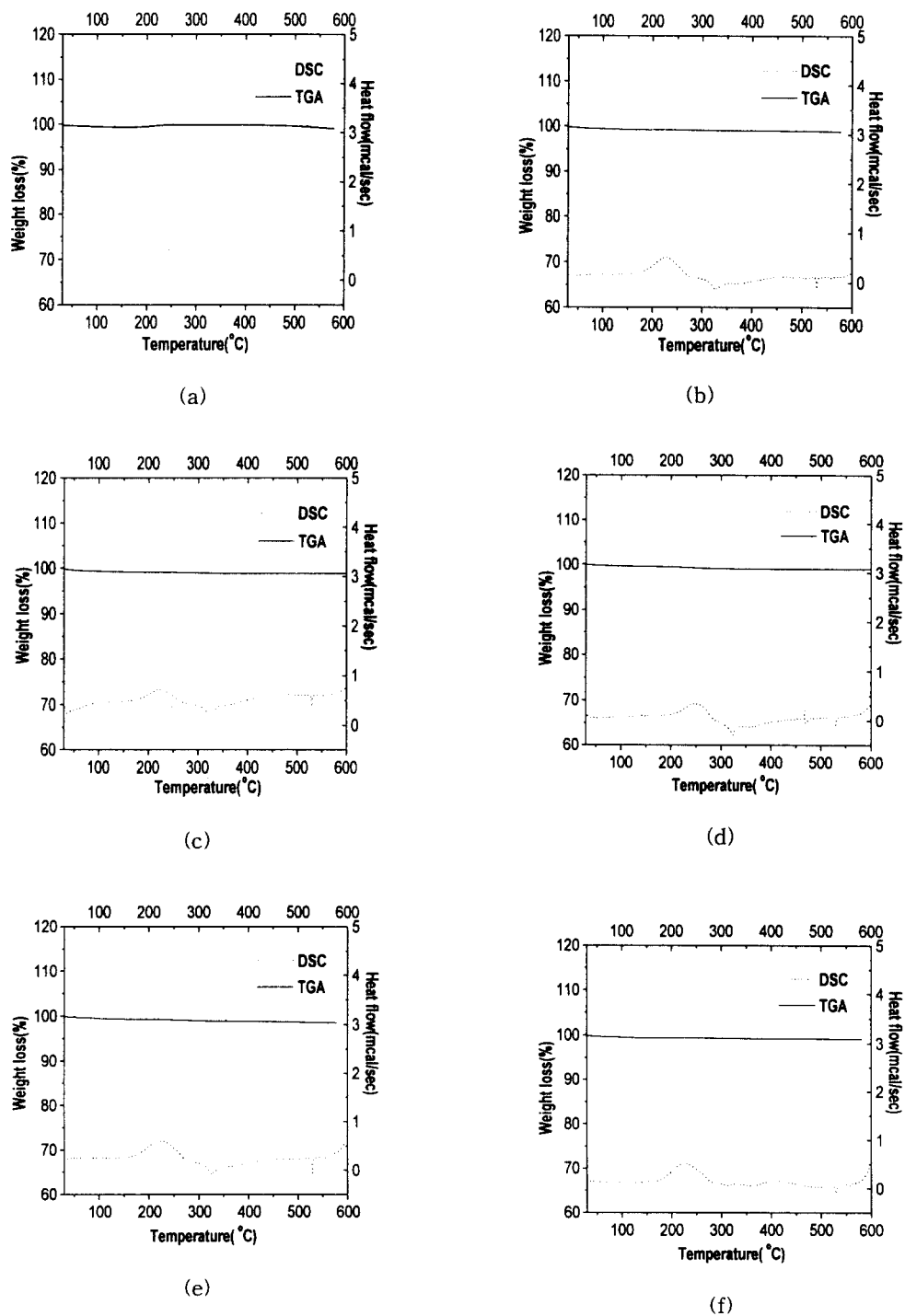


Fig. 4. The TGA & DSC curves of the catalysts (a) C01 (b) C02 (c) C03 (d) Z01 (e) Z02 (f) Z03

3. 합성촉매의 열화학적 성질

그림 4는 표 1 과 같은 조성으로 합성한 C01, C02, C03 과 Z01, Z02, Z03 촉매의 TGA와 DSC peak이다. 모든 촉매에서 동일한 경향을 보이는 것을 알 수 있었다. 100℃부근에 흡열 peak 가 없고, 중량변화가 없는 것으로 보아 충분히 건조된 촉매라고 판단된다. 150℃~270℃ 에서의 발열peak는 합성된 산화물이 부분적으로 산화가 이루어져 격자에너지가 변하고, 중량변화가 없는 것으로 보아 미산화된 Fe₂O₃가 산화되어 magnetite로 상전이가 되는 것으로 판단된다. 310℃~360℃에서의 흡열peak는 온도상승으로 인하여 산화물 격자사이에서 산소이온이 확산되기 때문에 spinel구조에서 내부결함구조의 재배열로 인한 엔탈피의 변화와 흡착산소의 탈착에 의한 엔탈피의 변화로 판단된다. 그러므로 산소결함 마그네타이트(Fe₃O_{4-δ})에서 δ 값의 증가효과를 더한다고 판단되어 이산화탄소 분해반응의 최적온도를 350℃로 정하였다.

4. 합성촉매의 비표면적

표 1과 같은 조성으로 합성한 C01, C02, C03 과 Z01, Z02, Z03 촉매의 비표면적을 측정 한 결과 큰 차이는 보이지 않았지만 비표면적이 C01 < C02 < C03 과 Z01 < Z02 < Z03의 경향을 보였으며, 표 2는 각 촉매의 비표면적 값이다. 이는 합성한 촉매의 미세구조의 관찰결과를 뒷받침 하고 있다.

5. 이산화탄소의 분해효율

합성한 마그네타이트(Fe₃O₄)는 산화하면 Fe_{3-δ}O₄로 환원하면 Fe₃O_{4-δ}로 표현할 수 있다. 마그네

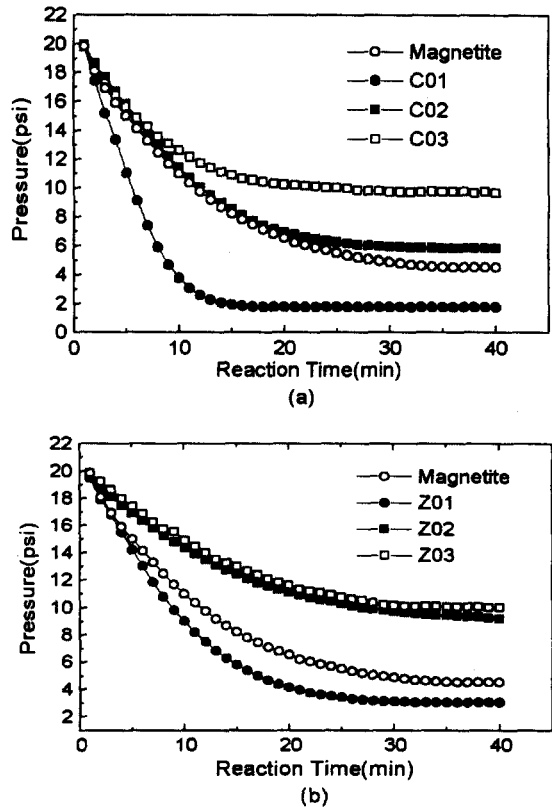


Fig. 5. The pressure change reactor with respect to time for the decomposition reaction of CO₂ at various CuO mole% and ZnO mole% (a) CuO-Magnetite (b) ZnO-Magnetite

타이트를 수소분위기에서 환원하면 산소가 결합된 형태인 산소결함 마그네타이트(Fe₃O_{4-δ})가 된다.

$Fe_3O_4 + \delta H_2 \rightarrow Fe_3O_{4-\delta} + \delta H_2O$
 이산화탄소가 산소결함 마그네타이트(Fe₃O_{4-δ})와 접촉하면 아래와 같이 분해된다.

Table. 2. Specific surface area of the catalysts.

단위: m²/g

catalyst	surface area	catalyst	surface area
C01	15.6109	Z01	17.1891
C02	22.3634	Z02	20.8156
C03	27.3501	Z03	27.3331

$Fe_3O_{4-\delta} + 1/2\delta CO_2 \rightarrow Fe_3O_4 + 1/2\delta C$
 이것은 불안정한 화합물인 산소결합 마그네타이트 ($Fe_3O_{4-\delta}$)의 빈(vacancy) 산소자리에 이산화탄소의 산소(O^{2-})가 들어가 안정한 상태의 spinel구조를 이루는 것으로 판단된다.

그림 5는 TGA & DSC의 실험결과 결정된 반응최적온도인 350°C에서 각 촉매의 이산화탄소 분해율을 반응기의 내부압력감소로 나타낸 것이다. 그림 5에서 보듯이 이산화탄소의 분해율은 C01 촉매의 경우 10분 동안 20psi에서 2psi까지, C02 촉매의 경우 20분 동안 20psi에서 6psi까지 압력감소를 나타냈다. C03 촉매는 반응시간과 분해율에 있어서 모두 좋지 않은 경향을 나타내었다. 그러나 C01 촉매의 경우 표준 magnetite 촉매의 경우와 비교해 볼 때 우수한 경향을 나타내고 있다. 한편 Z01 촉매의 경우 25분 동안 20psi에서 3psi까지 압력감소를 나타내었다. Z02 촉매와 Z03 촉매의 경우는 30분 동안에 20psi에서 10psi까지의 압력감소를 나타내어 반응시간과 분해율에 있어 거의 동일한 경향을 나타내었다. 표준 magnetite와 비교해 볼 때 Z01 촉매는 분해율과 반응시간에 있어 우수한 경향을 나타내었으며, Z02, Z03 촉매는 모두 좋지 않은 경향을 나타내고 있다. C01 촉매는 Z01 촉매와 비교해 볼 때 반응시간에서 약 2배정도 빠르고, 이산화탄소의 분해율도 매우 우수한 촉매로 판단된다. 이상의 결과에서 CuO와 ZnO의 첨가량이 소량으로서 최적치가 있을 것으로 판단된다.

6. 메탄의 검출

그림 6는 표 1과 같은 조성으로 합성한 촉매인 CuO-Magnetite와 ZuO-Magnetite의 이산화탄소 분해반응 후 수소(H_2)와 반응해서 생성된 가스와 순도 99.99%의 표준 메탄(CH_4)을 각각 가스 크로마토그래프로 측정된 결과이다. 생성된 가스와 표준 메탄(CH_4)의 머무름 시간이 동일하였기 때문에 생성된 가스가 메탄(CH_4)임을 확인하였다. 그리고, 메탄의 peak 이외에 다른 가스의 peak는 보이지 않는 것으로 보아 메탄(CH_4)만이 생성된다고 판단된다.

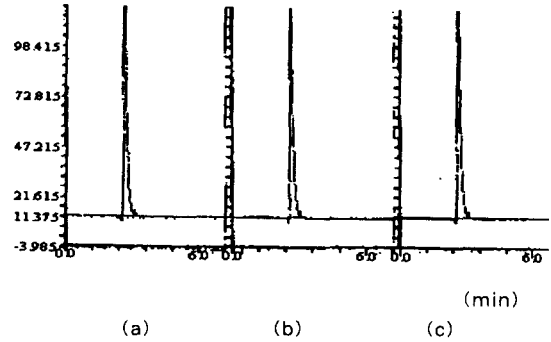


Fig. 6. The gas chromatographs of
 (a) standard methane (b) C01 (c) Z01

III. 결 론

1. 합성한 촉매 C01, C02, C03 과 Z01, Z02, Z03 는 spinel type의 magnetite의 결정구조와 동일했다.
2. 합성한 촉매 C01, C02, C03 과 Z01, Z02, Z03 은 모두 구상입자이며, 입자의 크기는 $C01 > C02 > C03$ 과 $Z01 > Z02 > Z03$ 의 경향을 나타내었고, 비표면적은 $C01 < C02 < C03$ 과 $Z01 < Z02 < Z03$ 의 경향을 보였다.
3. 첨가물의 양을 달리한 촉매 C01, C02, C03 과 Z01, Z02, Z03 는 모두 동일한 열화학적 성질을 나타내었고, 이산화탄소의 분해 최적온도는 350°C로 정하였다.
4. 합성한 촉매의 이산화탄소 분해율은 $C01 > C02 > C03$ 과 $Z01 > Z02 > Z03$ 의 경향을 보였다.
5. 이산화탄소의 분해반응 후 모든 촉매에서 수소와 반응해서 메탄(CH_4)만이 검출되었다.

※ 본 연구는 1997년도 홍익대학교 교내연구비에 의하여 수행되었음.

문 헌

1. 이규환, "지구온난화대책", 화학공업과 기술.

- vol. 13(4), (1995)
2. 박상연, 장종산, 이규환, "탄화수소 개질에 의한 이산화탄소 재활용", 화학공업과 기술, vol. 12(1), (1994)
 3. "오존층 보존관련 법령집", 한국정밀화학공업 진흥회, 5월 (1992)
 4. 이상영, 이재성, "이산화탄소의 화학적 재활용", 산업과학기술연구소, (1993)
 5. Takashi Yoshida, "Methanization of CO₂ with H₂-reduced magnetite" *Journal of materials science*, 28, 1220~1226 (1993)
 6. Yutaka TAMAURA and Ken'ichi NISHIZAWA, "CO₂ DECOMPOSITION INTO C AND CONVERSION INTO CH₄ USING THE H₂-REDUCED MAGNETITE", *Energy Convers. Mgmt* vol. 33, No. 5~8, pp. 573~577, (1992)
 7. M. Kiyama, "Condition for the Formation of Fe₃O₄ by the Air Oxidation of Fe(OH)₂ Suspension", *Jpn. Bull. Chem. Soc.* 47(7), 1616~1650, (1974)
 8. K. akanuma, "Carbon dioxide decomposition into carbon with the rhodium-bearing magnetite activated by H₂-reduction", *Journal of meterials science*, 28, 860~864 (1993)
 9. 吳在現, 洪榮造, 朴正勳, "Fe²⁺ 및 Fe³⁺ 水酸化合物을 이용한 마그네타이트의 합성" 력키금성 연구소, (1994)
 10. T. KATSURA, Y. TAMAURA and G. S. CHYO, *Jpn. Bull. Chem. Soc.* 52, 96, (1979)
 11. YUTAKA TAMAURA, "THE FORMATION OF V-BEARING FERRITE BY AERIAL OXIDATION OF AN AQUEOUS SUSPENSION" *J. inor. chem.* vol. 43, 671~675, (1980)
 12. 전학제 "촉매개론", 한림원 (1992)