

활성화 magnetite를 이용한 이산화탄소 분해와 메탄화에 관한 연구

The Decomposition of Carbon-dioxide and Methanation with Activated Magnetite

임 병 오¹⁾ · 김 승 호 · 박 영 구

¹⁾홍익대학교 화학공학과, 삼척대학교 환경공학과

(1998년 11월 6일 접수, 1999년 4월 16일 채택)

Byung-O Rim,¹⁾ Seung-Ho Kim and Young-Goo Park

¹⁾Department of Chemical Engineering, Hong-Ik University

Department of Environmental Engineering, Sam-Chok National University

(Received 6 November 1998; accepted 16 April 1999)

Abstract

Magnetite was synthesized with FeSO_4 and NaOH for the decomposition of carbon dioxide and for the study of the methane formation. The chemical equivalent ratio was changed from 0.5 to 1.50 for the magnetite synthesis.

The chemical equivalent ratio was fixed in 1.00, and Nickel chloride and Rhodium chloride equally added and synthesized with the ratio of 0.10~10.00 mole%. The crystal structure of the synthesized magnetite was measured XRD. Putting synthesized magnetite in the reactor and using hydrogen gas oxygen-deficient magnetite was made. Injecting carbone dioxide in the reactor, the decomposition reaction was experimented. The formation of methane was confirmed injecting hydrogen gas in the reactor after carbon dioxide was decomposed.

Key words : activated magnetite, carbon dioxide, oxygen-deficient, equivalent ratio, nickel chloride, rhodium chloride

1. 서 론

에너지 사용량의 급속한 증가와, 산업공정의 거대화에 따른 대기오염이 금세기 최대의 환경문제로 대두되고 있다. 기상이변과 해수면 상승 등 지구온난화 현상은 이산화탄소(CO_2), 프레온(CFC), 메탄(CH_4), 아산화질소(N_2O), 오존(O_3) 등의 온실효과(Greenhouse effect)기체가 지구 평균 기온을 상승시

키기 때문이다. 온실효과 기체의 약 55%가 이산화탄소이다. 대기 중에 배출된 이산화탄소의 약 50%는 대기 중에 축적되고 있으며, 화석연료 연소에 의한 이산화탄소 배출량은 현재 추세라면 2000년에는 268억톤, 2050년에는 약 477억톤으로 1998년보다 2배 이상 증가될 것으로 판단된다.

온실가스의 자율적 감축을 위한 국제협약인 “교토의정서”는 1997년 12월 일본 교토에서 2010년까지 온실가스를 1990년 기준의 5.2%까지 감축토록

의무화하였다. 교토의정서는 개도국의 의무사항은 아니지만 환경보호를 위한 국제적 추세에 동참한다는 의미에서 우리나라는 연내에 서명하기로 하였다. 현재 경제협력개발기구(OECD)의 29개 회원국 중 기후변화협약에 가입하지 않은 나라는 우리나라와 멕시코 뿐이다. 한국은 지속적 경제성장에 따라서 에너지 소비가 증가하고 있어 중장기 경제성장의 전망에 따라 온실가스의 제어 및 처리 기술이 시급한 실정이다. 지구온난화 문제가 무역과 연결될 것으로 예측된다. 이와 같이 이산화탄소 처리문제가 각나라의 주요한 현안으로 부각되면서 경제적 어려움 뿐만 아니라 무역에도 큰 영향을 미칠 것으로 판단된다.

이산화탄소를 대기 중에 방출하지 않고 고정화할 때는 CO₂의 집축 수소화 반응을 이용한 고정법(荒川裕則, 1989), 해중저장법(小宮山宏, 1992), 지중격리법(田崎義行, 1991), 광합성을 이용한 고정법(Martin, J.H. et al., 1990) 등이 있으며, 분리 회수할 때는 화학흡수법, 물리흡수법, 막분리법(地球環境, 세미나3) 등이 있다. 그러나 어느 것도 실용화되려면 많은 비용과 2차 공해물질 발생 등이 문제가 된다.

집축수소화법은 이산화탄소의 화학적 고정화 기술로서, 이산화탄소와 수소를 촉매로 이용하여 메탄, 메탄올, 에탄, 에탄올 등을 합성하는 기술이다.

본 연구에서는 이산화탄소 분해용 촉매 magnetite를 황산철(FeSO₄ · 7H₂O)과 수산화나트륨(NaOH)의 혼합당량비 변화에 따라 합성하였다. 또한 혼합당량비를 1.00으로 설정하고, 여기에 염화니켈(NiCl₂)과 염화로듐(RhCl₃)을 mole%로 첨가하여 촉매를 합성하였다. 각각 합성된 magnetite의 결정 구조를 분석하였다.

이산화탄소의 분해를 위하여 합성된 시료를 반응기에 넣고 수소가스를 통해 magnetite를 활성화시킨 후 여기에 이산화탄소를 주입하여 시간에 따른 압력감소로 이산화탄소 분해율을 조사하였다. 이산화탄소가 분해된 후 수소가스를 다시 주입하여 메탄 생성을 확인하였다.

2. 실험방법

2.1 magnetite의 합성과 NiCl₂ 및 RhCl₃가 첨가된 magnetite의 합성

Table 1. Conditions of magnetite synthesis.

Parameter	R	T	H
Sample serial			
R01	0.50	40°C	20hrs
R02	0.75		
R03	1.00		
R04	1.25		
R05	1.50		

R : equivalent ratio(R=2NaOH/FeSO₄)
T : reaction temperature H : reaction time

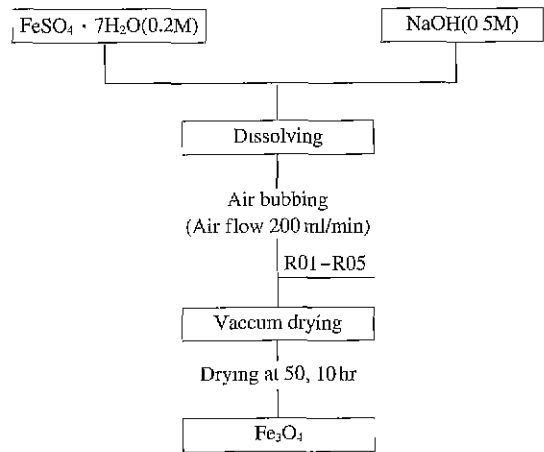
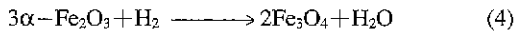
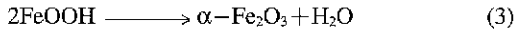
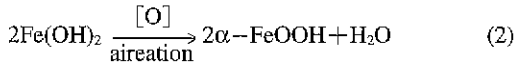
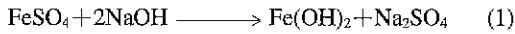


Fig. 1. Block flow diagram for preparation of magnetite.

황산철(FeSO₄ · 7H₂O, Kanto chemicals Co. 1급)과 수산화나트륨(NaOH, Junsei chemicals Co. 1급)으로 magnetite(Fe₃O₄)를 합성하였다.

본 연구에서는 반응온도와 반응시간은 각각 40°C와 20시간으로 고정하고 혼합당량비(2NaOH/FeSO₄)를 0.50, 0.75, 1.00, 1.25, 1.50으로 변화하여 Fe₃O₄를 합성하였다. 또한 FeSO₄와 NaOH로 magnetite를 합성할 때에 혼합 당량비를 1.00으로 고정하고, 여기에 NiCl₂와 RhCl₃를 각각 0.10, 0.50, 1.00, 5.00, 10.00 mole%로 첨가하여 합성하였다. magnetite의 합성 조건과 방법을 Table 1과 Fig. 1에 나타냈으며, NiCl₂ 및 RhCl₃가 첨가된 magnetite 합성은 각각 Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었다. magnetite 합성 반응식은 다음과 같다(高田利夫, 1969; 木山雅雄, 1964).



이 반응물을 산화시키기 위해서 air bubbling을 실시하여 magnetite를 합성했으며, SO_4^{2-} 이온을 제거하기 위해 증류수로 충분히 세척하였다.

합성된 magnetite는 진공 건조기에서 50°C로 10

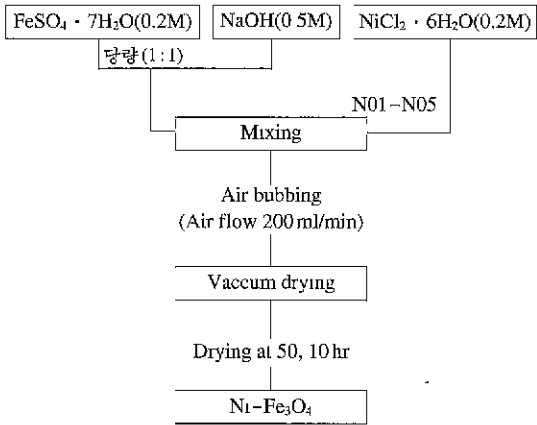


Fig. 2. Flow chart for preparation of Ni-magnetite powder.

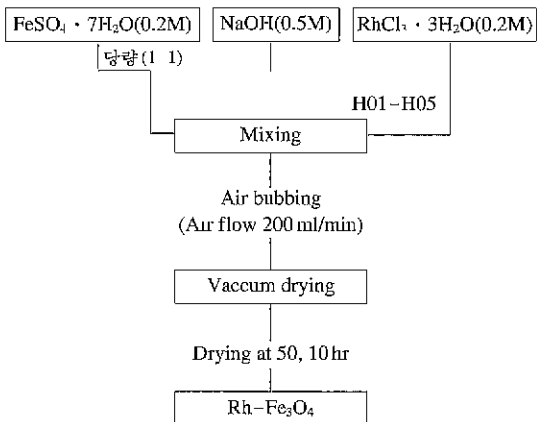


Fig. 3. Flow chart for preparation of Rh-magnetite powder.

시간 동안 건조시켰다. 각종 분석 실험을 위하여 마노박자 사발 (agate mortar)에서 300 mesh 정도로 미세 분쇄 후 건조기 속에 넣어 두고 실험시에만 꺼내어 사용하였다.

2.2 활성화 magnetite 제조와 이산화탄소의 분해

활성화 magnetite의 제조는 합성된 magnetite, NiCl_2 및 RhCl_3 첨가된 magnetite의 시료를 50°C로 10시간 동안 진공 건조시킨 시료를 Fig. 4의 자체 제작한 장치에 넣고 수소가스를 주입해서 산소결합 $\text{Fe}_3\text{O}_{4-\delta}$ 를 제조한 후 이산화탄소를 주입하여 반응기의 압력을 14.7 psi로 상승시킨 후 시간의 변화에 따른 압력감소로 이산화탄소 분해를 확인하였다.

2.3 메탄 (CH_4) 가스의 검출

반응기에서 산소결합 $\text{Fe}_3\text{O}_{4-\delta}$ 가 이산화탄소를 분해한 후 이 반응기의 온도를 650°C로 상승시켜 수소가스를 주입하여 메탄의 생성을 확인하였다. 이때 생성된 가스는 반응기와 출구 밸브 사이에 설치된 sampling bulb인 고무튜브에서 microsyringe로 채취하여 가스 크로마토 그래피로 측정하였다.

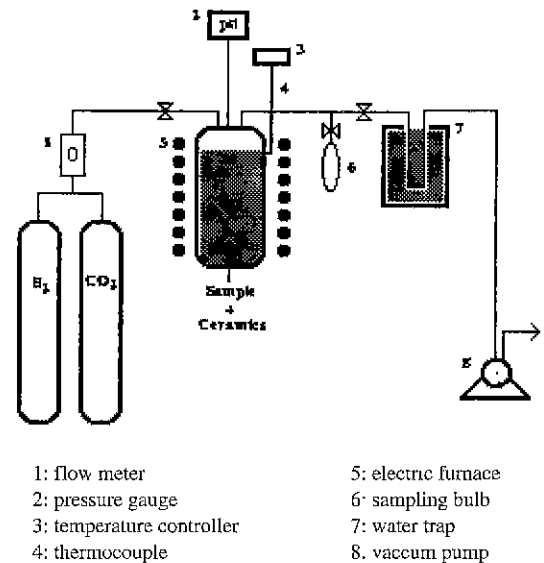


Fig. 4. Reaction apparatus used for the preparation of $\text{Fe}_3\text{O}_{4-\delta}$.

3. 결과 및 고찰

3.1 합성시료의 결정구조

Figs. 1-3에 의해 합성된 시료의 X선 회절도(X-ray diffraction pattern)를 Figs 5-7에 나타내었다.

Fig. 5는 Fig. 1에 의하여 합성된 R01부터 R05까지의 XRD 피-크를 측정된 결과이다. R01부터 R05

까지 XRD 피-크가 약간씩 다르게 나타났다. R01, R02의 경우 α -FeOOH, γ -FeOOH 및 Fe_2O_3 의 생성이 확인되었으며, R03과 R04에서는 피-크들의 대부분에서 magnetite가 관찰되었다. 또한 R05에서는 magnetite가 대부분이며 약간의 α -FeOOH도 관찰되었다.

Fig. 6은 $FeSO_4$ 와 NaOH의 혼합 당량비를 1.00으로 하고, $NiCl_2$ 를 0.10, 0.50, 1.00, 5.00, 10.00 mole%

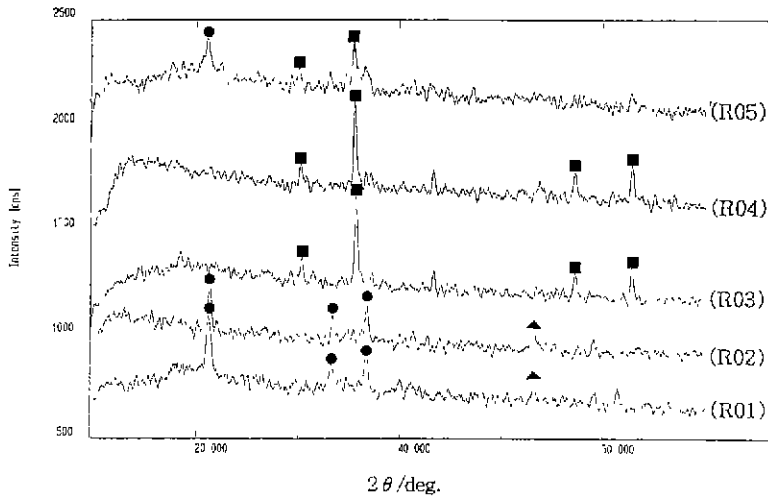


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of Fe_3O_4 synthesized in the different equivalent ratios of $2NaOH/FeSO_4$.

● α -FeOOH ▲ γ -FeOOH ■ Fe_2O_3

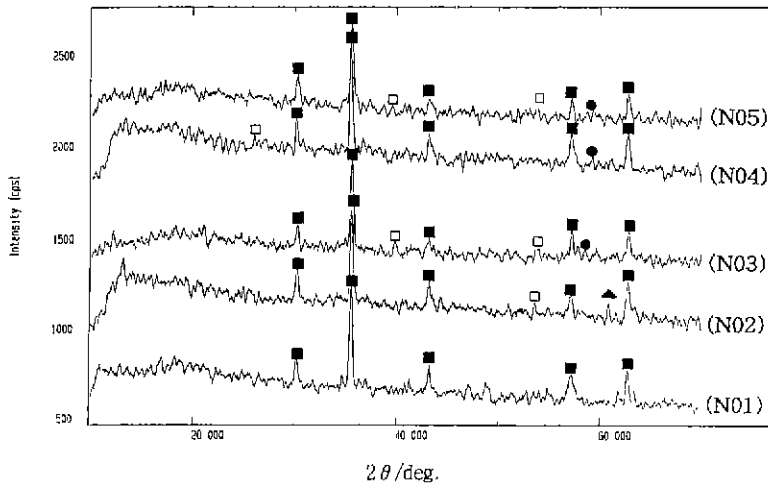


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of Fe_3O_4 synthesized with different addition of $NiCl_2$ mole percentage.

첨가하여 합성된 시료의 X-선 회절도이다.

N01~N05까지 XRD 피-크는 거의 동일한 경향을 보이고 있다. N01은 R03의 주 피-크와 거의 동일하고, N02는 magnetite의 피-크와 NiO, NiFe₂O₄가 발견되었다. N03, N04, N05에서는 magnetite의 피-크와 NiFe₂O₄, Fe₂O₃가 발견되었다.

이것으로부터 합성된 시료가 주로 magnetite이고 NiO, NiFe₂O₄, Fe₂O₃가 약간 존재하는 것으로 생각된다.

Fe₃O₄의 결정 구조는 산소 사면체 중심(A위치)에 Fe³⁺가 위치하고 산소 팔면체 중심(B위치)에 Fe²⁺와 Fe³⁺가 공존하는 형태로서 Fe³⁺(Fe²⁺, Fe³⁺)O₄와 같은 이온 분포를 갖고 있다(田部浩三 등, 1978; 清山啓朗, 1978; 清山惠己, 1973; E.J. Verway, 1941).

N02~N05까지에서 NiFe₂O₄는 magnetite 결정구조가 spinel 구조로서 NiCl₂가 첨가되면 Fe²⁺은 Ni²⁺에 의하여 치환되어 (Ni²⁺)(Fe₂³⁺)O₄²⁻의 고용체를 형성하는 것으로 생각된다. 그러나 N03~N05까지에서 Fe₂O₃가 생성된 이유는 산성의 NiCl₂가 첨가되어 순수한 magnetite 합성시의 혼합당량비 1.00보다 혼합 당량비 값이 더 작아졌기 때문에 생성된 물질이라고 생각된다.

Fig. 7은 FeSO₄와 NaOH의 혼합 당량비를 1.00으로 하고, 여기에 RhCl₃를 0.10, 0.50, 1.00, 5.00, 10.00 mole% 첨가하여 합성된 시료의 X-선 회절도이다.

H01~H05까지 XRD 피-크는 거의 동일한 경향을 보이고 있다. H01과 H02는 순수한 magnetite의 주 피-크와 거의 동일하다. 그러나 H03~H05까지의 피-크에서는 순수한 magnetite의 피-크와 Fe₂O₃가 발견되었다. H02~H05까지에서 Fe₂O₃는 magnetite의 spinel 구조에서 RhCl₃가 첨가되면 Rh³⁺는 원자가가 다르고, Rh³⁺의 이온반경이 Fe²⁺의 이온반경과 차이가 있기 때문에 Rh³⁺가 Fe²⁺에 치환되지 않고, 산성의 RhCl₃가 첨가되어 magnetite 합성시의 혼합당량비 1.00보다 혼합 당량비 값이 더 작아지게 만들기 때문에 Fe₂O₃가 생성된 것으로 생각된다.

3.2 활성화 magnetite 제조와 이산화탄소의 분해 특성

산소결합 Fe₃O₄₋₈인 활성화 magnetite는 합성된 R01~R05, NiCl₂가 첨가된 N01~N05, RhCl₃가 첨가된 H01~H05인 시료를 제조하였다. Fig. 4의 반응장치에서 합성된 시료를 넣고 질소가스를 흘려가면서 가열하여 200°C에서 수소가스로 교체하여 350°C까지 4시간 동안 흘려서 활성화 magnetite인 Fe₃O₄₋₈를 제조하였다.

화학양론적 magnetite에서 Fe²⁺이 Fe³⁺로 산화되면 양이온 결합의 Fe₃₋₈O₄로, 반대로 환원하면 Fe₃O₄₋₈로 된다. 이러한 특성을 이용하여 magnetite를 수소가스로 환원하면 다음과 같은 식으로 나타

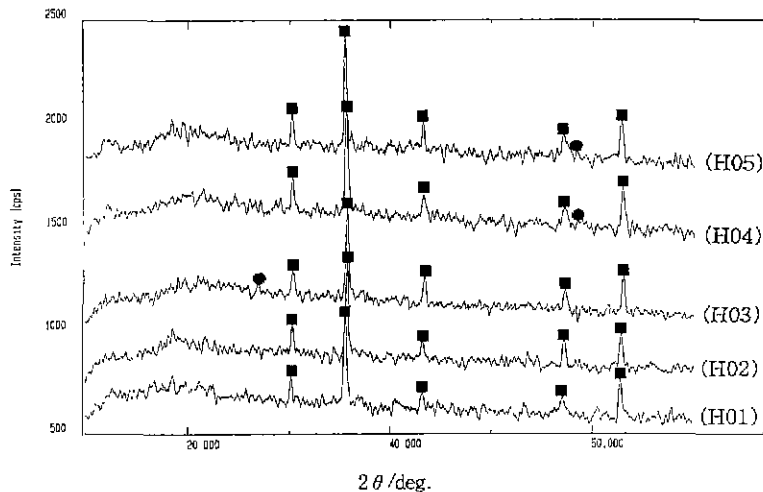
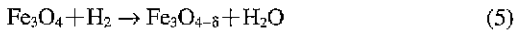


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of Fe₃O₄ synthesized with different addition of RhCl₃ mole percentage.

낼 수 있다.

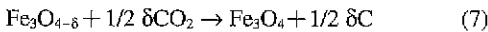


이 $\text{Fe}_3\text{O}_{4-\delta}$ 를 활성화 magnetite라고 하며, 여기에 이산화탄소를 투입하면 이산화탄소는 분해되어 다음과 같은 식이 된다.



산소결합 $\text{Fe}_3\text{O}_{4-\delta}$ 는 불안정한 화합물로서 이산화탄소가 분해되어 생성된 산소와 서서히 반응하여 산소(O^{2-})는 이 $\text{Fe}_3\text{O}_{4-\delta}$ 중의 빈(vacancy)산소 자리에 투입되어 안정한 상태의 스피넬구조가 된다(玉浦裕, 1993; 玉浦裕, 1990).

위 식(5)와 식(6)으로 부터 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.



이산화탄소가 분해되어 산소이온은 결합 산소를 채우고 탄소는 $\text{Fe}_3\text{O}_{4-\delta}$ 의 표면에 석출된다. 이 때에 수소를 넣어서 메탄의 생성을 확인한 것이다.

식(4)에 의하면 magnetite를 수소로 환원하면 수증기가 발생하는데 이것은 Fig. 4의 (7)인 water trap에 수증기가 응축되어 있는 것으로 확인할 수 있었다. 한편 시료와 함께 첨가된 내화물을 반응기에 넣

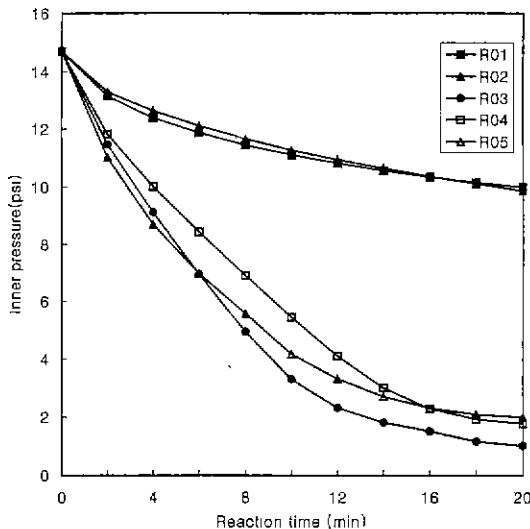


Fig. 8. The relation between the inner pressure and reaction time for samples R01~R05.

고, 수소를 주입하여 동일한 조건에서 이산화탄소를 주입하였다. 최초의 반응기 압력이 14.7 psi에서 부터 120분 동안 반응시켰으나 압력의 변화가 거의 없었다. 따라서 내화물만으로는 이산화탄소의 분해가 일어나지 않는 것으로 판단된다.

Fig. 8은 R01~R05 시료를 활성화 magnetite로 제조한 후 여기에 이산화탄소를 주입하여 최초 압력이 14.7 psi에서 시간(min.)에 따른 압력(psi) 변화를 나타낸 것이다. 반응시간은 20분 까지만 나타냈다. R01과 R02는 최초 14.7 psi에서 20분에 10.0 psi까지만 압력 변화가 나타났다. R03, R04, R05는 20분에 14.7 psi에서 1.0 psi, 1.8 psi, 2.0 psi까지 각각 압력 감소를 보였다. R01과 R02는 약간만 이산화탄소 분해 반응이 발생했다. 이것은 Fe_3O_4 의 결정구조가 아니기 때문으로 추정된다. 그러나 R03, R04, R05는 이산화탄소가 분해되었으며, R03인 시료가 가장 잘 분해되었다.

Fig. 9는 NiCl_2 가 첨가된 N01~N05와 R03인 시료의 이산화탄소 분해를 시간에 따른 압력변화로 나타낸 것이다.

N01은 최초 14.7 psi에서 12분 반응시간에 1.10 psi, N02는 10분의 반응시간에 1.20 psi까지 압력감소를 나타냈으며, N03, N04, N05는 20분에 1.0 psi,

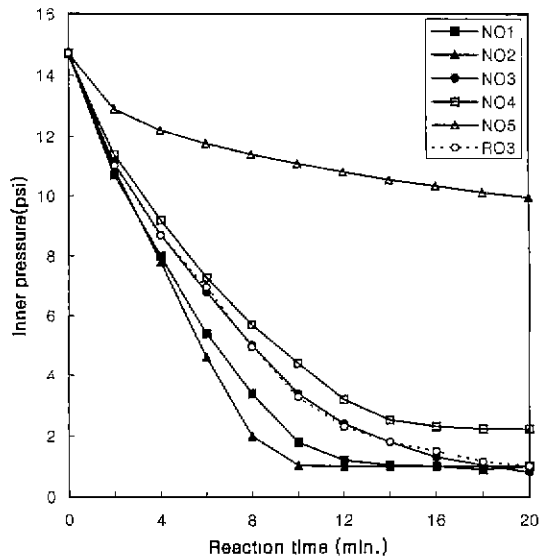


Fig. 9. The relation between the inner pressure and reaction time for samples N01~N05 vs. R03.

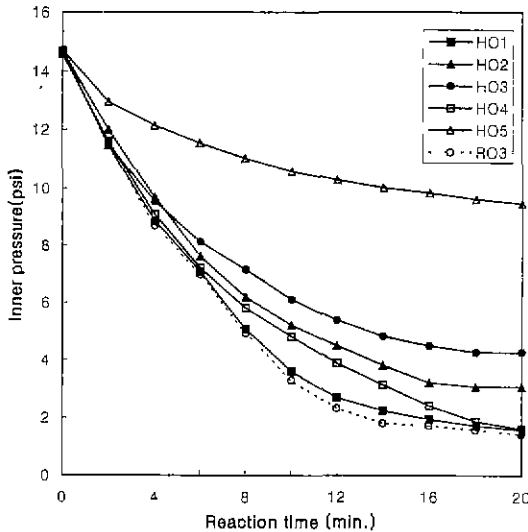


Fig. 10. The relation between the inner pressure and reaction time for samples H01~H05 vs. R03.

2.5 psi, 10.0 psi의 압력감소를 보였다.

NiCl₂가 첨가된 N01과 N02는 R03 보다 8분에서 10분 정도 이산화탄소 분해속도가 빨랐다. 이것은 NiCl₂가 첨가되어 생성된 NiO나 NiFe₂O₄ 때문으로 추정된다.

Fig. 10은 RhCl₃가 첨가된 H01~H05와 R03인 시료의 이산화탄소 분해를 시간에 따른 압력변화로 나타낸 것이다.

H01은 최초 14.7psi에서 20분 반응시간에 1.70 psi, H02는 1.80psi, H03은 3.40psi, H04는 4.50psi까지 감소하였으며, H05는 9.60psi의 압력감소를 보였다.

RhCl₃가 첨가된 H01과 R03는 분해속도가 비슷하고, H02~H05는 R03 보다 이산화탄소의 분해 속도가 늦고, H05인 경우는 NiCl₂가 첨가된 N05와 비슷하였다. 이것은 RhCl₃가 첨가되어 혼합당량비 1.00 이하가 되었기 때문으로 판단된다.

3.3 이산화탄소의 메탄화 반응

메탄화 반응은 R01~R05 시료를 이산화탄소를 넣어 분해 시킨 후 650°C까지 온도를 상승시키면서 수소가스를 주입하여 압력이 14.7 psi로 유지할 때 양쪽 밸브를 막아 60분 동안 메탄화 반응을 실

시 하였다. 반응시작 60분 후 생성된 가스를 Fig. 4의 장치에 부착된 Sampling bulb에서 microsyringe로 채취하여 가스 크로마토그래피로 측정하였다.

표준메탄의 체류시간이 1.070에서 피크가 발생했으며, R01~R05까지 시료는 1.047~1.070분에서 모두 메탄이 검출되었다. 또한 NiCl₂가 첨가된 N01~N05까지는 1.057~1.100분에서 메탄의 피크가 모두 발생하였으며 RhCl₃가 첨가된 H01~H05 시료는 1.060~1.100분에서 메탄 피크가 모두 발생하였다. 따라서 혼합당량비로 합성된 magnetite, NiCl₂ 및 RhCl₃가 mole%로 첨가된 magnetite 모든 시료에서 메탄이 발생하였다.

4. 결론

이산화탄소의 분해와 메탄생성을 위하여 황산철과 수산화나트륨으로 magnetite를 합성하였다. 또한 화학적 당량비를 1.00으로 고정하고 여기에 니켈과 로튬을 첨가하여 합성하였다. 합성된 시료를 반응기에서 활성화시킨 후 이산화탄소를 주입하여 시간에 따른 압력변화로 이산화탄소 분해율을 조사하였다. 이산화탄소 분해 후 반응기에 수소가스를 주입하여 메탄생성을 확인하였다. 시멘트 제조업과 같은 고에너지 산업에서 폐열을 이용하고, 물로 수소가스를 발생시켜 산업공정에서 발생하는 이산화탄소를 분해하여 메탄으로 전환하므로써 온실가스 발생을 억제하고 재활용할 수 있는 자료로 사용코져 다음과 같은 연구결과를 얻었다.

1. 혼합 당량비가 0.50, 0.75인 시료는 대부분 α-FeOOH와 α-Fe₂O₃이며, 혼합 당량비가 1.00~1.50인 시료는 구상의 magnetite가 대부분이었다.
2. NiCl₂를 mole% 농도로 첨가하여 합성한 magnetite는 대부분 Fe₃O₄이며, 0.50 mole% 첨가된 시료는 NiO와 NiFe₂O₄가 약간 발생되었고, 1.00~10.00 mole%가 첨가된 시료는 NiFe₂O₄와 Fe₂O₃가 발견되었다.
3. RhCl₃를 mole% 농도로 첨가하여 합성한 magnetite도 0.10, 0.50 mole% 첨가된 시료는 대부분 Fe₃O₄이며, 1.00~10.00 mole% 첨가된 시료는 대부분 Fe₃O₄이고 Fe₂O₃도 발견되었다.
4. 혼합 당량비 0.50, 0.75인 시료는 이산화탄소의 분해 반응이 약간만 일어났으며, 1.00, 1.25, 1.50인

시료는 이산화탄소의 분해 반응이 잘 일어났으며, 혼합당량비 1.00인 시료의 분해속도가 가장 빠르게 나타났다.

5. NiCl₂를 0.10과 0.50 mole% 첨가된 magnetite는 혼합당량비 1.00인 순수한 magnetite 시료보다 이산화탄소의 분해속도가 더 빨랐다.

6. RhCl₃ 0.10 mole% 첨가된 magnetite는 혼합당량비 1.00인 magnetite와 거의 비슷한 분해속도이고, 0.50~5.00 mole% 첨가된 시료는 분해 속도가 늦었다.

7. 이산화탄소를 분해 후 수소가스를 주입한 R01~R05, N01~N05, H01~H05 시료에서 체류시간과 면적이 약간 차이는 있으나 모두 메탄이 생성되었다.

감사의 글

본 연구는 (주) 동양시멘트 삼척공장의 지원으로 수행하였습니다. 연구비 지원에 감사를 포함합니다.

참 고 문 헌

荒川裕則 (1989) “觸媒”. 31, 559.
 小官山宏 (1992) 進藤勇治 “化學工學”, 56, 541.
 田崎義行 (1991) “關東天然瓦斯開發(株)の檢討結果”.
 Martin J.H., *et al.* (1990) “NATURE”, 345, 56.
 地球環境, 세미나 3 “地球を包む大氣” 進藤勇治
 高田利夫 (1969) 電氣化學. 37, 238.
 木山雅雄 (1964) 粉體 및 粉末冶金, 22(3), 1.
 “金屬酸化物と複合酸化物”, 講談社 pp. 247.
 エレクトロクセラミクス 5月號, 11
 清山啓朗 (1978) “金屬酸化物とその觸媒作用”, 講談社.
 pp 140
 E.J. Verway (1941) “Electronic conductivity and transition point of magnetite (Fe₃O₄)”, *Physica* 8, pp. 979.
 玉浦裕 (1990) 新物質 酸素缺陷 Fe₃O₄ 機能材料 pp. 44-49.
 玉浦裕 (1993) “廢熱利用型 炭素循環 System” *Ceram.* 28 No. 4 pp.365