

## 스피넬상 마그네타이트를 이용한 CO<sub>2</sub> 분해의 최적조건

류대선<sup>†</sup> · 홍필선\* · 이풍현\*\* · 김순태\*\*\*

홍익대학교 공과대학 화학공학과

\*한밭대학교 화학공학과

\*\*홍익대학교 과학기술대학 세라믹공학과

\*\*\*홍익대학교 과학기술대학 화학시스템공학과

(2001년 5월 15일 접수; 2001년 10월 8일 승인)

## The Optimum of CO<sub>2</sub> Decomposition using Spinel Phase Magnetite

Dae-Sun Ryu<sup>†</sup>, Phil-Sun Hong\*, Poong-Hun Lee\*\* and Soon-Tae Kim\*\*\*

Department of Chemical Engineering, Hong-Ik University, Seoul 121-791, Korea

\*Department of Chemical Engineering, Han bat National University, Chungnam 305-719, Korea

\*\*Department of Ceramic Engineering, Hong-Ik University, Chungnam 339-701, Korea

\*\*\*Department of Chemical System Engineering, Hong-Ik University, Chungnam 339-701, Korea

(Received May 15, 2001; Accepted October 8, 2001)

### 초 록

이산화탄소(CO<sub>2</sub>)분해를 위해 0.2 M-FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O와 0.5 M-NaOH를 사용하여 공기산화법으로 magnetite를 합성하였다. 합성한 magnetite를 2시간 동안 수소(H<sub>2</sub>)로 환원하여 325, 350, 375, 400, 425°C에서 이산화탄소의 분해반응을 실시하였다. 실험결과 350°C에서 이산화탄소의 분해율이 88%로 가장 우수한 것으로 나타났으며, magnetite를 이용한 이산화탄소의 분해에 대한 활성화에너지는 30.96 kJ/mol이었다. 이산화탄소의 분해 후 촉매 표면의 탄소와 수소가 반응하여 메탄을 생성하였다.

### ABSTRACT

Magnetite was synthesized using 0.2 M-FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O and 0.5 M-NaOH by air oxidation method for carbon dioxide decomposition to carbon. The carbon dioxide decomposition was successfully carried out after reduction of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> for 2 hrs using hydrogen gas. The carbon dioxide decomposition at 325, 350, 375, 400, 425°C, 88% was the highest at 350°C and the activation energy of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in carbon dioxide decomposition was 30.96 kJ/mol. After CO<sub>2</sub> decomposition, the carbon of surface of catalyst reacted with hydrogen produced methane.

**Key words :** Magnetite, Spinel, Hydrogen reduction, Carbon dioxide, Methane

### 1. 서 론

이산화탄소(CO<sub>2</sub>)는 지구온실기체로서 지구온난화에 미치는 영향이 55% 이상을 차지하고 있다. 산업혁명 이후 많은 화석연료의 사용으로 대기중의 이산화탄소 농도는 크게 증대되어 지구의 기후변화는 물론 생태계에까지 큰 영향을 미치고, 인류에 막대한 피해를 줄 것으로 예측되고 있다. 더욱이 지구과학자들에 의하면 평균기온이 5°C 이상 증가하면 지구의 대변혁이 예상된다고 주장하고있는 가운데 대기중의 이산화탄소의 농도가 현재의 2배로 증가되면 평균기온이 1.5~4.5°C 정도 증가할 것으로 예측되고 있으므로 지구온실기체 중에서 상대적인 기여도가 높은 이산화탄소의 규제가

필요한 실정이다.<sup>1)</sup>

1980년대 후반부터 전세계적으로 본격화되기 시작한 이산화탄소의 감소를 위한 연구는 크게 4가지 각도에서 시도되어 왔다. 즉 에너지 절약 및 화석연료 이외의 대체에너지원 활용에 의한 이산화탄소 배출량의 감소, 다량 배출되는 공정원에서의 이산화탄소 분리 및 회수, 이산화탄소의 촉매 화학적 고정화에 의한 유용한 화학물질로의 전환, 미생물에 의한 이산화탄소의 생물학적 고정화의 연구 등이 제시되고 있다. 그러나 에너지 절약이나 에너지원의 전환 등의 소극적인 방법으로는 대기중 이산화탄소의 증가를 방지할 수 없으며 적어도 이산화탄소를 고정화하고 재활용하는 기술이 확립되어야만 현재의 이산화탄소의 농도를 유지할 수 있다고 본다. 촉매 화학적 고정화방법은 다량의 이산화탄소를 유용한 화학물질로 전환시킬 수 있기 때문에

<sup>†</sup>Corresponding author : ycm@kist.re.kr

가장 효과적인 방법으로 지적되고 있어 많은 연구가 진행 중에 있다.<sup>2)</sup>

본 연구에서는 이산화탄소를 분해하기 위해 황산제1철과 수산화나트륨을 당량비를 1로 하여 혼합한 수용액을 사용하여 50°C에서 20시간 동안 공기산화법으로 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(magnetite)를 합성하였고, 반응기에서 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>를 충전시킨 후 수소환원 온도를 325~425°C로 달리하여 2시간 동안 수소(H<sub>2</sub>)를 흘려 환원시킨 후 이산화탄소를 충전하여 분해시켰다.

합성촉매(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), 수소로 환원한 촉매(Fe<sub>3</sub>O<sub>4.δ</sub>), 이산화탄소 분해 후의 촉매에 대하여 XRD 분석, SEM 관찰, TG-DTA 분석, 비표면적 측정을 하였다. CO<sub>2</sub> 분해반응 온도에 따른 이산화탄소의 분해율과 수소환원정도(δ, in Fe<sub>3</sub>O<sub>4.δ</sub>)의 관계, 이산화탄소 분해 반응에 대한 활성화에너지(E<sub>a</sub>)에 대해 조사하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. Magnetite의 합성 및 수소(H<sub>2</sub>)에 의한 환원

Magnetite의 최적합성조건은 전보<sup>3,4)</sup>와 같은 방법으로 합성하였다. Fig. 1은 magnetite 합성을 위한 장치를 나타낸 그림이다. Fig. 2는 수소에 의한 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 환원과 환원으로 생성된 Fe<sub>3</sub>O<sub>4.δ</sub>로 CO<sub>2</sub> 분해 및 메탄화반응을 위한 반응장치를 나타낸 그림이다. 이산화탄소의 분해를 위한 전처리 과정으로서 수소에 의한 합성촉매의 환원단계는 먼저 합성한 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 2.5 g을 Fig. 2에 나타낸 반응기에 충

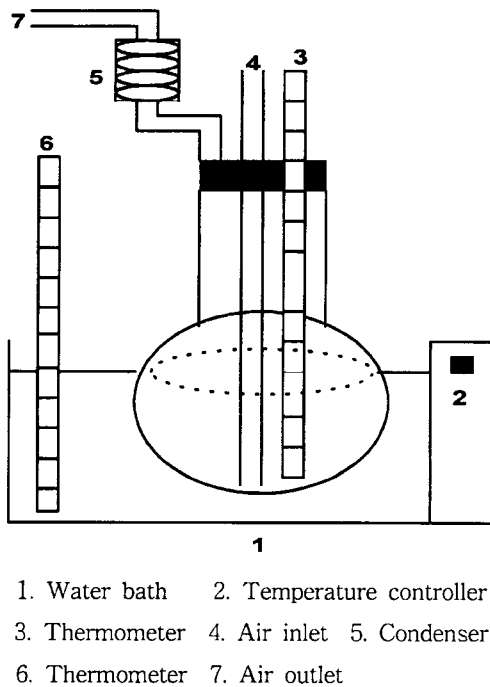


Fig. 1. The schematic diagram of apparatus for the synthesis of the magnetite.

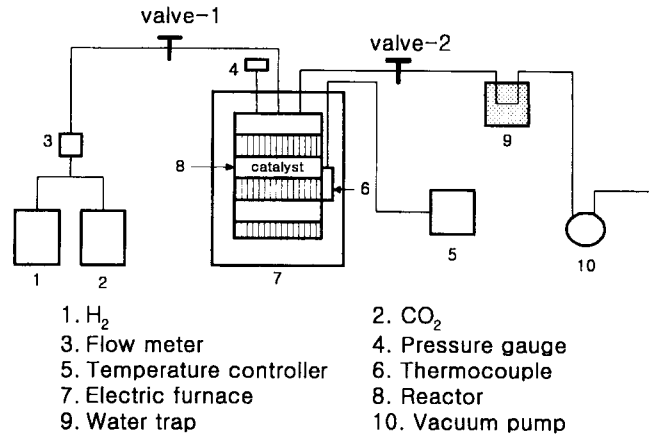


Fig. 2. The apparatus for the hydrogen reduction of catalyst and the decomposition of carbon dioxide.

진한 후 325, 350, 375, 400, 425°C에서 2시간 동안 100 ml/min의 유속으로 수소(H<sub>2</sub>, 99.999%)를 흘려 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>를 환원시켰다.<sup>5,6)</sup>

### 2.2. 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)의 분해와 메탄의 정성

이산화탄소의 분해율을 조사하기 위해 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>를 수소로 환원한 후 Fig. 2의 밸브-1(inlet)과 밸브-2(outlet)를 열어 진공펌프로 반응기 내의 압력을 1~2 psi로 해주어 수소로 환원 시 반응기 내에 남아있는 미반응 수소를 제거하였다. 밸브-2(outlet)를 닫고 99.99%의 이산화탄소 가스를 20 psi로 하여 밸브-1(inlet)을 닫고 수소환원온도와 동일한 325, 350, 375, 400, 425°C에서 이산화탄소의 분해반응을 실시하였다. 수소로 환원된 촉매에 이산화탄소가 흡착되어 발생하는 반응기 내부의 압력강하가 없다고 판단될 때까지 압력강하 정도를 1분 단위로 측정하였다.<sup>7-9)</sup>

이산화탄소의 분해반응 후 650°C로 반응기의 온도를 상승시키고 반응기에 수소 가스를 15 psi 정도 공급하여 1시간 동안 반응시킨 후 발생한 가스를 시료 채취구를 통해 microsyringe로 취해서 가스크로마토그래피(G.C)로 분석하여 메탄(CH<sub>4</sub>)의 생성 여부를 확인하였다.

### 2.3. 분석기기

합성한 촉매, 수소로 환원한 촉매, 이산화탄소 분해 후의 촉매의 결정구조의 분석, 미세구조의 관찰, 열화학적 성질과 수소환원정도(δ), 비표면적 측정을 위해 각각 X-선 분말회절 분석(Monochromator Cu Kα radiation, 40 KV, 30 mA, 2θ: 20°~80°, MAC Science), 주사전자현미경 관찰(Scanning Electron Microscope, Hitachi Co, S-2500C), TG-DTA 분석(TG-DTA 2000, Rheometric Scientific Ltd), BET 법(Micromeritics Co, ASAP-2000)으로 비표면적을 측정하였다. 메탄의 생성여부는 가스크로마토그래피(Gas Chromatography, Donam system Inc)로 분석하였다.

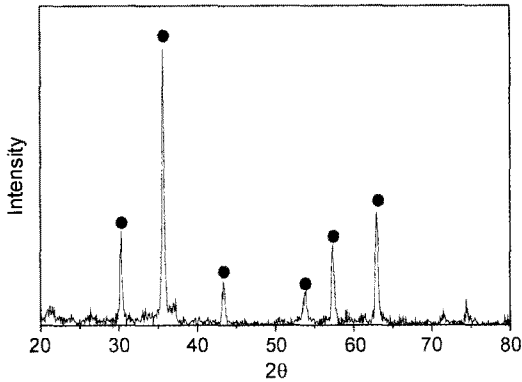


Fig. 3. X-ray powder diffraction patterns of the magnetite.

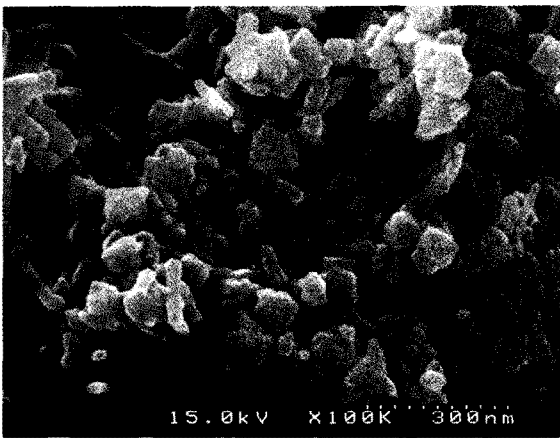


Fig. 4. SEM photographs of the magnetite.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1. Magnetite의 합성

Fig. 3은 합성한 시료의 X-선 분말회절도이다. 그림에서 보는것과 같이 실측치 30.1°, 35.4°, 57.0°, 62.5°와 JCPDS cards의 spinel 상 magnetite(#11-0629)를 비교한 결과 서로 일치하였다. 합성한 시료는 X-선 분말회절 분석에서 확인할 수 있듯이 스피넬구조를 갖는 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>이다. Fig. 4는 합성한 시료의 미세구조를 나타낸 그림이다. 그림에서 알 수 있듯이 공기산화법으로 합성한 촉매는 입자들이 침상과 다면체가 섞여있는 형태로 존재하였으며, 침상은 장축과 단축의 비가 약 6:1 정도이고 장축의 평균 길이는 180 nm 정도이며, 다면체는 약 60~120 nm의 크기를 갖고 있었다. Fig. 5는 합성한 시료를 진공건조기에서 100°C에서 24시간 동안 건조한 후 TG-DTA 분석결과를 보여주는 그림이다. 그림에서 보듯이 합성한 시료는 상온에서 600°C까지 무게변화가 없었으며 260°C 부근에서 발열 peak가 약하게 나타났다. 260°C 부근에서 발열 peak가 약하게 나타난 것은 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>에서 γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 상전이가 이루어진 것으로 판단된다. BET법에 의해 합성시료의 평균 비표면적을 측정된 결과는 57.89 m<sup>2</sup>/g였다.

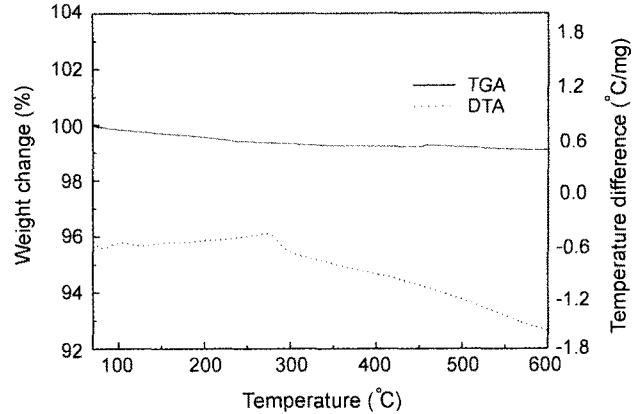


Fig. 5. TG-DTA curves of the magnetite.

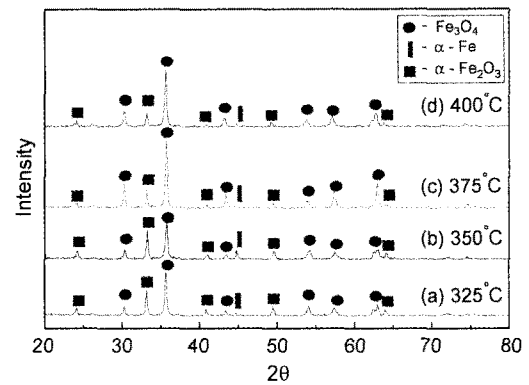


Fig. 6. X-ray powder diffraction patterns of the reduced catalyst at (a) 325°C, (b) 350°C, (c) 375°C and (d) 400°C.

#### 3.2. 수소(H<sub>2</sub>)에 의한 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 환원

Fig. 6은 합성시료를 2시간 동안 각각 수소로 환원한 시료의 X-선 분말회절도이다. 그림에서 볼 수 있듯이 각각의 온도에서 수소로 환원한 시료의 X-선 분말회절도는 전체적으로 24.1°, 30.1°, 33.2°, 35.4°, 40.9°, 44.7°, 49.5°, 57.0°, 62.4°, 62.5°, 64.0°에 peak가 나타났고, 분석 결과 30.1°, 35.4°, 57.0°, 62.5°의 peak는 magnetite(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)의 JCPDS cards(#11-0629)와 일치하였으며, 24.1°, 33.2°, 40.9°, 49.5°, 62.4°, 64.0°의 peak는 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 JCPDS cards(#39-0664)와 일치하였으며, 44.7°의 peak는 α-Fe의 JCPDS cards(#06-0696)와 일치하였다. 따라서 수소로 환원한 시료에는 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(magnetite), α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(hematite), α-Fe(α-iron)의 혼합물로 존재한다고 판단된다. 이는 spinel phase magnetite(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)를 수소로 환원하면 FeO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 구조에서 Fe<sup>2+</sup> 이온과 결합한 산소가 떨어지면서 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 α-Fe로 전이가 일어나고 산소결함(V<sub>O</sub>) 자리를 생성한다고 판단되며, 수소로 환원한 magnetite를 Fe<sub>3</sub>O<sub>4.8</sub>라고 표시하였다. Fig. 7은 325, 350, 425°C에서 2시간 동안 수소로 환원한 시료(Fe<sub>3</sub>O<sub>4.8</sub>)의 미세구조를 보여주는 그림이다. 그림에서 알 수 있듯이 수소로 환원한 시료는 합성시료와 같이 침상과 다면체로 존재

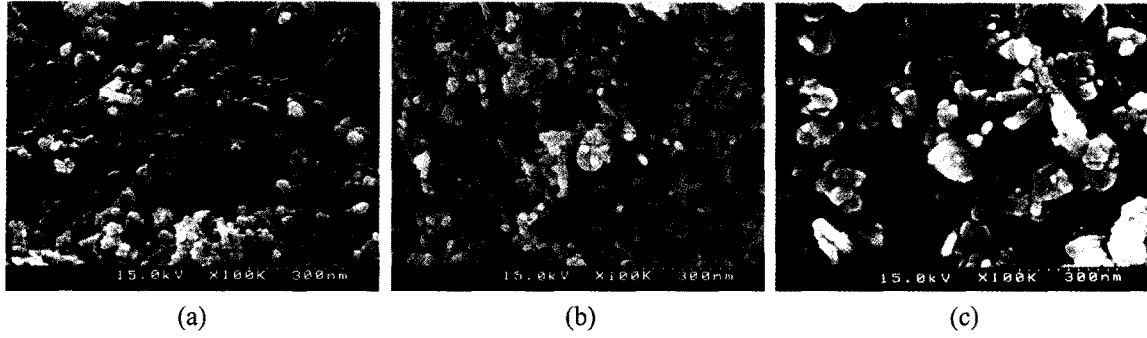


Fig. 7. SEM photographs of the reduced catalyst at (a) 325°C, (b) 350°C and (c) 425°C.

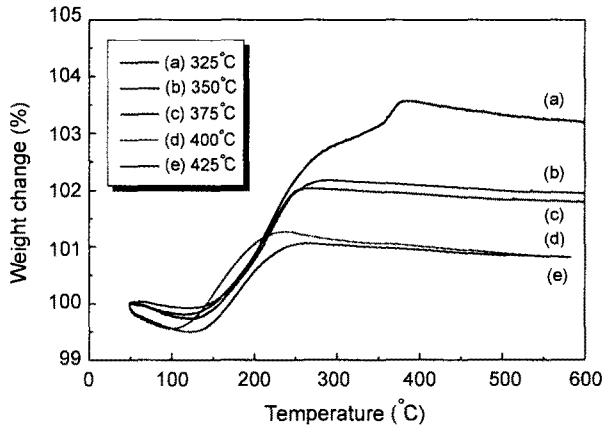


Fig. 8. TGA curves of the reduced catalyst at (a) 325°C, (b) 350°C, (c) 375°C, (d) 400°C and (e) 425°C.

하였으며, 입자가 응집된 덩어리들이 분리되면서 합성시료보다 크기가 작아졌다. 침상은 장축과 단축의 비가 약 4 : 1 ~ 7 : 1 정도이고 장축의 평균 길이는 100~150 nm 정도이며, 다면체는 30~70 nm의 크기를 갖고 있었으며 합성한 시료보다 작아졌다. 325°C에서 350°C로 온도가 상승할 때 응집 덩어리의 크기가 작아졌고, 조밀하게 존재하였다. 425°C에서는 응집 덩어리들이 서로 뭉치는 경향을 나타냈으며 입자 사이의 간극이 넓어지는 것을 확인할 수 있었다. 이는 수소로 환원하는 동안 합성한 시료의 응집 덩어리들이 분리되어 크기가 작아지는 것으로 판단되어지며, 425°C의 온도에서는 열에 의한 응집 덩어리들의 뭉침현상으로 인하여 입자들의 간극이 넓어지는 것으로 사료된다.

Fig. 8은 수소로 2시간 동안 환원한 시료를 10 mg 정도 취해 열중량 분석한 결과를 나타낸 그림이다. 그림에서 보듯이 상온에서 120°C까지 0.088~0.538%의 무게감소가 있었고, 120°C에서 350°C까지 1.567~3.846%의 무게증가가 있었으며 그 이상의 온도에서는 더 이상의 무게변화가 없었다. 상온에서 120°C에서의 무게감소는 탈습반응에 의한 것으로 판단되며, 120°C에서 350°C까지의 무게증가는 수소로 환원한 시료와 주위의 산소가 반응에 의한 것으로 판단되어진다. 각각의 온도에서 수소로 환원한 시료( $Fe_3O_{4-\delta}$ )의 무게

Table 1. The Relationship between Degree of Hydrogen Reduction ( $\delta$ ) and Temperature of Hydrogen Reduction

Temperature(°C)	325	350	375	400	425
Degree of hydrogen reduction( $\delta$ )	0.342	0.556	0.333	0.254	0.227

Table 2. The Relationship between Specific Surface Area and Temperature of Hydrogen Reduction  
unit :  $m^2/g$ , ( $Fe_3O_4 = 57.89 m^2/g$ )

Temperature (°C)	325	350	375	400	425
Specific surface area ( $m^2/g$ )	82.58	83.21	78.83	73.01	66.26

증가는 350°C에서 수소로 환원한 시료가 3.846%로 최대를 나타내었으며 그 이상의 온도에서는 온도가 증가할수록 무게증가가 감소하는 현상을 보였다. 이는 350°C가  $CO_2$  분해 반응을 위한 수소환원 최적온도이기 때문에 다른 온도에서 환원한 시료보다 무게증가가 큰 것으로 판단되어진다. Table 1에 수소환원온도에 따른 수소환원 정도( $\delta$ )를 나타내었다.

Table 2에 합성한 시료를 325, 350, 375, 400, 425°C에서 2시간 동안 수소로 환원한 시료의 비표면적을 나타내었다. 표에서 보는 바와 같이 수소로 환원한 시료는 합성시료보다 비표면적이 66.26~83.21  $m^2/g$  정도로 커졌다. 325°C에서 수소로 환원한 시료는 82.58  $m^2/g$ 이었고, 350°C에서 환원한 시료는 83.21  $m^2/g$ 이었으며, 375°C에서 환원한 시료는 78.83  $m^2/g$ 이었고, 400°C에서 환원한 시료는 73.01  $m^2/g$ 이었고, 425°C에서 환원한 시료는 66.26  $m^2/g$ 이었다. 수소로 환원한 온도가 증가할수록 비표면적이 증가하다가 350°C에서 최대의 비표면적 값을 갖고 그 이상의 온도에서는 온도가 상승할수록 점점 감소하는 현상을 나타내었다. 합성시료의 비표면적 58.89  $m^2/g$  보다 수소로 환원한 시료의 비표면적이 큰 것은 수소에 의한 환원에 의해 spinel phase magnetite의 산소빈자리( $V_O$ )와  $\alpha-Fe_2O_3$ (hematite)와  $\alpha-Fe$ ( $\alpha$ -iron)로의 상전이 때문인 것으로 판단되고, 350°C 보다 높은 온도에서는 온도가 상승할수록 응집 덩어리들이 서로 뭉치는

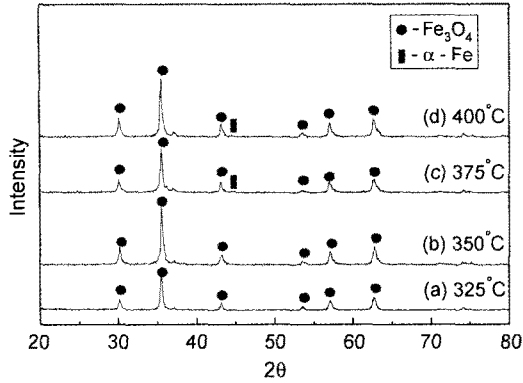


Fig. 9. X-ray powder diffraction patterns at catalyst after carbon dioxide decomposition at (a) 325°C, (b) 350°C, (c) 375°C and (d) 400°C.

현상 때문에 비표면적이 작아지는 것으로 판단되어진다. 또한 이는 수소로 환원한 시료의 미세구조 관찰에서도 확인할 수 있듯이 온도가 상승할수록 응집 덩어리의 크기가 작아진다. 350°C에서 가장 작아졌고, 425°C에서는 열에 의한 뭉침 현상으로 응집 덩어리들이 커진 것 처럼 비표면적 또한 비슷한 경향을 나타내는 것으로 판단되어진다.

### 3.3. 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)의 분해

Fig. 9는 각각 325, 350, 375, 400°C에서 이산화탄(CO<sub>2</sub>)을 분해한 촉매의 X-선 분말회절도이다. Fig. 9에서 볼 수 있듯이 325, 350°C에서 이산화탄소를 분해한 시료는 35.4°, 62.5°, 30.1°, 57.0°에서 주 peak가 나타났으며 spinel phase magnetite의 JCPDS cards(#11-0629)와 일치하였다. 이는 수소로 환원한 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>와 CO<sub>2</sub>의 산소(O<sup>2-</sup>)가 반응하여 완전하게 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>로 되고 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)의 탄소(C)는 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>에 흡착되어진다고 판단되며 메탄(CH<sub>4</sub>)의 검출 후 촉매로서 재사용도 가능할 것으로 판단되어진다. 또한 이산화탄소를 분해한 후 냉각처리한 촉매에 흡착된 탄소는 활성탄으로서 무정형이기 때문에 탄소에 대한 X-선 분말회절 peak는 나타나지 않은 것으로 생각되어진다.

375, 400°C에서 이산화탄소를 분해한 촉매의 X-선 분말회절은 그림에서 볼 수 있듯이 30.1°, 35.4°, 44.7°, 57.0°, 62.5°에서 peak가 나타났는데, 분석결과 30.1°, 35.4°, 57.0°, 62.5°의 peak는 magnetite의 peak였으며, 44.7°의 peak는 α-Fe의 peak였다. Fig. 10은 325, 350, 425°C에서 이산화탄소를 분해한 후의 촉매에 대한 미세구조를 관찰한 그림이다. 그림에서 볼 수 있듯이 합성시료와 수소로 환원한 시료와 같이 이산화탄소를 분해한 촉매는 침상과 다면체로 존재하였으며, 수소로 환원한 시료 보다 응집 덩어리들이 커졌고, 수소로 환원한 촉매보다 응집 덩어리 사이의 간극이 더 넓어진 것을 확인할 수 있었다. 그리고 425°C에서는 입자들이 뭉치는 현상이 나타났다. 이는 환원에 의한 산소빈자리(V<sub>O</sub>)에 이산화탄소의 산소가 다시 산소빈자리에 들어가 응집 덩어리들이 약간 커진 것으로 판단되어지며, 425°C에서의 뭉침현상은 열에 의한 것으로 판단되어진다.

Fig. 11은 325, 350, 375, 400, 425°C의 온도에서 이산화탄소 분해 후의 촉매를 10 mg 정도 취해 TG-DTA 분석한 그림이다. 그림에서 볼 수 있듯이 상온에서 120°C까지 1.148~2.856%의 무게감소가 나타났으며, 210°C부터 600°C까지 3.150~5.363%의 무게감소가 있었다. 상온에서 120°C

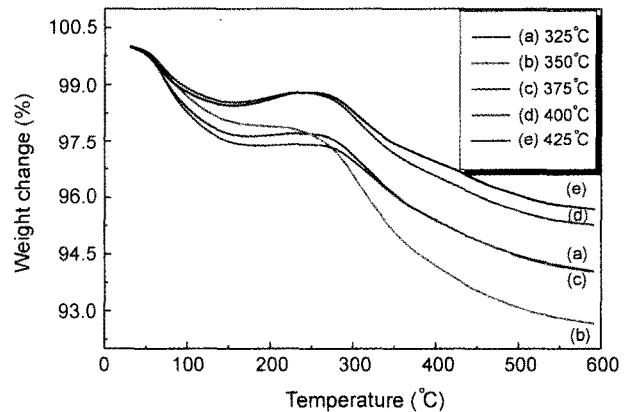


Fig. 11. TGA curves of catalyst after carbon dioxide decomposition at (a) 325°C, (b) 350°C, (c) 375°C, (d) 400°C and (e) 425°C.

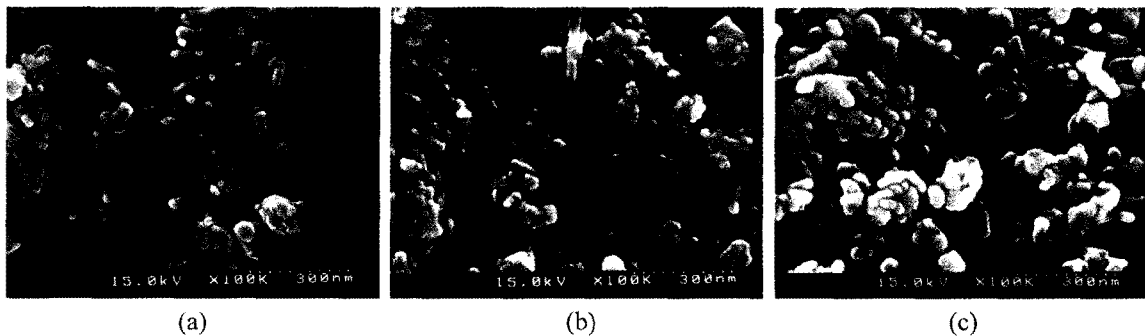


Fig. 10. SEM photographs of catalyst after carbon dioxide decomposition at (a) 325°C, (b) 350°C and (c) 375°C.

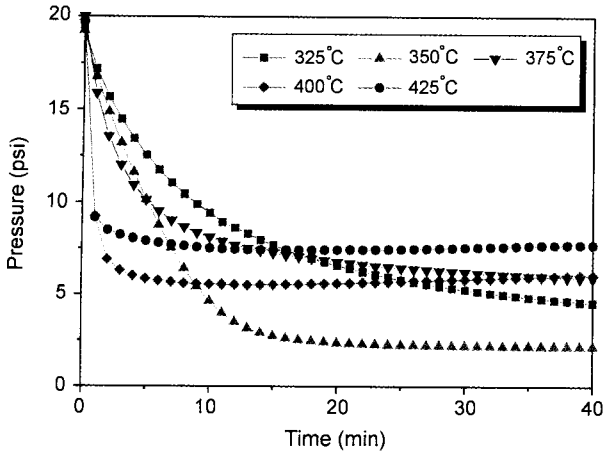


Fig. 12. Decomposition graphs of carbon dioxide as a function of time with magnetite at various temperatures.

까지의 무게감소는 탈습반응에 의한 것으로 판단되고, 210 °C부터 600°C까지의 무게감소는 촉매표면에 흡착되어 있는 탄소가 연소되어지면서 생긴 것이라고 판단된다. 탄소의 연소에 의한 무게감소는 350°C의 온도에서 이산화탄소를 분해시킨 촉매에서 5.363%로 최대의 무게감소가 있었으며, 이산화탄소의 분해온도가 상승할수록 무게감소량이 줄어드는 경향을 나타내었다.

이산화탄소 분해의 활성화에너지( $E_a$ )는 적분법을 이용한 데이터분석 결과 30.96 kJ/mol이었다.

3.4. 이산화탄소의 분해율과 메탄의 정성

Fig. 12는 325~425°C의 온도에서 수소를 이용하여 2시간 동안 환원시킨 촉매들의 이산화탄소 분해반응에 의한 반응기 내부의 압력강하를 나타낸 것이다.

그림에서 보듯이 반응기내부의 이산화탄소의 압력강하는 325°C에서 40분 동안 20 psi에서 4.546 psi까지, 350°C에서 40분 동안 20 psi에서 2.16 psi까지, 375°C에서는 40분 동안 20 psi에서 5.872 psi까지, 400°C에서는 40분 동안 20 psi에서 6.044 psi까지, 425°C에서는 40분 동안 20 psi에서 6.156 psi까지 압력강하가 일어났으며, 그 때의 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)의 분해율(%)은 각각 76.5, 88.7, 70.6, 69.4, 61.0%이었다. 따라서 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)의 최적 분해반응 온도는 350°C로 판단되어 진다.

Table 3은 촉매의 수소환원정도( $\delta$ )와 이산화탄소의 분해율(%)과의 관계를 나타낸 표이다. 표에서 확인할 수 있듯이 수소환원정도( $\delta$ )와 이산화탄소의 분해율(%)이 350°C에서 최대값을 갖고 350°C 이상의 온도에서 온도가 상승할수록 감소하는 경향이 일치하였다.

전보)에서 서술한 식(2)와 같이 이산화탄소가 분해되었는가를 확인하기 위하여 이산화탄소의 분해반응을 마친 후 진공상태를 유지하면서 전기로의 온도를 650°C로 상승시키고, 반응기 내부를 15 psi의 압력으로 수소가스를 채우고, 반응

Table 3. The Relationship between Decomposition of Carbon Dioxide and Degree of Hydrogen Reduction by Hydrogen Reduction Temperature using Magnetite

Reduction temperature of catalyst (°C)	325	350	375	400	425
Degree of hydrogen reduction ( $\delta$ )	0.342	0.556	0.333	0.254	0.227
Decomposition rate of carbon dioxide (%)	76.5	88.7	70.6	69.4	61.0

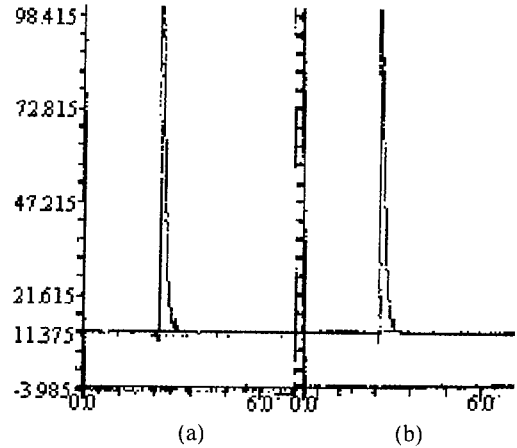


Fig. 13. Gas chromatograms of (a) standard methane and (b) reacted gas.

기 양쪽 밸브를 닫은 후 메탄(CH<sub>4</sub>)의 검출을 확인하였다. 약 1시간 경과후 발생가스를 Fig. 2의 sampling bulb에서 microsyringe로 채취하여 가스 크로마토그래피(G.C)로 확인하였다.

Fig. 13은 발생가스와 표준메탄(standard methane)가스를 가스크로마토그래피(G.C)로 분석한 결과이다. 그 결과 발생가스의 relative retention time(상대적 머무름 시간)은 2.43 min에 단 하나의 peak만이 나타났으며, 이의 확인을 위해 순도 99.99%의 표준메탄(standard methane)가스를 분석한 결과 relative retention time(상대적 머무름 시간)이 2.43 min으로 같기 때문에 발생한 가스는 메탄(CH<sub>4</sub>)만이 생성됨을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

1. 합성한 촉매는 침상과 다면체로 존재하였으며, 수소로 환원한 촉매는 뭉쳐있던 덩어리가 분리되면서 크기가 작아졌고, 이산화탄소를 분해한 촉매는 촉매에 이산화탄소가 흡착됨으로 인해 수소로 환원한 촉매(30 nm) 보다 20 nm정도 커졌다.
2. 수소환원정도( $\delta$ )는 350°C에서 0.556으로 최대였으며, 이산화탄소의 분해율(%) 또한 350°C에서 88.7%로 가장 높

았으며 온도가 상승할수록 분해율이 떨어지는 경향을 나타내었다.

3. 수소로 환원한 촉매의 비표면적은 합성촉매(57.89 m<sup>2</sup>/g) 보다 비표면적이 62.26~82.58 m<sup>2</sup>/g으로 커졌으며, magnetite를 이용한 이산화탄소 분해의 활성화에너지는 30.96 kJ/mol이었다. 또한 이산화탄소의 분해반응 후 촉매 표면에 흡착되어 있는 탄소가 수소와 반응하여 메탄(CH<sub>4</sub>)을 생성하였다.

### 감사의 글

본 연구는 2000학년도 홍익대학교 교내연구비에 의하여 수행되었으며 이에 감사의 뜻을 표합니다.

### REFERENCE

1. 박진원, 이승무, "이산화탄소에 의한 지구온난화와 대책기술의 연구동향," 공업화학과 기술, **11**(4), 218-224 (1993).
2. 이규환, "지구온난화대책," 화학공업과 기술, **13**(4), 336-341 (1995).
3. C-M. Yang, D-S. Ryu and B-O. Rim, "Studies on the Hydrogen Reduction and Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> for Carbon Dioxide Decomposition," *Theories and Applications of Chemical Engineering*, **6**(1), 2177-2180 (2000).
4. C-M. Yang, S-T. Kim and B-O. Rim, "Synthesis of Spinel Phase Manganese Oxide and Its Activation by Hydrogen Reduction," *J. of Kor. Oil Chem. Soc.*, **17**(1), 49-53 (2000).
5. M. Tabata, "Reactivity of Oxygen-deficient Mn (II)-bearing Ferrites (Mn<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4-δ</sub>, 0 ≤ x ≤ 1, δ) toward CO<sub>2</sub> Decomposition to Carbon," *J. of Mat. Sci.*, **28**, 6753-6760 (1993).
6. C-M. Yang, "A Study on the Methanation and Decomposition of Carbon Dioxide using Cu<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4-δ</sub> and Zn<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4-δ</sub>," master degree, Hong Ik Univ. (1999).
7. C-M. Yang, Y-K. Cho and B-O. Rim, "Decomposition of Carbon Dioxide using Zn<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4-δ</sub>," *J. of Kor. Oil Chem. Soc.*, **17**(1), 55-61 (2000).
8. C-M. Yang, Y-G. Park, S-H. Kim and B-O. Rim, "Decomposition of Carbon Dioxide Using Cu<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4-δ</sub>," *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **11**(6), 614-619 (2000).
9. D-S. Ryu, D-S. Lee, P-H. Lee and S-T. Kim, "Activation of Spinel Phase Magnetite by Hydrogen Reduction," *J. of Kor. Ceram. Soc.*, **37**(6), 559-563 (2000).