

이산화탄소의 수소화반응에 의한 메탄올 합성

이희준 · 박진우 · 함현식*

명지대학교 공과대학 화학공학과
(1996년 1월 22일 접수, 1996년 7월 31일 채택)

Methanol Synthesis by the Hydrogenation of Carbon Dioxide

Hee-Jun Lee, Jin-Woo Park and Hyun-Sik Hahm*

Department of Chemical Engineering, Myong Ji University
(Received 22 January 1996; accepted 31 July 1996)

요 약

Cu/MgO, Cu/ZnO, Cu/ZnO/Al₂O₃ 및 Au/TiO₂와 Cu/ZnO/Al₂O₃ 연합촉매 상에서 이산화탄소의 수소화반응에 의하여 메탄올을 합성하였다. 반응조건은 160-250°C, H₂/CO₂=3 및 25 bar였으며 고정층 반응기를 이용하였다. 본 연구에서 사용한 촉매 중 Cu/ZnO/Al₂O₃가 최고로 활성이 좋았다. Au/TiO₂와 Cu/ZnO/Al₂O₃ 촉매를 series로 연결하여 실험한 결과 Cu/ZnO/Al₂O₃ 촉매만 사용한 경우보다 약 16% 정도의 메탄올 선택도 향상을 얻을 수 있었다. Cu/ZnO/Al₂O₃ 촉매의 반응 전·후 XRD 실험을 통해서 본 촉매계의 활성점으로 알려져 있는 Cu⁺ site는 발견할 수 없었고 다만 Cu는 금속상태로만 관찰되었다.

Abstract—Methanol synthesis through the hydrogenation of CO₂ was investigated over Cu/MgO, Cu/ZnO, Cu/ZnO/Al₂O₃, and Cu/ZnO/Al₂O₃ combined with Au/TiO₂ catalysts at 160-250°C, H₂/CO₂=3, 25 bar, and in packed-bed reactor. Among the catalysts used, Cu/ZnO/Al₂O₃ showed the highest catalytic activity. The combination of Au/TiO₂ and Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts in series increased the methanol selectivity to about 16%. With the XRD result, Cu⁺ site which has been known as an active site of the Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst system was not observed, whereas only XRD peak for Cu was observed.

Key words: Carbon Dioxide Hydrogenation, Methanol Synthesis, Copper/Zirconia/Alumina, Catalyst Characterization(XRD)

1. 서 론

지표로부터 반사하는 에너지를 차단하여 지구의 평균기온을 상승시키는 것을 소위 "온실효과"라고 말한다. 이러한 온난화 기체로는 이산화탄소, CFC, N₂O, 메탄 등이 있으며 이 가운데 이산화탄소가 약 55% 정도 영향을 미치는 것으로 알려져 있다[1, 2]. 그러므로 이산화탄소의 방출을 억제 또는 제거하거나 유용한 화합물로 전환코자 하는 노력의 필요성이 그 어느 때보다도 증대되었고 급박하게 되었다.

현재 이산화탄소는 냉매(40%), 탄산음료 제조(20%), 석유의 2차 회수(5-10%), 금속 fabrication(10%) 등에 주로 사용되고 약 10% 정도만이 화학제품의 제조에 사용된다[3]. 촉매를 이용한 CO₂의 수소화반응에 의하여 메탄올, 일산화탄소, 메탄, 에탄올 등의 고급알코올, 에틸렌 등의 저급탄화수소, 가솔린 등의 고급탄화수소, (CH₃)₂O, HCHO 및 그 유도체 등 여러 종류의 화학제품들을 합성할 수 있다. 이 중 지구 온난화를 유발하는 이산화탄소의 대규모 소모처로는 메탄올 합성을 들 수 있다. 다른 화학제품의 경우에 있어서 그 수요가 한정되어 있는 반면에 메탄올은 다양한 유도체를 합성할 수 있는 C₁ 화학의 중간체이고, 특히 Mobil사의 MTG(methanol to gasoline) 공정에 의해 연료로 전환되거나 직접 연료로 사용할 수 있는 에너지원

이기 때문이다[4, 5].

본 연구에서는 촉매 개발의 기초단계로서 상업촉매와 비슷한 조성을 지닌 Cu/ZnO/Al₂O₃ 촉매를 제조하여 이산화탄소의 수소화반응을 수행하였으며 또한 온도에 변화를 주어 최적 반응온도를 구하는 동시에 Arrhenius plot에 의해 활성화에너지를 구하였다.

Sakurai 등[6]은 Au/TiO₂ 촉매가 이산화탄소의 수소화반응에 있어서 CO₂의 전환율 16.1%와 CO의 선택도 93.2%로 CO 생성에 유리하다고 보고하였다. 실제 공업적으로 이용되고 있는 메탄올 합성에는 합성가스(CO/H₂)와 함께 5%(vol) 정도의 이산화탄소가 반응물로 사용되므로 본 실험에서는 Au/TiO₂ 촉매를 반응물 흐름의 상층부에, 상업촉매인 Cu/ZnO/Al₂O₃ 촉매를 하층부에 충전시킨 후 메탄올 생성에 대한 활성을 관찰하였다.

메탄올 합성반응에 있어서 구리를 담지하는 담체의 종류에 따라 전환율과 선택도가 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다. Inoue 등[7]은 담체의 영향을 보기 위해서 ZnO를 MgO, Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZrO₂와 Nb₂O₅ 등의 담체에 담지시켜서 CO₂ 수소화반응을 시켜 메탄올 합성실험을 한 결과 산성 담체(Al₂O₃, TiO₂, SiO₂)에서는 메탄올이 탈수되어 dimethylether로 되었고, 염기성 담체와 약산성 담체(ZnO, MgO, ZrO₂)에서는 보다 선택적으로 메탄올이 합성됨을 보고하였다. 따라서 본 실험에서는 염기성 담체의 효과를 보기 위해서 Cu를 염

기성 담체(MgO, ZnO)에 담지시켜서 메탄올 합성반응의 활성을 관찰하였다.

XRD 측정을 통하여 각 촉매의 반응 전·후 물리·화학적 변화를 조사해 보았다.

2. 실험

2-1. 촉매의 제조

본 실험에 사용된 촉매들의 제조방법 및 제조시약에 대한 자료를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보는 바와 같이 Cu/MgO, Cu/ZnO, Cu/ZnO/Al₂O₃ 촉매들은 공침법(coprecipitation)으로, Au/TiO₂ 촉매는 초기침법으로 제조하였다.

공침법에 사용된 침전제로는 1몰 농도의 Na₂CO₃ 수용액을 사용하였다. Cu/MgO 촉매의 경우는 1:1의 질량비를 유지시켜서 제조하였고, Cu/ZnO 촉매의 경우는 66 wt% Cu로 제조하였다. 또한 상업촉매와 조성이 같은 Cu/ZnO/Al₂O₃ 촉매의 경우는 50.7:32.4:16.9 wt%의 비로 제조하였다[8]. 이들 촉매의 제조를 위해서 각각 미리 계산된 양의 질산염 수용액을 만든 후 혼합하고 70°C에서 교반시키면서 1M-Na₂CO₃ 수용액을 사용하여 pH가 7±0.2가 되도록 유지시켰다. 제조된 slurry는 완전반응과 침전효과를 보기 위해서 50°C에서 60분 동안 더 방치하였다. Slurry는 여과시켰고, Na⁺ 이온을 제거하기 위해서 1/의 증류수로 세척한 후 110°C에서 건조시킨 후 400°C에서 산소를 30 ml/min의 속도로 흘려주면서 3시간 소성시켰고 350°C에서 동일한 유속으로 수소를 흘려보내면서 2시간 동안 환원시켰다.

Au/TiO₂ 촉매의 제조는 질량비 1:99 wt%를 만들기 위하여 AuCN (99%) 0.5 g을 취해 암모니아수에 교반시켜 잘 녹였다. 이 수용액을 담체 TiO₂ 34.63 g에 충분히 적신 후, 진공건조기에서 110°C를 유지시키면서 24시간 동안 건조시켰다.

2-2. 실험장치

개략적인 반응장치도를 Fig. 1에 나타내었다. 반응기는 52 cm 길이의 3/8" SUS 316 관을 사용하였다. 촉매층의 반응 온도는 비례제어형 온도조절기를 이용하여 조절하였으며, 오차는 ±1°C였다. 반응 압력은 반응기 입구에 설치된 압력계기를 보면서, 반응기 출구에 설치된 back pressure regulator를 조절하여 실험하고자 하는 압력에 맞추었다.

반응 혼합물의 유속을 높여주기 위해서 불활성 가스인 헬륨을 사

용하였으며, 반응기로 유입되는 가스의 유속은 MFC(mass flow controller)를 사용하여 조절하였고, 출구유속은 비누거품 유량계(HP bubble flowmeter)로 측정하였다. 이때 각 가스의 유입되는 압력은 400 psig(28.58 bar)로 유지시켰다.

반응물 및 생성물의 분석을 위해서 가스 크로마토그래피(영인 GC 608D)를 사용하였으며, 캐리어 가스로는 He를 사용하였고, column은 chromosorb 102(6ft, Φ1/8")를 사용하였다. 또한 매 회 분석하는 시료의 양을 일정하게 유지하기 위해 반응기에서 가스 크로마토그래피로 가는 중간에 6-port sampling valve(0.93 ml)를 설치하였다.

2-3. 실험방법 및 분석

촉매의 반응 활성 실험을 수행하기 위해 촉매 1g을 반응기에 채운 후 소성하기 전에 헬륨가스를 30 ml/min의 유속으로 흘려주면서 소성온도까지 온도를 상승시키고 그 후 400°C에서 산소를 30 ml/min의 속도로 흘려보내면서 3시간 동안 소성시켰다. 다음 350°C에서 30 ml/min의 속도로 수소를 흘려 보내면서 2시간 동안 환원시켰다. 환원 후 350°C에서 반응온도가 되기까지 헬륨을 흘려 보내주었다.

온도에 따른 반응성을 보기 위해서 반응은 160, 180, 210 및 250°C에서 각각 수행하였으며, 반응물의 혼합비는 양론값인 1:3(CO₂:H₂)으로 유지시켰다. 반응압력은 back pressure regulator를 이용하여 항상 25 bar로 유지시켰다.

반응실험 전·후 촉매의 상태를 알아보기 위하여 X-ray Diffractometer(Philips, PW 1825/00)를 이용하였다. X-ray source는 Cu Kα Target(λ=1.540 Å)을 이용하였으며, JCPDS card와 Bragg's equation [9]을 이용하여 자료를 분석하였다. 반응 후의 Cu/ZnO/Al₂O₃ 촉매는 210°C, 25 bar, GHSV=1000 l/hr 반응조건에서 70시간(약 3일) 반응한 촉매를 이용했다.

3. 결과 및 고찰

3-1. Cu/ZnO/Al₂O₃ 촉매의 시간에 따른 활성도 변화

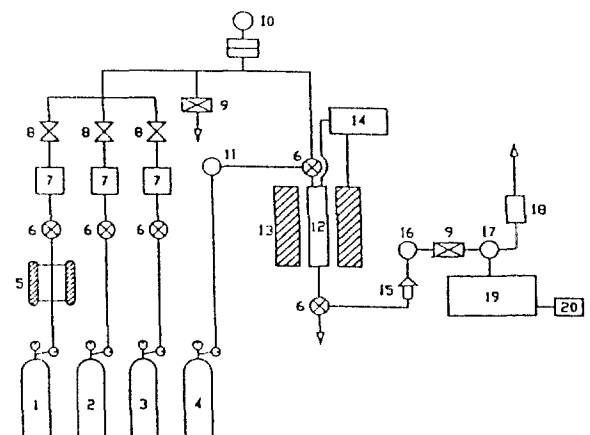


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

- | | |
|-------------------------|-----------------------------|
| 1. CO ₂ gas | 11. Metering valve |
| 2. H ₂ | 12. Reactor |
| 3. He gas | 13. Furnace |
| 4. Gas | 14. Temperature controller |
| 5. Preheater | 15. Filter |
| 6. 3-Way valve | 16. Back pressure regulator |
| 7. Mass flow controller | 17. Sampling valve |
| 8. Check valve | 18. Bubble flowmeter |
| 9. Relief valve | 19. Gas chromatography |
| 10. Pressure gauge | 20. Recorder |

Table 1. Catalysts preparation methods and chemicals

Catalysts	Preparation methods	Precursor chemicals
Cu/MgO	Coprecipitation	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O (Shimakyu's Pure Chemicals)
		Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (Wako Pure Chemical Ltd.)
Cu/ZnO	Coprecipitation	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O (Shimakyu's Pure Chemicals)
		Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (Hayashi Pure Chemicals Ltd.)
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	Coprecipitation	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O (Shimakyu's Pure Chemicals)
		Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (Hayashi Pure Chemicals Ltd.)
		Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O (Junsei Chemical Co. Ltd.)
Au/TiO ₂	Incipient impregnation	AuCN(Kokosan Chemical works)
		TiO ₂ (Showa Chemicals Co. Ltd.)

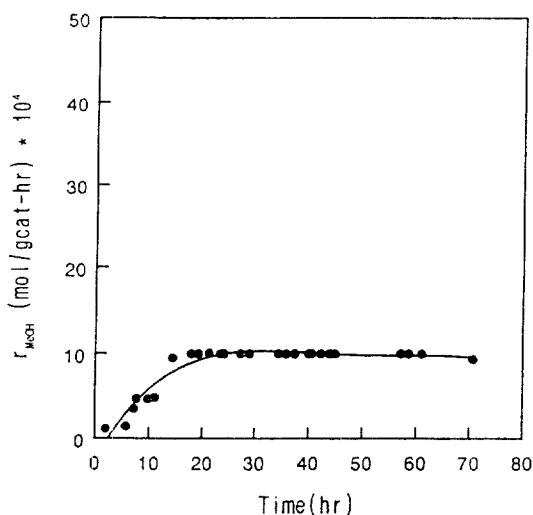


Fig. 2. Methanol production rate as a function of time over Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst (Reaction conditions: 1 g catalyst, 50 ml/min(STP), H₂/CO₂=3, 25 bar, 210 °C, GHSV=1000 1/hr).

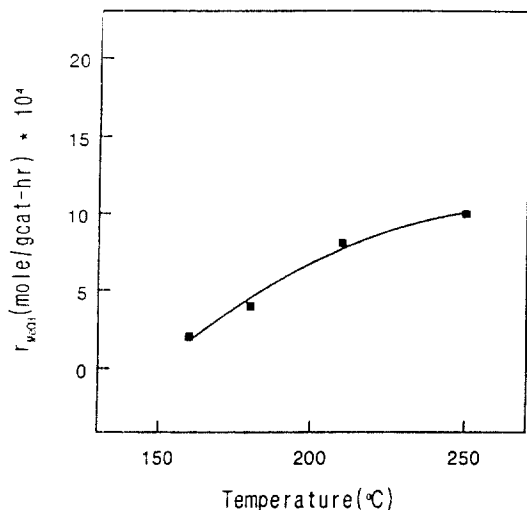


Fig. 3. Methanol production rate as a function of temperature over Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst (Reaction conditions: 1 g catalyst, H₂/CO₂=3, 50 ml/min(STP), 25 bar, GHSV=1000 1/hr).

이산화탄소의 수소화반응에 의한 메탄올 합성반응에서 Cu/ZnO/Al₂O₃ 촉매의 시간에 따른 활성도 변화를 검토해 보기 위해서, 210 °C, 25 bar, H₂/CO₂=3, GHSV=1000 1/hr의 반응조건에서 70시간(약 3일) 반응시켰다. 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 반응 초기로부터 15시간까지는 메탄올 생성속도가 상승함을 볼 수 있었으며 그 후로는 약 10×10^{-4} mol/g_{cat}-hr 정도를 유지하였다. 본 실험 조건에서는 Cu/ZnO/Al₂O₃ 촉매의 반응활성이 일정하게 유지되며 촉매의 불활성화가 일어나지 않음을 알 수 있었다.

3-2. Cu/ZnO/Al₂O₃ 촉매에서 온도에 따른 메탄올 생성속도

반응온도 변화에 따른 메탄올 생성속도를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 본 반응조건에서는 온도가 증가함에 따라 메탄올 생성속도가 증가함을 알 수 있었다. 온도에 따른 메탄올 생성속도 자료를 가지고 Arrhenius plot의 방법을 이용하여 이산화탄소의 수소화반응에 의한 메탄올 생성반응의 활성화에너지를 구하였으며, 활성화에너지는 34.0 kJ/mol이었다. Baiker 등[5]은 Cu/ZrO₂ 촉

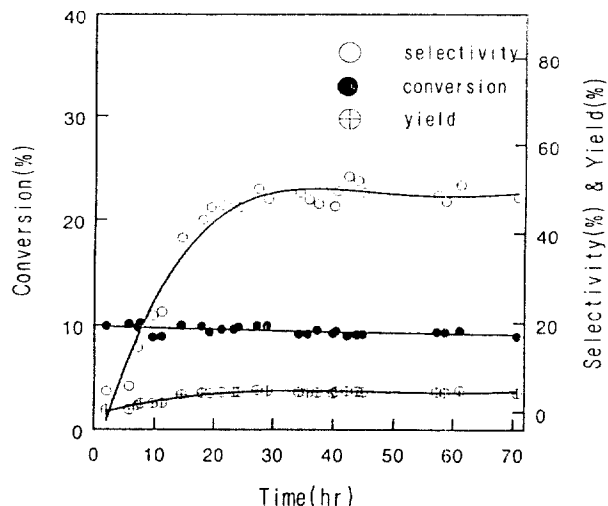


Fig. 4. Conversion, selectivity and yield over Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst (Reaction conditions: 1 g catalyst, 50 ml/min(STP), 25 bar, 210 °C, H₂/CO₂=3, GHSV=1000 1/hr).

매상에서 이산화탄소의 수소화반응에 의한 메탄올 합성시 활성화에너지가 47.9 ± 1.4 kJ/mol였다고 발표했다. 본 촉매상에서의 활성화에너지와 비교해 볼 때, Cu/ZrO₂보다 낮게 나타남을 알 수 있다. 따라서 본 촉매가 Cu/ZrO₂ 촉매보다는 메탄올 합성반응에 유리하다고 추정할 수 있다.

3-3. 각 촉매에 대한 전환율, 선택도 및 수율의 비교

3-3-1. Cu/ZnO/Al₂O₃ 촉매

Cu/ZnO/Al₂O₃ 촉매는 합성가스로부터(CO+H₂) 메탄올을 합성하는 상업촉매이다[11-13]. 이 Cu/ZnO/Al₂O₃ 촉매상에서 210 °C 및 25 bar의 압력에서 메탄올 합성 실험을 하여 CO₂의 전환율, 메탄올의 선택도 및 수율에 대한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이 20시간 이후에는 반응이 정상상태에 도달했으며 이산화탄소의 전환율, 메탄올 선택도 및 수율이 각각 10%, 48% 및 5%로서 일정하게 유지됨을 볼 수 있었다.

3-3-2. Cu/MgO와 Cu/ZnO 촉매

메탄올 합성반응에 있어서 구리를 담지하는 담체의 종류에 따라 전환율과 선택도가 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다[14]. Inoue 등[7]은 담체의 영향을 보기 위해서 ZnO를 MgO, Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZrO₂ 및 Nb₂O₅ 담체들에 담지시킨 후 CO₂ 수소화반응을 시켜서 메탄올을 합성하였다. 그 결과 산성 담체(Al₂O₃, TiO₂, SiO₂)에서는 메탄올이 탈수되어 dimethylether로 되었고, 염기성 담체와 약산성 담체(ZnO, MgO, ZrO₂)에서는 보다 선택적으로 메탄올이 합성된다고 보고하였다. 본 실험에서는 염기성 담체의 효과를 보기 위해서 Cu를 MgO, ZnO의 염기성 담체에 담지시켜서 활성을 관찰하였다. 180 °C, 25 bar, H₂/CO₂=3, GHSV=2000 1/hr의 반응조건에서 각각 16시간, 18시간 반응시켰으며 그 결과를 Fig. 5와 6에 나타내었다. Cu/ZnO/Al₂O₃ 촉매와 비교해 볼 때 전환율에 있어서 각각 5.8%(Cu/MgO)와 6.2%(Cu/ZnO)로 Cu/ZnO/Al₂O₃(10%)보다 낮았다. 또한 메탄올 선택도는 Cu/MgO 촉매상에서 계속적으로 감소하는 추세를 나타냈으며, Cu/ZnO 촉매의 경우는 약 13.3% 정도로 유지되었다. 각각 수율을 보면 Cu/MgO 촉매는 시간이 지남에 따라 감소하였으며, Cu/ZnO의 경우는 0.8%를 유지하였다. Cu/ZnO와 Cu/MgO 촉매의 경우 Cu/ZnO/Al₂O₃ 촉매와 비교해 볼 때 선택도 및 수율은 낮았지만, 비교대상인 Cu/ZnO/Al₂O₃ 촉매에서도 염기성 담체인 ZnO가 사

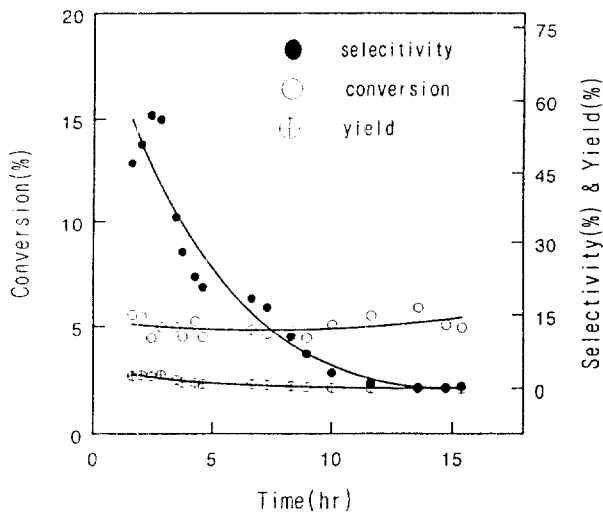


Fig. 5. Conversion, selectivity and yield over Cu/MgO catalyst(Reaction conditions: 1 g catalyst, $H_2/CO_2=3$, 50 ml/min(STP), 25 bar, 180 °C, GHSV=2000 1/hr).

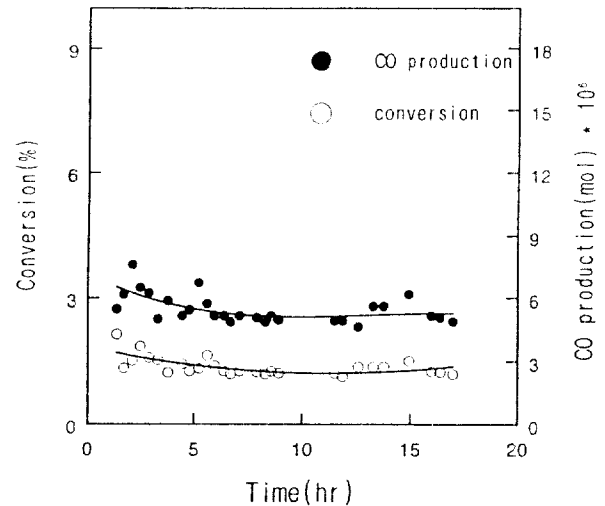


Fig. 7. Conversion and moles of CO produced over Au/TiO₂ catalyst(Reaction conditions: 1 g catalyst, 250 °C, 25 bar, 50 ml/min(STP), $H_2/CO_2=3$, GHSV=2500 1/hr).

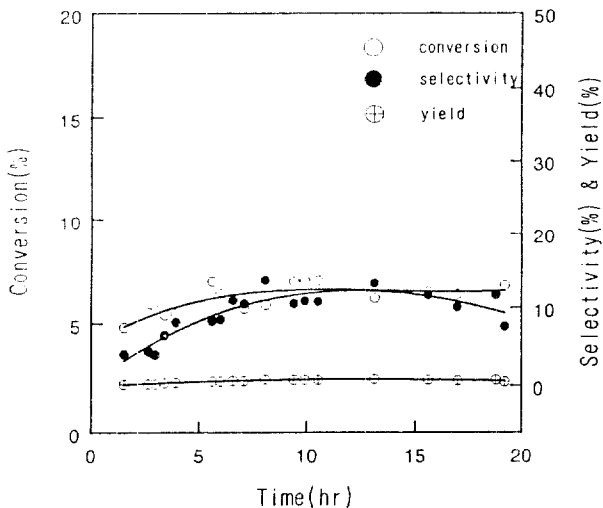


Fig. 6. Conversion, selectivity and yield over Cu/ZnO catalyst(Reaction conditions: 1 g catalyst, $H_2/CO_2=3$, 50 ml/min(STP), 25 bar, 180 °C, GHSV=2000 1/hr).

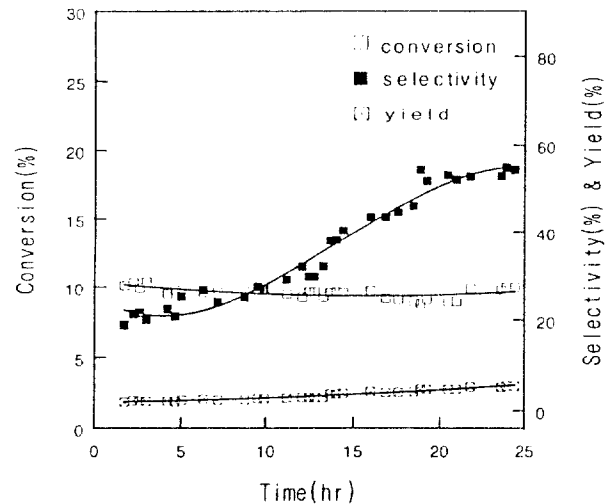


Fig. 8. Conversion, selectivity and yield over Au/TiO₂ and Cu/ZnO/Al₂O₃ in series(Reaction conditions: 0.5 g catalyst(Au/TiO₂) and 0.5 g catalyst(Cu/ZnO/Al₂O₃), 25 bar, 250 °C, 50 ml/min(STP), $H_2/CO_2=3$, GHSV=2000 1/hr).

용되고 있는 점을 고려해 볼 때 계속적으로 염기성 담체에 대한 연구가 진행되어야 한다고 생각된다.

3-3-3. Au/TiO₂ 촉매와 Cu/ZnO/Al₂O₃ 촉매를 Series로 사용시 전환율, 선택도 및 수율

Sakurai 등[6]은 Au를 ZnO, Fe₂O₃, ZrO₂, CeO₂, TiO₂ 등에 담지시켜서 150-400 °C, 8 bar에서 CO₂의 수소화반응을 연구하였다. 이 중 Au/TiO₂ 촉매는 CO₂의 수소화반응에서 CO₂ 전환율 16.1%, CO의 선택도 93.2%를 나타냈다. 실제 공업적 메탄올 합성 공정에서 반응물들 중 CO₂가 5-10%(vol)로 사용되고 나머지는 수소 및 CO로 구성되어 있다. 따라서 CO₂로부터 CO를 잘 생성하는 촉매와 기존 상업화된 CO 수소화 촉매를 잘 조합하면 CO보다 값싼 CO₂로부터 메탄올을 생성할 수 있을 것 같은 아이디어를 얻게 되었다. 이에 따라 Au/TiO₂ 촉매를 반응물 흐름의 상층부에 두고 CO 수소화 상업촉매인 Cu/ZnO/Al₂O₃를 하층부에 충전시킨 후 메탄올 생성반응을 시도하였다.

우선 Au/TiO₂ 촉매상에서의 CO₂ 수소화반응에 의한 CO 생성을

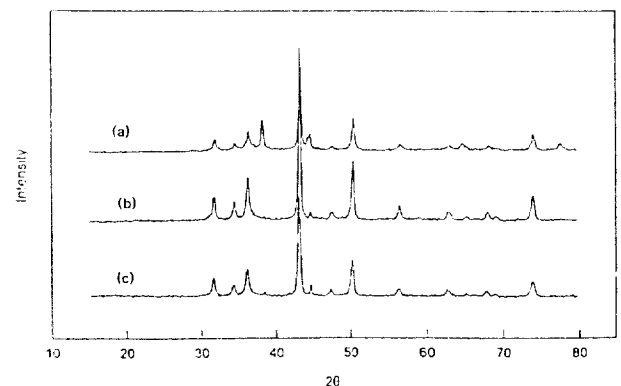


Fig. 9. XRD patterns: (a) after CO₂ hydrogenation(Ag promoted Cu/ZnO/Al₂O₃), (b) before CO₂ hydrogenation(Cu/ZnO/Al₂O₃), (c) after CO₂ hydrogenation(Cu/ZnO/Al₂O₃).

알아보기 위해서 250°C, 25 bar, GHSV=2000 1/hr, H₂/CO₂=3의 반응 조건에서 25시간 반응시켰으며 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 본 실험조건에서 CO₂의 전환율은 1.5% 정도로 유지되었으며, CO의 생성 몰수는 약 6×10^{-6} mol 정도였다. 또한 CO 선택도는 100%였다. 따라서 Au/TiO₂ 촉매상에서 CO가 생성됨을 확인할 수 있었다. 반응물인 CO₂와 H₂로부터 CO 생성효과를 보기 위하여 Au/TiO₂를 Cu/ZnO/Al₂O₃ 촉매층 위에 충전시킨 후 250°C, 25 bar, H₂/CO₂=3 및 GHSV=2000 1/hr의 반응조건에서 25시간 반응시켰으며 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에서 보는 바와 같이 CO₂ 전환율은 10%, 메탄올 선택도는 서서히 증가하여 25 hr에서 약 55%, 수율은 5.5% 정도이었다. 이는 250°C에서 상업촉매만 사용하였을 때(CO₂ 전환율 13.7%, 메탄올 선택도 39%, 수율 5.4%) 보다 메탄올 선택도가 16% 상승하였다. 본 실험에 있어서 주목할 만한 것은 메탄올 선택도의 향상이라고 볼 수 있는데, 이는 촉매층 상층부에 위치하는 Au/TiO₂의 CO 생성에 의한 효과로 생각된다. 아울러 Au/TiO₂ 촉매의 CO₂ 전환율이 1.5% 정도였는데 전환율과 CO 선택도가 더 좋은 촉매를 상층부에 위치시키면 이 효과가 더욱 증대될 것으로 생각된다.

3-4. XRD 분석

반응실험 전 · 후 촉매의 상태를 알아보기 위하여 XRD를 이용하였다. Fig. 9에 Cu/ZnO/Al₂O₃ 촉매의 반응전 · 후에 대한 XRD 분석 결과를 나타내었다. Bragg's equation[9]과 JCPDS 카드로부터 구한 Cu, ZnO, Ag의 회절선 위치 2θ는 각각 Cu(43°, 50.2°, 73.9°), ZnO(36°, 31.6°, 34.2°), Ag(38°, 44.6°, 77.5°)였다. Fig. 9에서 볼 수 있듯이 이들 값에서 피크가 보이므로 각각 Cu, ZnO, Ag가 존재함을 확인할 수 있었다.

Cu/ZnO/Al₂O₃ 촉매의 active site[15]는 Cu₂O 즉 1가 금속인 구리 산화물로 알려져 있는데 반해 본 실험의 XRD 피크를 보면 촉매의 active site로 알려진 Cu₂O의 피크는 나타나지 않고 다만 Cu 금속의 피크만 관찰되었다.

4. 결 론

이산화탄소의 수소화반응에 의하여 메탄올을 합성하는 반응을 수행하였다. 사용한 촉매 중 기존의 CO 수소화반응에 의한 메탄올 합성 상업촉매인 Cu/ZnO/Al₂O₃ 촉매가 본 반응에서 사용한 촉매 중 최

고로 활성이 좋았다. 단독 염기성 담체(ZnO, MgO)에 Cu를 담지시킨 촉매는 Cu/ZnO/Al₂O₃ 촉매보다 전환율과 선택도가 좋지 않았다. 기존의 공업적 메탄올 합성 촉매와 CO₂로부터 CO를 잘 생성하는 촉매의 연합에 의해서 메탄올 선택도의 향상(16%)을 얻을 수 있었고, 이는 앞으로도 많은 연구가 필요한 분야로 생각된다. Cu/ZnO/Al₂O₃ 촉매의 반응 전 · 후 XRD 실험을 통해서 본 촉매계의 활성점으로 알려져 있는 Cu⁺ site는 발견할 수 없었고 다만 Cu는 금속상태로만 관찰되었다.

참고문헌

- Galvin, D. and Bower, C.: Proc. of the 1st JAPAN-EC, 96(1991).
- Gushee, D. E.: *Chemtech*, 470(1989).
- 이재성: *Catalysis*, 7(1), 26(1991).
- MacDongll, L. V.: *Catal. Today*, 8, 337(1991).
- Wade, L. E., Gengelbach, R. B., Trumbley, J. L. and Hallbauer, W. L.: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd ed., Wiley-Interscience, New York, 15, 398(1981).
- Sakurai, H., Tsubota, S. and Haruta, M.: *Appl. Catal.*, 102, 125 (1993).
- Inoue, T., Iizuke, T. and Tanabe, K.: *Bull. Chem. Soc., Jpn.*, 60, 2663(1987).
- Stiles, A. B.: "Catalyst Manufacture", Dekker, 127(1983).
- Stout, G. H. and Jensen, L. H.: "X-ray Structure Determination", New York(1968).
- Frohlich, C., Koppel, R. A. and Baiker, A.: *Appl. Catal.*, 106, 275(1993).
- Cheng, W. H. and Kung, H. H.: "Methanol Production and Use", Dekker, New York, 51(1994).
- Leach, B. E.: "Applied Industrial Catalysis", Academic Press, New York, 2, 215(1983).
- Gillies, M. T.: "C₁-Based Chemicals from Hydrogen and Carbon Monoxide", Noyes Data Corporation, New Jersey, 200(1982).
- Bartley, G. J. J. and Burch, R.: *Appl., Catal.*, 43, 141(1988).
- Herman, R. G., Klier, K., Simmons, G. W., Finn, B. P., Bulko, J. B. and Kobylinski, J.: *J. Catal.*, 56, 407(1979).