

이산화탄소의 수소화 반응에서 메탄올 수율을 높이기 위한 2단계 수소화 반응

이은구 · 김상범 · 함현식[†]

명지대학교 공과대학 화학공학과
(1998년 6월 8일 접수, 1998년 8월 21일 채택)

Two-Stage Strategy to Improve Methanol Yield in the Carbon Dioxide Hydrogenation Reaction

Eun Ku Lee, Sang Beom Kim and Hyun Sik Hahm[†]

Dept. of Chemical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea
(Received 8 June 1998; accepted 21 August 1998)

요 약

이산화탄소를 2단계 접촉 수소화 반응시켜 메탄올의 수율을 높이려는 연구를 하였다. 1st-stage에서는 $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$, 혹은 $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ 촉매를 이용하여 역수성가스 반응을 수행하여 CO_2 를 CO 로 전환하였으며, 2nd-stage에서는 상업화된 메탄올 합성 촉매인 $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ 를 이용하여 메탄올 합성을 시도하였다. 2단계 이산화탄소의 수소화 반응시 역수성가스 반응에서 생성된 CO 가 메탄올 합성 반응에 크게 기여했으며, 이로 인해 메탄올 수율이 향상되었다. 특히, 1단계 수소화 반응의 경우와 비교해 보았을 때 2단계 메탄올 합성 반응의 경우 2-3배의 수율 향상을 얻을 수 있었다. 또한 이산화탄소의 2단계 수소화 반응에서 메탄올 수율은 반응가스 조성비(H_2/CO_2)가 4일 때 제일 높게 나타났다. 이산화탄소의 2단계 수소화 반응에서 메탄올의 수율을 높이기 위해서는 1st-stage의 역수성가스 반응 촉매에서 CO_2 를 CO 로 많이 전환시켜야 하며, 반응기에 유입되는 반응물의 조성(H_2/CO_2)은 1st-stage를 거친 가스의 조성이 상업적인 반응물의 조성에 근접하도록 만들어야 한다는 결론을 얻었다.

Abstract—A two-stage CO_2 hydrogenation reaction was conducted to increase methanol yield. At 1st-stage, CO_2 was converted to CO by reverse water-gas shift reaction with $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$, or $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ catalysts, then at 2nd-stage, methanol was synthesized by a commercial methanol synthesis catalyst, $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$. In the case of two-stage CO_2 hydrogenation reaction, CO which was produced by 1st-stage reverse water-gas shift reaction contributed to the methanol synthesis and increased the methanol yield. In particular, for the two-stage CO_2 hydrogenation reaction, methanol yield was two or three times higher than single-stage's one. In the two-stage CO_2 hydrogenation reaction, the highest methanol yield was obtained when H_2/CO_2 ratio was 4. Finally, to increase the methanol yield the more CO_2 should be converted to CO in the 1st-stage, and the feed gas ratio of the 1st-stage should be adjusted, so the effluent gas composition of the 1st-stage becomes to be close to the composition of commercial processes.

Key words : CO_2 Hydrogenation, Methanol Synthesis, Two-Stage Strategy to Synthesize Methanol

1. 서 론

지구 온난화는 심각한 지구촌의 환경문제로 대두되었으며, 그에 따라 이산화탄소의 총 배출량을 규제하려는 움직임이 현실화되었다[1-3]. 따라서 이산화탄소의 활용법 중 하나로 이산화탄소의 수소화 반응에 의한 메탄올 합성에 관한 연구를 하였다.

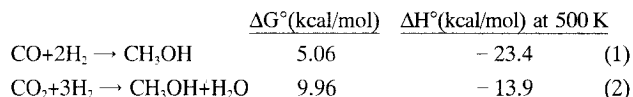
지구 온난화를 유발하는 이산화탄소를 제거하기 위한 여러 연구가 진행되고 있으며, 이산화탄소의 수소화 반응에 의하여 메탄올을

합성하는 연구도 그 중 하나에 속한다. 현재 메탄올은 에틸렌과 암모니아 다음으로 생산량이 많은 화합물이며 세계적으로 연간 2천만톤 규모의 큰 시장을 확보하고 있고 그 수요는 지속적으로 증가할 것으로 전망된다. 또, 메탄올은 다양한 유도체를 합성할 수 있는 C₁ 화합물의 주 중간체이고, 특히 Mobil사의 methanol-to-gasoline(MTG) 공정에 의해 전통적 연료로 전환되거나 직접 연료로도 사용할 수 있는 대체 에너지원으로 주목받고 있기 때문에 이산화탄소의 수소화 반응은 연구할 가치가 충분하다[4].

현재 상업화되어 있는 메탄올의 합성 공정은 천연가스의 수증기 개질을 거쳐 얻어진 합성가스($\text{CO}+\text{H}_2$)로부터 $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ 촉매를 이

[†]E-mail : hahm@wh.myongji.ac.kr

용하여 250 °C, 5-10 MPa의 조업 조건에서 운전된다[5-7]. 이때 천연 가스로부터 얻어진 합성가스는 5-10 % 정도의 이산화탄소를 함유하고 있다. 그러므로, 실제 상업 운전 조건하에서는 합성가스와 함께 약 5 vol% 정도의 이산화탄소가 반응기에 공급되므로 메탄올은 다음 두 반응을 거쳐 합성된다고 추정할 수 있다.



열역학적으로 CO_2 로부터 메탄올을 합성하는 반응 (2)가 CO 로부터 합성하는 반응 (1)보다 어려운 반응이나, 속도론적으로는 반응 (2)가 반응 (1)보다 훨씬 빠르게 진행된다는 것이 $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ 촉매 상에서 순수 CO/H_2 반응과 CO_2/H_2 반응의 비교 연구를 통해 보고된 바 있다[8, 9]. 반면 실제 상업 운전하에서 상업 촉매인 $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ 촉매는 메탄올 합성 반응인 (1), (2) 외에도 수성가스화 반응을 동시에 촉진시키므로 메탄올 합성의 주 반응물질이 CO 인지 CO_2 인지에 대해서는 그 동안 상당히 논란이 되어 왔으나, Chinchin 등은 ^{13}C -동위원소 실험을 통하여 메탄올을 합성하는 주 반응물질은 CO 가 아니라 CO_2 라고 발표하였다[10].

본 연구는, 현재 상업화된 메탄올 합성 공정의 feed gas는 CO_2 가 약 5 vol% 정도 차지하고 나머지는 CO 와 H_2 로 이루어져 있다는 점에서 힌트를 얻어, 반응 가스로는 CO_2 와 H_2 만을 feed시킨 후 1st-stage에서 역수성가스 반응($\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$)에 의해 CO_2 를 CO 로 전환시킨 후 2nd-stage에서는 상업적인 feed 조건과 유사한 반응 혼합물의 조건에서 메탄올 합성 반응을 수행시켜 메탄올에 대한 수율을 높이고자 시도하였다. 또한 이러한 2단계 수소화 반응에서 반응기에 feed되는 H_2/CO_2 의 비를 바꿔 가면서 반응 가스 조성에 따른 메탄올 생성 수율을 살펴보았다. 마지막으로 1st-stage의 역수성가스 반응 촉매를 바꾸어 가면서 그 영향을 살펴보았다. 아울러 XRD 측정을 통하여 반응 전·후의 메탄올 합성 촉매의 특성을 분석하였다.

2. 실험

2-1. 촉매의 제조

본 연구에 사용된 메탄올 합성 촉매인 $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ 는 공침법(co-precipitation)으로 제조하였다. 이 촉매는 상업 촉매와 비슷한 조성이 되도록 $\text{Cu:ZnO:Al}_2\text{O}_3$ 의 중량 퍼센트 비를 49:36:15로 하였으며, 침전제로는 1 M Na_2CO_3 를 사용하였다[11]. 촉매의 제조를 위해서 각 성분의 조성에 따라 각각의 1 M 질산염 수용액을 만든 후 혼합하고 교반시켰다. 온도를 70 °C로 유지하면서 일정량의 1 M Na_2CO_3 수용액을 사용하여 pH가 7±0.2가 되도록 유지시켰다. 제조된 슬러리는 완전히 침전하도록 50 °C에서 60분 동안 방치하였다. 슬러리는 여과시켰고, Na^+ 를 제거하기 위해서 1 l의 증류수로 세척하였다. 다음 110 °C에서 건조시킨 후 350 °C 공기 분위기에서 12시간 소성시켰다. 소성시킨 촉매는 20-30 mesh로 체질하여 반응기에 충전한 다음 250 °C에서 30 ml/min의 유속으로 수소를 흘려 보내면서 2시간 동안 환원시킨 후 반응에 사용하였다.

역수성가스 반응에 사용된 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 및 $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매는 각각 공침법과 함침법으로 제조하였다. 공침법에 사용된 침전제로는 1 M NH_4OH 를 사용하였다. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 촉매의 경우 각 성분의 중량 퍼센트를 88:12로 하였다[11]. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 촉매는 메탄올 합성 촉매와 동일한 방법으로 각각의 질량비가 되도록 1 M $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 수용액을 만든 후 균일한 혼합을 위해 교반시켰으며, 온도는 50 °C로 유지하면서 일정량의 1 M NH_4OH 수용액을 사용하여 pH가 7±0.2가 되도록 하였다. 제조된 슬러리는 완전히 침전시키

기 위해서 50 °C에서 60분 동안 방치하였다. 슬러리는 여과하여 110 °C에서 밤새 건조시킨 후 350 °C, 공기 분위기 하에서 2시간 동안 소성시켰다. 소성시킨 촉매는 20-30 mesh로 체질하여 반응에 사용하였다.

한편, $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ 촉매는 10:90의 중량 퍼센트를 만들기 위하여 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 1.6 g을 취해 NH_4OH 에 녹인 후, 이 용액과 담체 TiO_2 9 g을 혼합한다. 다음 110 °C에서 24시간 건조시킨 후, 350 °C에서 5시간 동안 소성시켰다. 소성시킨 촉매는 20-30 mesh로 체질하여 반응기에 충전한 다음 300 °C에서 30 ml/min의 유속으로 수소를 흘려 보내면서 2시간 동안 환원시킨 후 반응에 사용하였다[12].

2-2. 실험방법

반응기는 3/8" stainless steel 316을 사용하였으며, 촉매층의 반응 온도는 비례제어형 온도조절기를 이용하여 조절하였으며 오차는 ± 1 °C이었다. 반응 압력은 25 bar였으며 back pressure regulator를 이용하여 압력을 조절하였다. 물의 영향을 제거하기 위하여 molecular sieve 3A를 3/8" stainless steel 316 속에 채운 후 1st-stage 반응기와 2nd-stage 반응기 사이에 연결하였다.

2단계 수소화 반응을 수행하기 위해 1st-stage 반응기에 역수성가스 반응 촉매를 1 g 채우고, 2nd-stage 반응기에는 메탄올 합성 반응 촉매 1 g을 충전했다. 역수성가스 반응 촉매로 $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ 촉매 및 $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ 촉매를 사용할 경우 반응 전에 각각 250 °C와 300 °C에서 30 ml/min의 유속으로 수소를 흘려 보내면서 2시간 동안 환원시켰다. 2nd-stage 메탄올 합성 촉매는 250 °C에서 30 ml/min로 수소를 흘려 보내면서 2시간 동안 환원시켰다.

반응기로 유입되는 가스의 유속은 질량유속조절기를 사용하여 조절하였고, 출구 유속은 비누거품유량계로 측정하였다. 이때 각 가스의 유입 압력은 28 bar로 유지시켰다.

반응물 및 생성물의 분석을 위해서 가스크로마토그래피(영인 GC 608D)를 이용하였으며 검출기는 TCD였다. CO_2 , CH_3OH , 및 H_2O 분석을 위하여 chromosorb 102(6 ft, $\Phi 1/8"$)를 사용하였고, 또한 CO_2 , CO , CH_4 를 분석하기 위하여 active carbon(6 ft, $\Phi 1/8"$)을 사용하였다. 또한 6-port sampling valve(0.93 ml)를 이용하여 샘플링하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 1단계 CO_2 수소화 반응과 2단계 수소화 반응의 비교

메탄올을 합성하는 상업 공정은 약 5 vol% 정도의 이산화탄소를 함유하고 나머지는 합성가스(CO/H_2)를 원료로 사용하므로 일산화탄소의 양이 이산화탄소의 양에 비해 상대적으로 많다. 따라서 순수한 CO_2 를 feed시킨 후 1st-stage에서 CO_2 를 CO 로 전환시키는 역수성가스 반응을 수행시켜 2nd-stage에서 CO_2 와 CO 가 함께 존재하는 상태에서 메탄올 합성 반응이 일어나도록 하였다. 또 이 경우와 비교하기 위해 CO_2 로부터 바로 메탄올 합성 반응을 수행하였다.

2단계 수소화 반응시 1st-stage와 2nd-stage 모두 같은 $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ 촉매를 사용했지만, 반응 조건을 달리하여 원하는 방향으로 반응이 진행되도록 하였다. 즉, 1st-stage에서는 CO_2 가 CO 로 전환되는 역수성가스 반응을 수행시키기 위해 400 °C의 반응 온도를 설정하였다. 역수성가스 반응 온도를 400 °C로 설정한 이유는 이 반응이 열역학적으로 흡열반응이기 때문에 고온에서 유리하나 온도를 높일수록 CO 외에 부산물로 CH_4 이 생성되기 때문에 CH_4 의 생성을 억제하면서 CO 를 많이 얻을 수 있는 온도를 설정하기 위해서였다. 2nd-stage는 상업적인 메탄올 합성 공정과 같은 250 °C의 반응 온도를 설정하여 메탄올 합성 반응을 수행하였다. 또한 1st-stage의 역수성가스 반응에서 생기는 물을 제거하기 위해 1st-stage 반응기와 2nd-stage

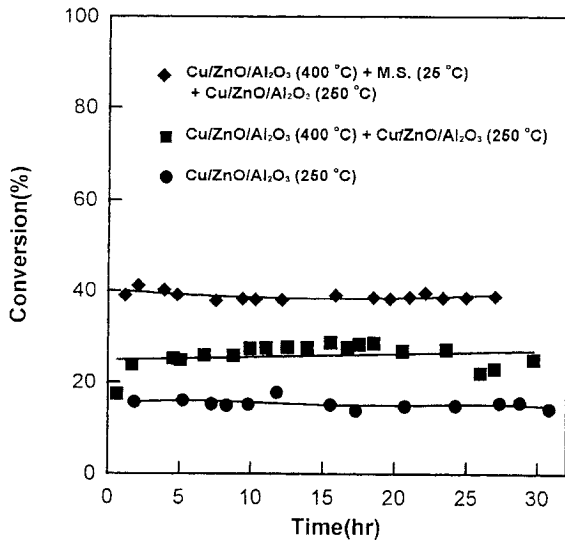


Fig. 1. CO₂ conversion for various configurations of catalyst beds.

반응기 사이에 molecular sieve를 위치시켰다.

Fig. 1은 Cu/ZnO/Al₂O₃ 촉매를 단독으로 사용한 경우(●), 2단계로 Cu/ZnO/Al₂O₃ 촉매와 Cu/ZnO/Al₂O₃ 촉매를 직렬로 연결한 경우(■), 그리고 이들 촉매층 사이에 molecular sieve(M.S.)를 사용한 세 가지 경우(◆)에 대해 반응 시간에 따른 이산화탄소의 전환율을 나타낸 그림이다. 그림에서 보는 것과 같이 2단계 수소화 반응시 이산화탄소의 전환율은 1단계 수소화 반응보다 높게 나타났다. 특히 2단계 수소화 반응시 1st-stage의 역수성가스 반응에서 생기는 물을 제거해 줌으로써 전환율이 향상됨을 확인할 수 있었다. 이러한 물에 대한 영향은 반응에 있어서 생성물을 계속 제거해 줌으로써 정반응 쪽으로 반응이 활발히 진행된다는 르사틀리의 원리와 일치할 뿐만 아니라 Liu 등의 실험결과와도 일치하였다[13]. 순수 CO/H₂로부터 메탄올 합성시 반응 중에 함유된 물은 반응 중 주 중간체로 알려진 formate [HCOO⁻]를 형성하는데 hydroxy(OH⁻)기를 제공함으로써 반응에 직접 참여하는 것으로 동위원소 실험을 통하여 밝혀진 바 있다[14]. 그러나 반응가스 중에 함유된 일정량의 물은 메탄올 생성을 촉진하지만, 물의 분압이 높으면 물은 활성점에 강하게 흡착하여 오히려 메

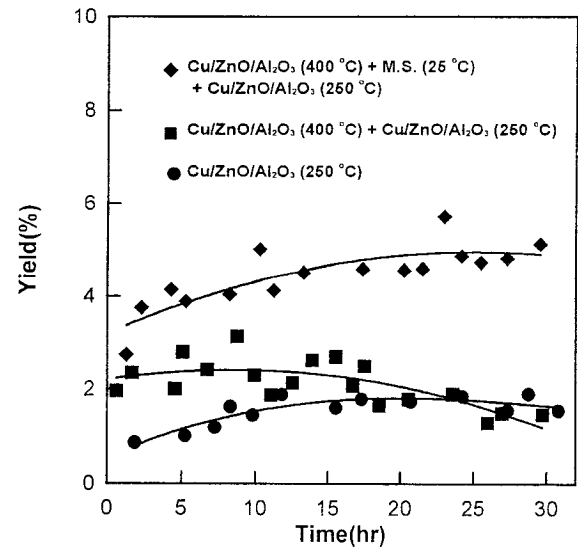


Fig. 3. CH₃OH yield for various configurations of catalyst beds.

탄올 합성 반응을 저지하는 효과가 있다고 보고되었다[13, 14].

선택도에 대한 결과는 Fig. 2에서 보듯이 molecular sieve를 사용한 2단계 수소화 반응의 경우가 1단계 수소화 반응에 비해 메탄올에 대한 선택도가 높게 나타났는데, 이것은 1st-stage의 역수성가스 반응으로부터 생긴 CO가 2단계 메탄올 합성 반응에 영향을 미쳤기 때문이라고 생각된다. 또한 반응 초기에는 molecular sieve가 없는 2단계 수소화 반응의 경우가 1단계 수소화 반응의 경우보다 메탄올에 대한 선택도가 좋았지만, 반응이 계속 진행될수록 오히려 더 떨어졌다. 이것은 반응이 진행될수록 1st-stage의 역수성가스 반응으로부터 생긴 물이 점점 증가하여 메탄올에 대한 선택도를 저하시켰다고 생각된다. 따라서 물에 의한 영향을 제거해 줌으로써 메탄올에 대한 선택도도 향상되었음을 알 수 있었다.

Fig. 3은 시간에 따른 메탄올의 수율을 나타낸 그림이다. 그림에서 보듯이 2단계 수소화 반응에서 CO의 생성과 물에 대한 영향을 제거해 줌으로써 메탄올에 대한 수율은 Cu/ZnO/Al₂O₃+M.S.+Cu/ZnO/Al₂O₃가 가장 뛰어났다. 특히 1단계 수소화 반응의 경우(●)와 비교해 보았을 때 2단계 메탄올 합성 방법의 경우(◆) 약 2-3배의 수율 향상을 얻을 수 있었다.

3-2. 2단계 CO₂ 수소화 반응시 H₂/CO₂ 비에 따른 반응활성 비교

3-2-1. Cu/ZnO/Al₂O₃ 촉매에서 H₂/CO₂ 비에 따른 CO의 생성 비교

1st-stage의 역수성가스 반응 촉매로 Cu/ZnO/Al₂O₃를 이용하고, 400 °C에서 반응가스 조성비(H₂/CO₂)를 바꿔 가면서 CO₂의 전환율과 CO의 선택도를 조사해 보았으며, 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

H₂/CO₂의 조성비를 3으로 했을 때, CO₂의 전환율은 30.5%, CO의 선택도는 93.1%로 대부분 CO가 생성되었다. H₂/CO₂의 조성비를 4로 했을 때 CO₂의 전환율과 CO의 선택도는 각각 32.4 및 93.9%였다. H₂/CO₂의 조성비를 5로 하였을 때는 CO₂의 전환율 35.3 및 CO

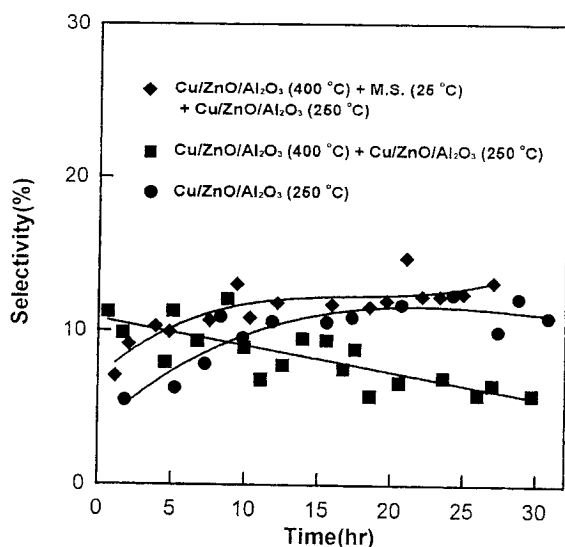


Fig. 2. CH₃OH selectivities for various configurations of catalyst beds.

Table 1. The dependence of CO₂ conversion and CO selectivity on the feed gas ratio(H₂/CO₂)

H ₂ /CO ₂ ratio	CO ₂ conversion(%)	Selectivity(%)	
		CO	CH ₄
3	30.5	93.1	6.9
4	32.4	93.9	6.1
5	35.3	94.6	5.4

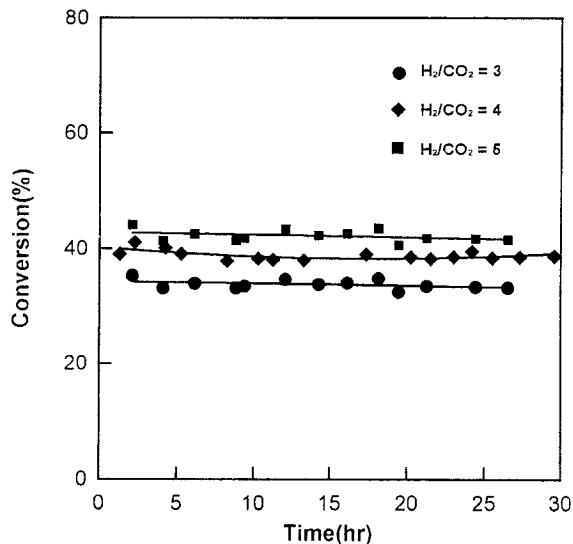


Fig. 4. CO₂ conversion for the configuration of Cu/ZnO/Al₂O₃(400 °C)+M.S.(25 °C)+Cu/ZnO/Al₂O₃(250 °C).

선택도가 94.6 %였다. 이 결과들을 종합해 보면 본 실험 범위에서 반응가스의 조성비가 증가하면 CO₂의 전환율이 증가하였으며, 선택도도 약간 증가함을 알 수 있었다.

3-2-2. 2단계 CO₂ 수소화 반응시 H₂/CO₂ 비에 따른 전환율, 선택도 및 수율

2단계 수소화 반응에서 feed되는 반응 기체의 조성비(H₂/CO₂) 변화에 따른 메탄올 합성 반응 특성을 살펴보았다. 1st-stage 촉매층과 2nd-stage 촉매층을 모두 Cu/ZnO/Al₂O₃로 충전시키고, 그 사이에 molecular sieve를 위치시켜서 물을 제거하였다. 1st-stage 촉매층의 반응 온도는 400 °C, 2nd-stage 촉매층의 온도는 250 °C였다.

반응물의 조성비에 따른 전환율 및 선택도의 변화를 Fig. 4와 5에 나타내었다. Fig. 4에서 볼 수 있는 것과 같이 H₂/CO₂ 비가 증가할수록 CO₂의 전환율은 증가하였다. 선택도는 Fig. 5에서 볼 수 있는 것과 같이 조성비가 4인 경우 가장 높았고, 다음은 3 그리고 조성비가 5인 경우 가장 낮았다.

Klier 등[15]은 Cu/ZnO 촉매 상에서 반응 압력이 7.5 MPa일 때 서로 다른 온도에서 H₂의 몰분율을 0.7로 고정하고 CO₂/CO₂ 비에 따른 메탄올의 생성속도를 연구한 결과 CO₂가 약 5 % 정도 혼입되었을 때 최대의 메탄올 수율을 얻었다고 보고하였다. 여기서 메탄올 합성 촉매는 반응 중에 기상의 CO, CO₂와 일련의 환원, 산화 반응을 거쳐 산화상태가 결정되며, 최대의 메탄올 생성속도를 얻기 위해서는 일정량의 CO와 CO₂가 반응가스 중에 혼입되어 유지되어야 한다고 보고하였다. 그렇지 않고 반응가스 중에 CO₂의 함량이 너무 적으면 활성 성분인 구리가 너무나 환원되어 촉매가 활성을 잃고, CO₂ 함량이 너무 많으면 CO₂가 활성 부위에 경쟁적으로 흡착하여 활성 부위를 막아 버리므로 촉매 활성이 낮아진다고 설명하였다. 본 실험에서는 유입 가스 중 H₂/CO₂ 비가 3, 4, 5일 때 1st-stage의 역수성가스 반응을 거쳐 나오는 CO₂와 CO의 양을 계산하여 본 결과 CO/CO₂의 비는 H₂/CO₂ 비가 증가함에 따라 증가하였다. 따라서 Fig. 5에서와 같이 선택도는 H₂/CO₂ 비가 3일 때보다 4일 때 증가하여 Klier의 실험과 일치하였다. 하지만 H₂/CO₂비가 5일 때에는 다시 선택도가 감소하는 경향을 나타냈는데, 이는 Table 2에서 볼 수 있는 것과 같이 1st-stage 촉매층을 거친 반응 가스(H₂/CO₂)의 조성이 상업적인 반응 가스 조성(H₂/CO₂=2.33)과 비교해 보았을 때 차이가 있기 때문이다. 하지만 H₂/CO₂비가 3과 4인 경우는 상업적인 반응 가스 조성에 근접

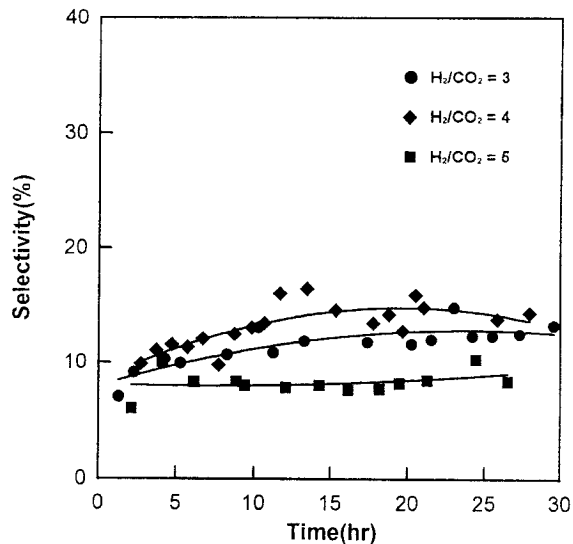


Fig. 5. CH₃OH selectivities for the configuration of Cu/ZnO/Al₂O₃(400 °C)+M.S.(25 °C)+Cu/ZnO/Al₂O₃(250 °C).

Table 2. The effluent gas ratios of the 1st-stage reactor with changing the feed ratio(H₂/CO₂)

	H ₂ /CO ₂ =3	H ₂ /CO ₂ =4	H ₂ /CO ₂ =5	Commercial composition
H ₂ /CO ₂	2.07	2.68	3.12	2.33

하였다. 결론적으로 말하자면 H₂/CO₂ 비가 증가함에 따라 1st-stage에서 생성되는 CO/CO₂ 비가 증가하여 메탄올에 대한 선택도가 향상되었지만 H₂/CO₂ 비가 5일 때는 상업적인 반응 조성과 비교해 보았을 때 수소의 양이 상대적으로 너무 많아 다시 감소했다고 생각된다. Fig. 6은 반응 가스 조성비에 따른 메탄올의 수율을 나타낸 그림으로서 반응 가스 조성비에 대한 메탄올 수율은 4>3>5의 순으로 나타났다.

따라서 본 실험에서는 반응 가스 조성비(H₂/CO₂)가 4일 때 가장 높게 나타났으며 이는 상업적인 조성과 가장 근접한 조성비임을 알 수 있었다.

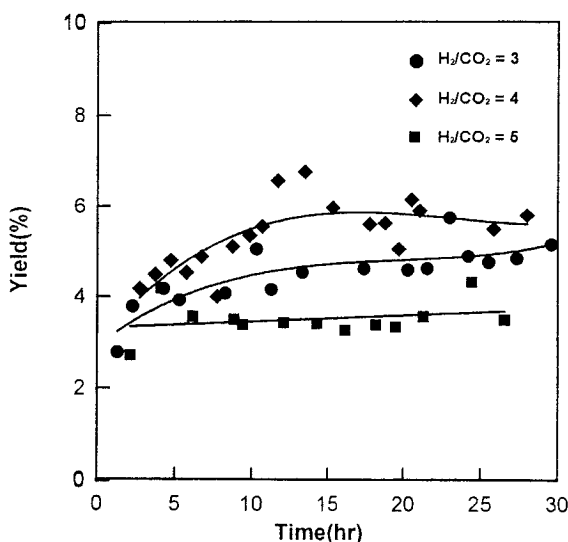


Fig. 6. CH₃OH yields for the configuration of Cu/ZnO/Al₂O₃(400 °C)+M.S.(25 °C)+Cu/ZnO/Al₂O₃(250 °C).

Table 3. CO₂ conversion and CO selectivity for various reverse water-gas shift reaction catalysts

Catalyst	CO ₂ conversion(%)	Selectivity(%)	
		CO	CH ₄
Fe ₂ O ₃ /Cr ₂ O ₃ (400 °C)	28.0	99.3	0.7
MoS ₂ /TiO ₂ (400 °C)	15.4	95.0	5.0
Cu/ZnO/El ₂ O ₃ (400 °C)	30.5	93.1	6.9

Table 4. CO₂ conversion and CO selectivity for various reverse water-gas shift reaction catalysts in two-stage CO₂ hydrogenation reaction

Catalysts for 1st- and 2nd-stage	CO ₂ conv.(%)	Selectivity(%)		
		CH ₃ OH	CO	CH ₄
Fe ₂ O ₃ /Cr ₂ O ₃ (400 °C)+Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	35.4	11.1	87.9	1.0
MoS ₂ /TiO ₂ (400 °C)+Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	24.9	14.3	84.9	0.8
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ (400 °C)+Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	38.3	12.1	86.7	1.2

3-3. 역수성가스 반응 촉매 변화에 따른 반응 활성

역수성가스 반응에 사용한 Cu/ZnO/Al₂O₃ 촉매 외에 Fe₂O₃/Cr₂O₃ 및 MoS₂/TiO₂ 촉매를 사용하여 400 °C, 25 bar 및 반응 가스 조성비 H₂/CO₂=3에서 반응을 수행하였으며 그 결과를 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 볼 수 있듯이 CO의 수율은 Cu/ZnO/Al₂O₃>Fe₂O₃/Cr₂O₃>MoS₂/TiO₂ 순서임을 알 수 있었다.

1st-stage의 역수성가스 반응 촉매 변화에 따른 메탄올 생성을 관찰하기 위해 2단계 CO₂ 수소화 반응을 수행하였다. 1st-stage의 반응 조건은 400 °C, 25 bar, H₂/CO₂=3으로 하였으며 2nd-stage에는 Cu/ZnO/Al₂O₃ 촉매를 충전시키고 반응 온도는 250 °C로 설정하였다. 1st-stage와 2nd-stage 사이에 molecular sieve를 위치시켜 물을 제거하였으며 실험결과를 Table 4에 정리하였다.

Table 4에서 볼 수 있듯이 역수성가스 반응에서 수율이 제일 좋은 Cu/ZnO/Al₂O₃ 촉매의 경우 메탄올 수율이 가장 큼을 알 수 있었다. 따라서 1st stage 역수성가스 반응으로부터 CO를 많이 생성시킬수록 메탄올에 대한 수율이 증가한다는 결론을 얻을 수 있다.

3-4. XRD(X-ray diffraction) 분석

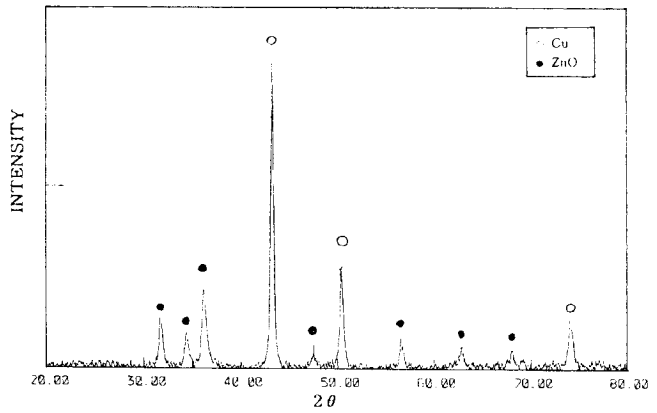
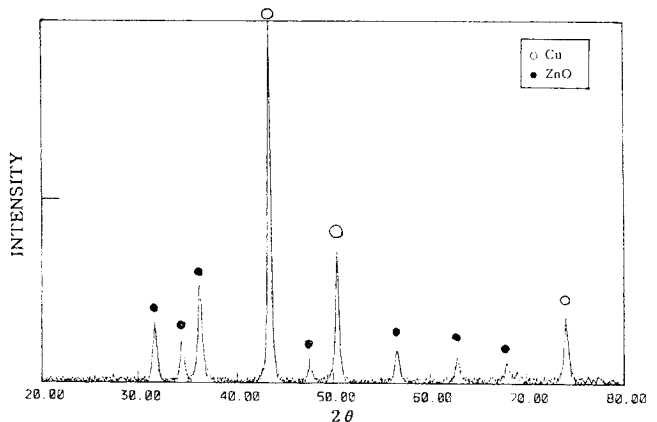
반응 실험 전 · 후 촉매의 상태를 알아보기 위하여 XRD(Rigaku사)를 이용하였다. Fig. 7-8은 Cu/ZnO/Al₂O₃ 촉매의 반응 전 · 후에 대한 XRD 분석 결과이다. Fig. 7에서는 예상대로 Cu의 특성 피크를 2θ 43°, 50.2°, 73.9°에서 볼 수 있다.

반응 후의 XRD 분석 결과를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에서 볼 수 있는 것과 같이 반응 후에도 Cu는 금속 상태로 남아 있었다. Cu/ZnO/Al₂O₃ 촉매의 active site는 Cu₂O 즉 1가 금속인 구리 산화물로 알려져 있는데[16], 그에 반하여 본 실험의 XRD 피크를 보면 촉매의 active site로 알려진 Cu₂O의 피크는 보이지 않고 다만 Cu 금속의 피크만 관찰되었다. 또한 두 그림을 비교해 보았을 때 반응 전 · 후 촉매의 변화가 없음을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

이산화탄소를 2단계 점층 수소화 반응시켜서 메탄올을 합성하는 실험을 수행하여 아래와 같은 결론을 얻었다.

(1) 2단계의 이산화탄소 수소화 반응시 1st-stage에서 생성된 CO가 2nd-stage 메탄올 합성 반응에 기여하여 메탄올 수율이 향상되었다. 특히, 1단계 수소화 반응의 경우와 비교해 보았을 때 2단계 메탄

**Fig. 7.** XRD pattern for Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst after reduction.**Fig. 8.** XRD pattern for Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst after CO₂ hydrogenation(250 °C, 250 bar, H₂/CO₂=4).

올 합성 방법으로 2-3배의 메탄올 수율 향상을 볼 수 있었다.

(2) 2단계 이산화탄소의 수소화 반응시 반응 가스 조성비(H₂/CO₂)가 4일 때 메탄올 수율이 가장 높았으며 이때 1st-stage를 거친 가스의 조성은 상업적인 반응물 조성에 가장 근접하였다.

(3) 역수성가스 반응 촉매의 성능은 반응온도 400 °C, 반응압력 25 bar의 동일한 조건하에서 Cu/ZnO/Al₂O₃>Fe₂O₃/Cr₂O₃>MoS₂/TiO₂ 순서였으며, 2단계 이산화탄소의 수소화 반응시 메탄올 수율도 이 순서와 같았다.

(4) 2단계 이산화탄소의 수소화 반응에서 메탄올의 수율을 높이기 위해서는 1st-stage의 역수성가스 반응 촉매에서 가능한한 CO₂를 CO로 많이 전환시켜야 하며, 반응기에 유입되는 반응물의 조성(H₂/CO₂)은 1st-stage를 거친 가스의 조성이 상업적인 반응물 조성에 근접하도록 만들어야 한다.

참고문헌

1. Aresta, M. and Forti, G.: "Carbon Dioxide as a Source of Carbon", NATO ASI Series, C206(1986).
2. Ayers, W. M.: "Catalytic Activation of Carbon Dioxide", ACS Symposium Series, 362(1988).
3. Halmann, M. M.: "Chemical Fixation of Carbon Dioxide: Method for Recycling CO₂ into Useful Products", CRC Press, 1(1993).
4. MacDongall, L. A.: *Catal. Today*, **8**, 337(1991).
5. Kung, H. H.: *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **22**, 235(1980).

6. Klier, K.: *Adv. Catal.*, **31**, 243(1980).
7. Sneeden, R. P. A. and Bart, J. C. J.: *Catal. Today*, **2**, 1(1987).
8. Kieffer, R., Ramaroson, E., Deluzarche, A. and Trambouze, Y.: *React., Kinet. Catal. Lett.*, **16**, 207(1981).
9. Tranbouze, Y., Bardet, R. and Carzet, J. T.: *J. Chem. Phys.*, **18**, 135(1981).
10. Chinchin, G. C., Momsfield, K. and Spencer, M. S.: *Chemtech.*, 692(1990).
11. Stiles, A. B.: "Catalyst Manufacture", Dekker, 127(1983).
12. Halmann, M. M.: "Chemical Fixation of Carbon Dioxide Method for Recycling CO₂ into Useful Products", CRC Press, 46(1993).
13. Liu, G., Willcox, D., Garland, M. and Kung, H. H.: *J. Catal.*, **90**, 139(1984).
14. Vedage, G. A., Pitchai, R., Herman, R. G. and Klier, K.: "Proceedings, 8th International Congress on Catalysis", **2**, 47(1984).
15. Dominguez, J. M., Simmons, G. W. and Klier, K.: *J. Mol. Catal.*, **20**, 218(1984).
16. Herman, R. G., Klier, K., Simmons, G. W., Finn, B. P., Bulko, J. B. and Kobylinski: *J. Catal.*, **56**, 407(1979).