

고정층 재순환 반응기에서 이산화탄소의 수소화

김준식* · 강 용† · 이상봉* · 최명재* · 이규완*

충남대학교 화학공학과

*한국화학연구원 화학기술부 환경자원팀

(2002년 4월 1일 접수, 2002년 6월 13일 채택)

Hydrogenation of CO₂ in a Fixed Bed Recycle Reactor

Jun Sik Kim*, Yong Kang†, Sang Bong Lee*, Kyu Wan Lee* and Myoung Jae Choi*

Dept. of Chem. Eng., Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

*Environment and Resources Team, KRICT, Daejeon 305-600, Korea

(Received 1 April 2002; accepted 13 June 2002)

요 약

이산화탄소의 수소화 반응 전환율(X_{CO_2})을 증가시키기 위하여 재순환 반응기를 도입하였다. 이산화탄소의 수소화는 Fe-K/ Al_2O_3 촉매를 이용하여 수행하였다. 고정층 반응기에서 반응 전환율은 반응온도와 체류시간(τ_{mod})의 증가에 따라 증가하였다. 고정층 반응기의 적절계에서 X_{CO_2} 는 68.5% ($T=300^\circ C$, $P=1.0 MPa$, $H_2/CO_2=3$ and $SV=1,000 \text{ ml/g}_{cat}\cdot\text{hr}$)로 동일조건인 단일 고정층 반응기의 전환율인 40.8% 보다 증가하였다. 고정층 재순환 반응기에서 이산화탄소의 반응 전환율은 재순환 비(R)의 증가에 따라 증가하였고, 기체 반응물의 총 공간속도(SV_T)가 증가함에 따라 SV_T 가 5,000 $\text{ml/g}_{cat}\cdot\text{hr}$ 부근에서 최대값을 나타내었다. 재순환 반응기에서 얻은 최대 X_{CO_2} 는 75.6% ($T=300^\circ C$, $P=1.0 MPa$, $H_2/CO_2=3$, $R=6$ and $SV_T=4,000 \text{ ml/g}_{cat}\cdot\text{hr}$)로 나타났다. 이산화탄소의 수소화 반응 전환율의 결정에는 반응가스의 재순환 비율, 생성된 수증기와 액상탄화수소의 효과적인 분리 및 반응가스의 촉매량에 대한 체류시간 그리고 이 반응의 평형 전환율이 주요인자로 나타났다.

Abstract – A catalytic fixed-bed recycle reactor was proposed to increase the level of reaction conversion in conducting the hydrogenation of CO₂. The hydrogenation of CO₂ was carried out over Fe-K/ Al_2O_3 catalyst. The conversion of carbon dioxide (X_{CO_2}) increased with increasing reaction temperature and modified residence time (τ_{mod}) in the fixed bed single reactor. In series reactors, the X_{CO_2} increased up to the level of 68.5% ($T=300^\circ C$, $P=1.0 MPa$, $H_2/CO_2=3$ and $SV=1,000 \text{ ml/g}_{cat}\cdot\text{hr}$) in comparison with the level of 40.8% in the fixed bed single reactor at the same conditions. The X_{CO_2} increased with increasing recycle ratio(R) and exhibited a maximum value with increasing total space velocity (SV_T). The maximum X_{CO_2} was the level of 75.6% ($T=300^\circ C$, $P=1.0 MPa$, $H_2/CO_2=3$, $R=6$ and $SV_T=4,000 \text{ ml/g}_{cat}\cdot\text{hr}$) in the recycle reactor when the SV_T was 5,000 $\text{ml/g}_{cat}\cdot\text{hr}$. From the results of this study, it was found that the recycle ratio of reactant gas, effective separation of water vapor and liquid hydrocarbon, modified residence time and equilibrium conversion level of the reaction were important factors to determine the conversion level of the hydrogenation of carbon dioxide.

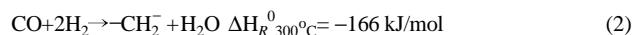
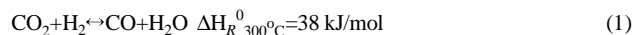
Key words: Carbon Dioxide, Catalyst, Hydrogenation, Hydrocarbon, Recycle Reactor

1. 서 론

과도한 화석 연료 사용으로 인한 대량의 이산화탄소 발생은 지구 온난화에 커다란 영향을 주는 원인으로 이의 저감을 위한 다양한 기술개발이 이루어지고 있다. 이들 이산화탄소의 저감 기술 중 화학적 전환 방법으로 촉매를 이용한 수소화 방법이 대량의 이산화탄소를 처리할 수 있는 효과적인 방법일 뿐만 아니라 이산화탄소를 고부가가치의 화학원료나 액상연료로 전환할 수 있는 타당한 처리방법으로 알려져 있다[1-4]. 최근에는 자원 고갈에 대한 우려와 유가상승으로 인하여 합성

가스나 천연가스로부터 액상연료의 제조 기술을 발전시키기 위한 연구와 더불어 이산화탄소의 재활용도 유용한 탄소원으로 특별한 관심이 모아지고 있다[5-8].

이산화탄소의 수소화 반응은 2단계의 반응으로 진행되는 데 그 첫 단계는 CO₂에서 CO로 전환되는 역 수성가스 전환반응(reverse water gas shift reaction)으로 식 (1)과 같으며 둘째 단계는 전환된 CO가 FT(Fischer-Tropsch) 반응으로 식 (2)에서처럼 탄화수소로 전환되는 반응으로 나타낼 수 있다[4-6].



†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: kangyong@cnu.ac.kr

이산화탄소의 수소화 공정을 통한 탄화수소의 합성은 기존의 FT 합성 공정과 유사한 공정으로 직접적으로 연계될 수 있기 때문에 이는 환경적 FT(EFT, Environmental Fischer-Tropsch) 합성이라 할 수 있다. 지금까지 이산화탄소의 수소화에 관한 연구는 주로 FT 반응에서 이용되어 온 촉매들을 바탕으로 연구가 이루어져 왔으며 이들 촉매 중 알루미나를 지지 체로한 Fe-K 촉매가 고부가가치의 화학원료나 액상 탄화수소로 전환하기에 가장 적합한 촉매로 보고 되고 있다[9-12]. 그러나 이산화탄소의 수소화는 수증기의 생성에 의한 역반응이나 저해 작용 등 열역학적인 제한으로 낮은 평형 전환율을 나타내고 있어 공정 개선을 통한 이산화탄소의 반응 전환율을 높이는 것이 시급한 당면 과제라 할 수 있다.

FT 합성 공정의 경우 반응물의 전환율과 고부가가치 탄화수소의 선택성을 높이기 위한 공정 개발로 운전 조건이나 반응기 설계에 대한 변화로 다양한 공정 개발이 이루어져 왔으며 반응물의 전환율과 생산성을 높이는 공정으로 미반응 가스의 재순환 공정이 타당한 것으로 알려져 있다[13-17]. 따라서 본 연구에서는 이산화탄소의 반응 전환율을 높이기 위하여 미 전환된 반응가스를 분리 처리하여 재순환시키는 재순환 반응계를 고안하였으며 이 반응계에서 이산화탄소의 수소화 반응 특성을 고찰하였다. 또한, Fe-K/Al₂O₃ 촉매를 사용한 각각의 실험조건에서 운전변수가 반응 전환율 및 생성물의 선택성에 미치는 영향을 검토하였다.

2. 실험

2-1. 촉매의 제조

본 실험에 사용된 Fe-K/Al₂O₃ 촉매는 합침에 의하여 제조하였다. Fe-K/Al₂O₃의 조성은 담체로 사용된 γ -Al₂O₃에 대해 Fe이 20 wt%로 담지 되도록 하였고 조촉매로 K를 첨가하여 촉매 조성 Fe:K:Al₂O₃가 20:7:100 wt%가 되도록 하였다. 제조절차는 합침조에 γ -Al₂O₃, Fe(NO₃)₃·9H₂O와 K₂CO₃ 수용액을 비율을 조정하여 넣고 교반시키면서 80 °C, 감압(650 mmHg) 분위기로 용매를 증발시켜 겔 상태가 되도록 하였다. 겔 상태의 촉매를 110 °C에서 24시간 건조 시킨 후 500 °C에서 6시간 소성하였다. 소성된 촉매는 CIP(Cold Isostatic Pressure, Fluitron Inc.)로 압축 성형하여 입경 범위가 355-850 μ m인 것을 사용하였다. 촉매의 환원은 450 °C, 상압하에서 24시간 동안 300 ml/min의 수소를 흘려 환원시킨 후 사용하였다. 촉매의 조성과 특성은 Table 1에 나타내었다.

2-2. 실험장치

실험에 사용된 고정층 재순환 반응기(1.6 cm-ID×60 cm-High)의 장치도는 Fig. 1과 같은데 반응장치는 반응 가스 공급부와 고정층 반응기, 가스 순환부, 생성물 분리 장치 그리고 생성물 분석 장치로 구성되어 있다. 실험은 21 g의 촉매를 반응기에 투입한 후 반응가스(CO₂, H₂)를 MFC(Mass Flow Controller, Brooks Instrument, 5850E)로 유량을 조절하여 H₂/CO₂의 비율을 3이 되도록 하였으며 순수 원료 가스의 공간속도(SV_F, Space Velocity of Fresh feed gas)는 300-4,000 ml/g_{cat}·hr가 되도록 하였다. 미 반응물의 재순환을 위해 반응기에서 생성된 물과 탄소수가 5이상인 액상 생성물은 기액 분리기 및 열교환기와 응축기를 이용하여 가스들과 분리되도록 하였다. 한편, 응축되지 않은 CO₂, CO, CH₄ 그리고 C₂-C₄ 가스들은 가스 압축기(gas booster, Burbank CA,

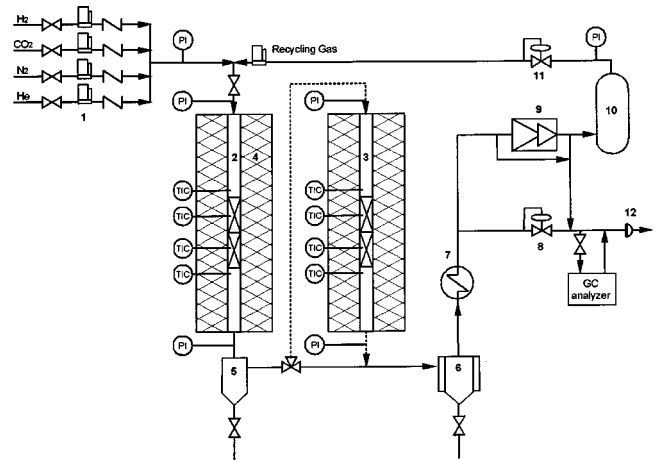


Fig. 1. Experimental apparatus.

1. Mass flow controller
2. Fixed bed 1st reactor
3. Fixed bed 2nd reactor
4. Electric heater
5. Gas-liquid separator
6. Condenser
7. Heat exchanger
8. Back pressure regulator
9. Gas compressor
10. Buffer tank
11. Pressure regulator
12. Wet gas meter

Haskel)로 압축하여 MFC를 이용하여 재순환 가스의 공간속도(SV_R, space velocity of recycle gas)를 조절하여 총 공간속도(SV_T, space velocity of total gas)가 570-7,000 ml/g_{cat}·hr(촉매: 21 g, H₂/CO₂=3)가 되도록 하여 반응을 수행하였다. 반응 온도는 3-zone히터를 반응기의 외벽에 설치하고 열전쌍과 PID 온도조절기를 이용하여 250-350°C로 온도를 제어하였다. 반응 압력은 1 MPa에서 운전하였으며 BPR(Back Pressure Regulator, Tescom Co.)를 이용하여 반응기의 압력을 조절하였다.

기체상 생성물은 가스 크로마토그래피(GC, Younglin Instrument Co., M600D)를 이용하여 온라인으로 분석하였다. GC 분석은 질소를 내부 표준(internal standard) 물질로 하여 GC-TCD에서, CO 그리고 CH₄를 정량 분석하였고 탄화수소 생성물은 GC-TCD에서 얻어진 CH₄의 양을 기준으로 하여 GC-FID에서 분석하였다.

3. 결과 및 토론

기존의 FT 반응은 주어진 어느 온도범위에서나 100%의 평형 전환율을 나타내는 반면, 이산화탄소의 수소화 반응은 Fig. 2에서 보는 바와 같이 조성 A(H₂, CO₂, CO, H₂O)의 경우 계산된 평형 전환율은 온도의 증가에 따라 증가하여 450°C에서 45%의 전환율을 나타내며, 탄화수소의 생성을 고려한 조성 B(H₂, CO₂, CO, H₂O, CH₄, C₃H₈)의 경우에는 75%정도의 평형 전환율을 나타내는 것으로 보고 되었다[5]. 이는 이산화탄소의 수소화 반응이 열역학적인 제한을 가지고 있음을 의미하는데, CO₂와 H₂ 반응물의 분압감소와 반응 생성물인 수증기에 의해 반응이 억제되어 낮은 X_{CO₂}을 나타내고 있다고 할 수 있다.

본 실험에서 이산화탄소의 전환율(X_{CO₂}) 그리고 CO의 수율(Y_{CO})과 탄화수소의 수율(Y_{HC})은 다음 식들로부터 결정하였다.

$$X_{CO_2} = \frac{\text{moles of } CO_2 \text{ reacted}}{\text{moles of } CO_2 \text{ fed}} \times 100$$

$$= \frac{\text{moles of } CO_2 \text{ fed} - \text{moles of } CO_2 \text{ unreacted}}{\text{moles of } CO_2 \text{ fed}} \times 100 \quad (3)$$

$$Y_{CO} = \frac{\text{moles of CO formed}}{\text{moles of } CO_2 \text{ fed}} \times 100 \quad (4)$$

Table 1. Composition and properties of Fe-K based catalysts

Catalyst	Composition [wt%]	BET surface area [m ² /g]	CO ₂ uptake [μmol/g]	H ₂ uptake [μmol/g]
Fe-K/Al ₂ O ₃	Fe : K : Al ₂ O ₃ (20 : 7 : 100)	92	514	20

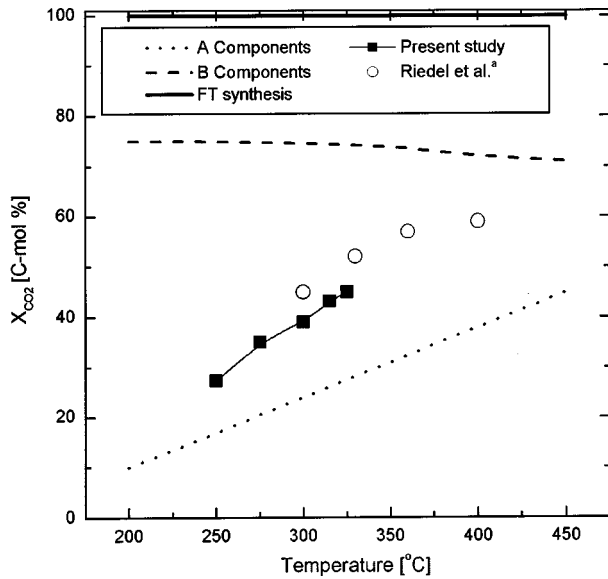


Fig. 2. Effects of temperature on X_{CO_2} in a fixed bed reactor without recycle ($P=1$ MPa, $H_2/CO_2=3$, present study: $SV=2,000$ ml/ g_{cat} .hr, a: $SV=168$ ml/ g_{cat} .hr, A components: H_2 , CO_2 , CO and H_2O , B: components: H_2 , CO_2 , CO , H_2O , CH_4 and C_3H_8 , FT synthesis: H_2 , CO and H_2O).

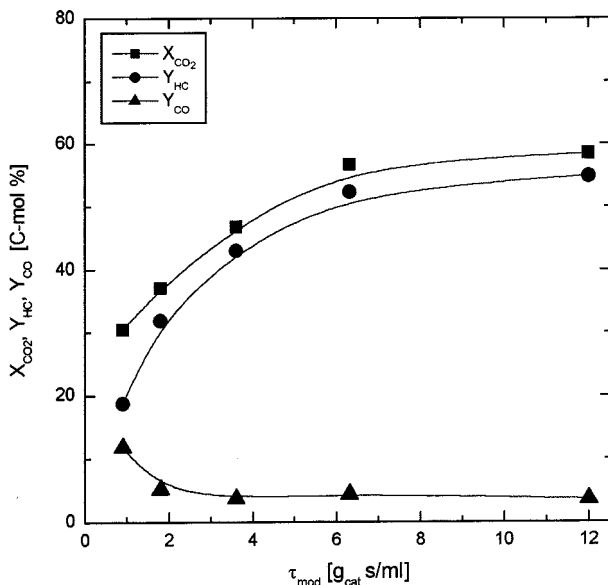


Fig. 3. Effects of τ_{mod} on the X_{CO_2} , Y_{HC} and Y_{CO} in a fixed bed reactor without recycle ($T=300^\circ C$, $P=1$ MPa, $H_2/CO_2=3$).

$$Y_{HC}=X_{CO_2}-Y_{CO} \quad (5)$$

이산화탄소의 수소화 반응 전환율은 고정층 반응기에서 체류시간의 증

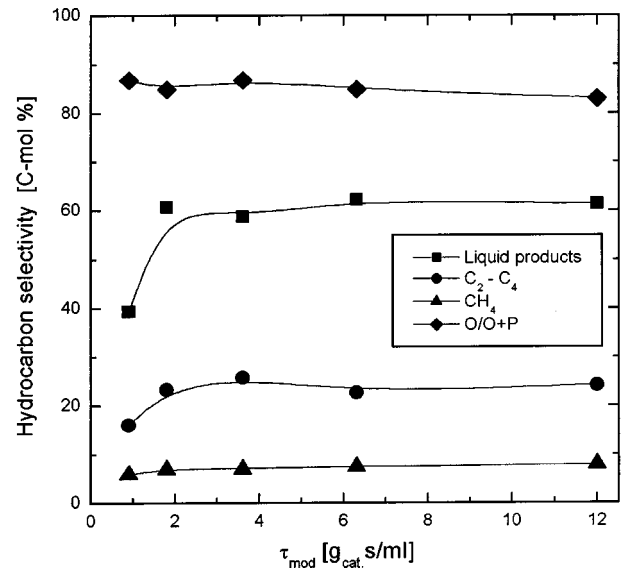


Fig. 4. Effects of τ_{mod} on the hydrocarbon selectivity in a fixed bed reactor without recycle ($T=300^\circ C$, $P=1$ MPa, $H_2/CO_2=3$).

가에 따라 증가하게 되는데, 이 체류시간의 증가에 따른 반응 전환율(X_{CO_2})과 탄화수소의 수율(Y_{HC}) 그리고 중간체인 일산화탄소(Y_{CO})의 수율을 Fig. 3에 나타내었다. 반응물의 체류시간은 촉매 양에 대한 반응가스의 체류시간으로 다음식과 같이 수정된 체류시간(τ_{mod})으로 표현하였다.

$$\tau_{mod} = \frac{m_{cat}(\text{amounts of catalyst, } g_{cat.})}{V_f(\text{volumetric flow rate of feed gas, ml/s})} \quad (6)$$

Fig. 3에서 τ_{mod} 의 증가에 따라 X_{CO_2} 와 Y_{HC} 는 증가하였고 Y_{CO} 는 감소하였다. 이는 τ_{mod} 의 증가에 따라 촉매상에서 반응물 간의 접촉시간의 증가에 따른 변화로 설명할 수 있다. 그러나 체류시간이 6.2 $g_{cat.}/ml$ 이상에서는 τ_{mod} 이 증가하여도 열역학 평형에 의해 X_{CO_2} 는 거의 변화하지 않는 것을 알 수 있다.

한편, 생성물의 선택성(selectivity)은 중간체인 CO 를 포함한 생성물 전체에 대한 각 성분의 mol% 비로 나타내었으며 이산화탄소 수소화 반응의 생성물인 탄화수소는 부산물인 메탄(CH_4), 탄소범위가 C_2-C_4 인 기상 생성물 그리고 탄소량이 C_5 이상인 액상 생성물로 구분하였다. 이들 생성물의 선택성은 τ_{mod} 이 짧은 범위($\tau_{mod}=3$ 이하)에서는 체류시간의 변화에 따라 영향을 받는 것으로 나타났지만 체류시간이 증가함에 따라 생성물의 선택성은 큰 영향을 받지 않는 것으로 나타났다(Fig. 4).

이산화탄소의 반응 전환율을 높이기 위한 공정으로 2개의 고정층 반응기를 직렬로 연결하여 이산화탄소의 수소화 반응을 수행하여 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 직렬 반응기에서 X_{CO_2} 의 전환율은 68.5%로 단일 반응기에서의 40.8%보다 높은 값을 나타내었다. 이는 첫 번째 반응기(1st reactor)에서 생성된 물과 액상 탄화수소를 분리하였으므로 두 번째 반응기(2nd reactor)에서 이들 성분에 의한 반응의 저해작용이

Table 2. Carbon dioxide conversion and product selectivity

Operation mode	X_{CO_2} [C-mol%]	CO Sel. [C-mol%]	Hydrocarbon distribution [C-mol%]								O/O+P ratio [%]
			C_1 Sel.	C_2 Sel.	C_2 Sel.	C_3 Sel.	C_3 Sel.	C_4 Sel.	C_4 Sel.	$>C_5$ Sel.	
Single reactor	40.8	11.1	7.4	5.8	1.4	9.6	1.1	7.0	0.9	55.7	86.8
Series reactors	68.5	13.7	10.1	4.9	2.4	6.5	1.1	3.4	0.8	57.1	77.5
Recycle reactor	75.6	2.2	7.3	3.8	2.2	7.4	1.2	3.8	0.8	71.3	78.1

($T=300^\circ C$, $P=1.0$ MPa, $H_2/CO_2=3$, Single reactor: $SV=1,000$ ml/ g_{cat} .hr, Series reactors: $SV=1,000$ ml/ g_{cat} .hr, Recycle reactor: $R=6$, $SV_T=4,000$ ml/ g_{cat} .hr).

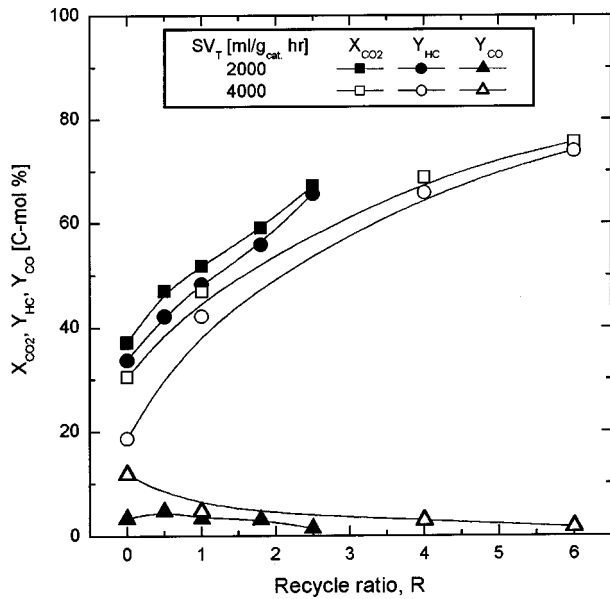


Fig. 5. Effects of R on the X_{CO_2} , Y_{HC} and Y_{CO} in a fixed bed recycle reactor ($T=300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{ MPa}$, $H_2/CO_2=3$).

감소하였으며, 두 번째 반응기에 공급되는 가스량의 감소에 의한 반응 기체의 체류시간 증가로 해석할 수 있다. 이와 같은 결과로 본 연구에서는 이산화탄소의 전환율을 높이기 위한 공정으로 단일 반응기의 미전환 반응물을 재순환하는 반응 공정을 도입하였다. 재순환 반응공정에서 사용된 공간속도(SV , space velocity)와 재순환 비(R , recycle ratio) 그리고 총 공간속도(SV_T , total space velocity)는 각각 식 (7), (8) 및 (9)과 같다.

$$SV = \frac{V_f(\text{hourly volumetric flow rate of feed gas, ml/hr})}{m_{cat}(\text{amounts of catalyst, g}_{cat.})} \quad (7)$$

$$R = \frac{SV_R(\text{space velocity of recycle feed gas, ml/g}_{cat.}\text{hr})}{SV_F(\text{space velocity of fresh feed gas, ml/g}_{cat.}\text{hr})} \quad (8)$$

$$SV_T(\text{total space velocity}) = SV_R + SV_F \quad (9)$$

재순환 반응기에 재순환되는 가스는 미전환 반응 가스인 CO₂, H₂ 그리고 중간체인 CO 이었으며, 액상으로 분리되지 않은 메탄과 가스 생성물(C₂-C₄)도 재순환하였다. 일정한 SV_T 에서 재순환 비율의 증가에 따른 X_{CO_2} 와 Y_{HC} 그리고 Y_{CO} 의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 X_{CO_2} 는 재순환 비(R)의 증가에 따라 증가하였다. 이는 일차적으로 수증기와 액상 탄화수소의 분리에 의해 반응 저해작용이 감소되었기 때문으로 사료된다. 또한, 일정한 SV_T 에서 재순환 비율의 증가는 SV_R 비율의 증가를 가져와 이에 따른 반응기에 공급되는 가스의 조성에 중간체인 CO 뿐만 아니라 메탄과 가스 생성물(C₂-C₄) 농도의 증가에 기인한 열역학적인 평형 전환율이 증가하는 것도 이산화탄소의 반응 전환율을 높이는 데 기여한 것으로 판단된다.

일정한 SV_F 에서 재순환 비율을 증가시켜 SV_T 의 증가에 따른 X_{CO_2} 와 Y_{HC} 그리고 Y_{CO} 의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 X_{CO_2} 와 Y_{HC} 는 SV_T 의 증가에 따라 최대값을 나타내고 감소하는 경향을 나타내었다. 이 그림에서 X_{CO_2} 의 증가는 앞서서도 언급하였듯이 SV_R 의 증가에 따라 반응기에 공급되는 반응가스의 조성변화로 열역학적인 평형이 X_{CO_2} 의 증가에 유리하게 작용하였으며 물과 액상 탄화수소의 제거와 더불어 선택유속의 증가에 의한 효과적인 반응열의 제거에 기인한 것으로 해석할 수 있다. Fe-K 촉매 비활성화의 주요인자는 촉매 활

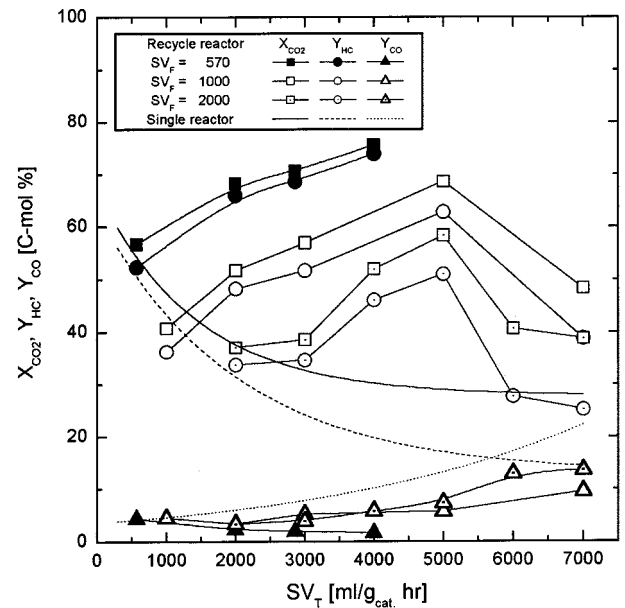


Fig. 6. Effects of SV_T on the X_{CO_2} , Y_{HC} and Y_{CO} in a fixed bed recycle reactor ($T=300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=1\text{ MPa}$, $H_2/CO_2=3$).

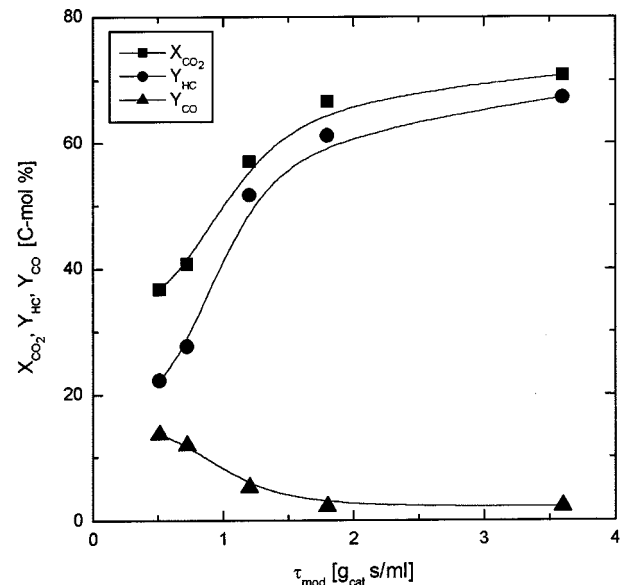


Fig. 7. Effects of τ_{mod} on the X_{CO_2} , Y_{HC} and Y_{CO} in a fixed bed recycle reactor ($T=300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=1\text{ MPa}$, $H_2/CO_2=3$, $R=2$).

성점에 탄소의 침적이 원인으로 알려져 있으며[18] 본 실험에서 SV_T 가 5,000 ml/g_{cat.} hr 이상인 경우에 X_{CO_2} 의 감소 원인은 SV_R 의 증가에 의한 과도한 탄화수소의 공급으로 상대적으로 촉매 활성점에 탄소 침적의 증가에 기인한 것으로 설명할 수 있다. 또한, 공간속도의 증가에 따른 X_{CO_2} 의 감소는 반응물의 체류시간 감소에 기인한 것으로도 판단된다. 따라서 SV_T 가 5,000 ml/g_{cat.} hr 근처가 재순환 반응기에서 X_{CO_2} 을 높일 수 있는 SV_T 의 최적 조건이라 할 수 있다.

재순환 반응기에서 X_{CO_2} 와 Y_{HC} 그리고 Y_{CO} 에 대한 체류시간(τ_{mod})의 영향을 Fig. 7에 나타내었다. X_{CO_2} 와 Y_{HC} 는 τ_{mod} 의 증가에 따라 증가하였고 Y_{CO} 는 점차 감소하였다. 이는 반응가스와 촉매간의 접촉시간의 증가로 설명할 수 있으며 Fig. 3의 단일 반응기에 비하여 짧은 체류시간($\tau_{mod}=2$)에 높은 전환율을 보여 주고 있다. 또한, τ_{mod} 의 증가에 따른 탄화수소의 선택성(Fig. 8)은 메탄(CH₄)과 기상 생성물(C₂-C₄) 그리

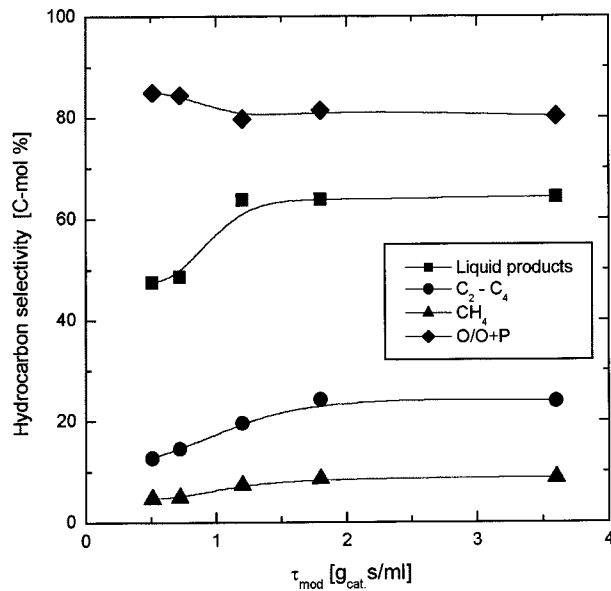


Fig. 8. Effects of τ_{mod} on the hydrocarbon selectivity in a fixed bed recycle reactor ($T=300^\circ\text{C}$, $P=1\text{ MPa}$, $H_2/CO_2=3$, $R=2$).

고 액상 생성물(C_5 이상) 모두가 체류시간(τ_{mod})의 증가에 따라 증가하여 안정된 값을 나타냈으며 올레핀 선택성(O/O+P, Olefin/Olefin+Paraffin)은 τ_{mod} 의 증가에 따라 약간 감소하는 경향을 나타내었다. 이들 결과는 단일 반응기(Fig. 4)와 유사한 특성을 나타내었다.

이상의 실험결과로 이산화탄소 수소화에서 고정층 단일 반응기보다 직렬 반응기나 재순환 반응기를 이용할 경우 X_{CO_2} 을 높이기 유리하였고 직렬 반응기에서 새로운 반응기의 설치를 위한 추가적인 비용과 촉매 당 생산성의 저하 등의 문제점을 고려할 경우 재순환 반응기가 타당한 대체 공정임을 확인 할 수 있었다.

4. 결 론

Fe-K/Al₂O₃ 촉매를 이용한 이산화탄소 수소화 반응에서 이산화탄소의 전환율(X_{CO_2})을 증가시키기 위하여 재순환 반응 공정을 도입하여 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 단일 고정층 반응기에서 X_{CO_2} 는 반응온도와 체류시간(τ_{mod})의 증가에 따라 증가하였으며 직렬 고정층 반응기에서 X_{CO_2} 는 68.5% ($T=300^\circ\text{C}$, $P=1.0\text{ MPa}$, $H_2/CO_2=3$ and $SV=1,000\text{ ml/g}_{cat.}\text{hr}$)로 동일조건인 단일 고정층 반응기에서의 40.8% 보다 크게 증가하였다.

(2) 재순환 고정층 반응기에서 X_{CO_2} 는 재순환 비율(R)의 증가에 따라 증가하였고, 총 공간속도(SV_T)의 증가에 따라 SV_T 가 5,000 ml/g_{cat.}hr 부근에서 최대값을 나타내었으며 체류시간(τ_{mod})의 증가에 따라 증가하였다. 최대 반응 전환율은 75.6% ($T=300^\circ\text{C}$, $P=1.0\text{ MPa}$, $H_2/CO_2=3$, $R=6$ and $SV_T=4,000\text{ ml/g}_{cat.}\text{hr}$)로 나타났다.

(3) 이산화탄소의 수소화 반응 전환율의 결정에는 반응가스의 재순환 비율, 생성된 수증기와 액상 탄화수소의 효과적인 분리 및 반응가스의 촉매량에 대한 체류시간 그리고 이 반응의 평형 전환율이 주요인자로 나타났다.

사용기호

$m_{cat.}$: amounts of catalyst [g _{cat.}]
P	: pressure [MPa]
R	: recycle ratio [-]
SV_T	: space velocity of total gas [ml/g _{cat.} hr]
SV_F	: space velocity of fresh feed gas [ml/g _{cat.} hr]
SV_R	: space velocity of recycle gas [ml/g _{cat.} hr]
T	: temperature [$^\circ\text{C}$]
V_f	: volumetric flow rate of feed gas [ml/s]
X_{CO_2}	: CO ₂ conversion
Y_{CO}	: CO yield
Y_{HC}	: total hydrocarbon yield
τ_{mod}	: modified residence time [g _{cat.} s/ml]

참고문헌

- Fujimoto, K., Omata, K., Nozaki, O. and Han, Y.: *Energy Convers. Mgmt.*, **33**, 529(1992).
- Inui, I., Hara, H., Takeguchi, T., Ichino, K., Kim, J. B., Iwamoto, S. and Pu, S. B.: *Energy Convers. Mgmt.*, **38**, 385(1997).
- Park, Y. K., Park, K. C. and Ihm, S. K.: *Catalysis Today*, **44**, 165 (1998).
- Riedel, T., Claeys, M., Schulz, H., Schaub, G., Nam, S. S., Jun, K. W., Choi, M. J., Kishan, G. and Lee, K. W.: *Appl. Catal. A*, **186**, 201 (1999).
- Riedel, T., Schaub, G., Jun, K. W. and Lee, K. W.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 1355(2001).
- Dry, M. E.: *Appl. Catal.*, **138**, 319(1996).
- Satterfield, C. N., Huff, Jr., G. A., Stenger, H. G., Carter, J. L. and Madon, R. J.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **24**, 450(1985).
- Steynberg, A. P., Espinoza, R. L., Jager, B. and Vosloo, A. C.: *Appl. Catal.*, **186**, 41(1999).
- Yan, S. R., Jun, K. W., Hong, J. S., Choi, M. J., Lee, K. W.: *Appl. Catal.*, **194**, 63(2000).
- Choi, P. H., Jun, K. W., Lee, S. J., Choi, M. J. and Lee, K. W.: *Catalysis Letters*, **40**, 115(1996).
- Nam, S. S., Lee, S. J., Kim, H., Jun, K. W., Choi, M. J. and Lee, K. W.: *Energy Convers. Mgmt.*, **38**, 397(1997).
- Nam, S. S., Kim, H., Kishan, G., Choi, M. J. and Lee, K. W.: *Appl. Catal.*, **179**, 155(1999).
- Hu, Y. C.: *Hydrocarbon Processing*, **May**, 88(1983).
- Kim, J. K., Moon, I., Joo, O. S. and Han, S. H.: *HWAHAK KONG-HAK*, **37**, 670(1999).
- Raje, A., Inga, J. R. and Davis, B. H.: *Fuel*, **76**, 273(1997).
- Luyben W. L.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 1529(2000).
- Kim, J. S., Kim, H. K., Lee, S. B., Choi, M. J., Lee, K. W. and Kang, Y.: *Korean J. Chem. Eng.*, **18**, 463(2001).
- Hwang, J. S., Jun, K. W. and Lee, K. W.: *Appl. Catal.*, **208**, 217 (2001).