

CuO-ZnO-Al₂O₃ 촉매에서의 메탄올 수증기 개질반응에 대한 반응속도와 유효성인자

임미숙*, 서승혁**

* 계명대학교 박사후 과정

**계명대학교 화학공학과

Kinetic and Effectiveness Factor for Methanol Steam Reforming over CuO-ZnO-Al₂O₃ Catalysts

Mee-Sook Lim*, Soong-Hyuck Suh**

*Post-doc., Keimyung University

**Department of Chemical Engineering, Keimyung University
1000, Sindangdong Dalseogu, Daegu, 704-701, Korea

ABSTRACT

Kinetic and effectiveness factors for methanol steam reforming using commercial copper-containing catalysts in a plug flow reactor were investigated over the temperature ranges of 180-250 °C at atmospheric pressure. The selectivity of CO₂/H₂ was almost 100%, and CO products were not observed under reaction conditions employed in this work. It was indicated that CO₂ was directly produced and CO was formed via the reverse water gas shift reaction after methanol steam reforming. The intrinsic kinetics for such reactions were well described by the Langmuir-Hinshelwood model based on the dual-site mechanism. The six parameters in this model, including the activation energy of 103kJ/mol, were estimated from diffusion-free data. The significant effect of internal diffusion was observed for temperature higher than 230 °C or particle sizes larger than 0.36mm. In the diffusion-limited case, this model combined with internal effectiveness factors was also found to be good agreement with experimental data.

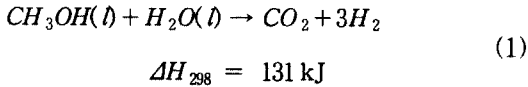
주요기술용어 : Kinetic(반응속도론), Effectiveness factor(유효성인자), Diffusion limitation(확산 저항), Langmuir-Hinshelwood model(Langmuir-Hinshelwood 모델식), Methanol steam reforming(메탄올 수증기 개질반응), Copper-based catalyst(구리계 촉매)

1. 서 론

메탄올 수증기 개질반응으로부터 수소를 생성

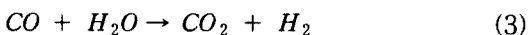
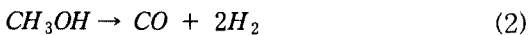
하는 공정은 현재 많이 연구되고 있으며, 특히 자동차용 연료전지의 연료로 쓰기 위한 수소의 제조에 관심이 집중되어 있다^{1~4)}. 수소제조를 위한

메탄올 수증기 개질반응은 다음과 같다.



이 반응은 주로 160°C 이상의 온도에서 CuO/ZnO/Al₂O₃ 촉매상에서 잘 진행된다. 주요한 반응 생성물은 CO₂와 H₂이며, 미량의 CO가 생성되는 것으로 보고되어 있다^{5,6)}. 또한, 131kJ의 에너지를 요하는 흡열반응으로써 이 중 63%인 82kJ은 반응물을 기화시키기 위해 필요한 에너지이며, 개질 시스템에서 공급되는 메탄올과 물의 비가 1:1.2이상이어서 실제로 요구되는 열량은 140kJ 이상이다. 이 열량은 외부 가열기에 의한 열전달로 공급되며 열전달 속도에 비해 반응속도가 훨씬 빠르기 때문에 효과적으로 열을 공급하기 위해 열전달 면적이 큰 반응기를 설계하여야 한다. 반응기의 설계에 있어서 열역학적인 자료나 반응속도에 대한 연구는 필수적이며, 최근 공해발생이 없는 연료전지에 대한 관심이 높아짐에 따라 메탄올 수증기 개질반응에 대한 기초 연구가 많이 진행되고 있다.

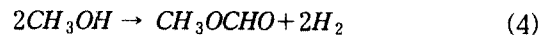
CuO-ZnO 촉매는 원래 저온 메탄올 합성반응에 효과적인 촉매이고 메탄올 수증기 개질반응도 단지 메탄올 합성반응의 역반응으로 보고되었다^{1,5)}. 따라서, 메탄올 수증기 개질반응을 다음과 같이 메탄올의 분해반응과 수성가스 전화반응(water gas shift reaction)의 연속적인 반응단계로 제안하였다^{2,3)}.



Santacesaria와 Carra⁶⁾는 위와 같이 이단계 반응에 의해 수증기 개질반응이 진행된다고 보고하였으며, Langmuir-Hinshelwood 메카니즘에 기초한 반응모델식을 제안하였다. Barton와 Pour⁵⁾등은 반응(2)와 (3)을 포함하는 Power-Law 모델식

을 유도하였으며, Amphlett^{2,3,7)}등도 CuO-ZnO와 CuO-ZnO-Al₂O₃ 촉매를 이용한 메탄올 수증기 개질반응에 대해 위의 두 가지 반응을 기초로 한 모델식을 제안하였다. 그러나, 이 후의 많은 연구 결과⁸⁻¹¹⁾에서 CO가 주요한 생성물이 아님을 밝히고 CO의 농도가 평형값 이하로 관찰됨으로써 CO를 경유하지 않는 새로운 반응경로가 제시되었다.

Takahashi⁸⁾등의 메탄올 수증기 개질반응에 대한 연구에서 물의 부분압에 관계 없이 CO₂와 H₂의 생성속도는 일정하였으며, 일정한 부분압의 메탄올과 물의 혼합물에 CO를 첨가하여도 생성물의 선택도에는 아무런 영향이 없었다. 이러한 결과로부터 식(3)의 수성가스 전화반응은 수증기 개질반응에 포함되지 않는다고 제안하였다. 반면, 물과 메탄올의 혼합물에 methyl formate를 첨가하였을 때 수증기 개질반응이 전혀 일어나지 않은 낮은 온도에서도 methyl formate는 물과 빠르게 반응이 진행되어 CO₂, H₂, 메탄올을 생성하였고, 80°C 정도의 낮은 온도에서도 미량의 formic acid 생성이 관찰되었다. 따라서, CO가 생성되지 않고 methyl formate를 경유하는 다음과 같은 반응경로를 제시하였다.



이후 많은 연구⁹⁻¹¹⁾도 이러한 반응경로와 같은 결과를 얻었고 이를 기초로 반응속도식을 유도하였다. Jiang 등^{9,10)}은 간단한 경험적인 식인 Power-Law 모델식을 얻었고, 이 후 표면메카니즘에 기초한 Langmuir-Hinshelwood 모델식을 유도하였다. 이 모델식에서 메탄올과 수소의 부분압이 중요하게 고려되었으며, CO의 생성에 대한 영향은 고려하지 않았다. Idem과 Bakhshi¹¹⁾는 두 가지의 온도영역에서 유속단계가 다르다고 보고하고, 각각의 영역에서 서로 다른 반응속도식을

얻었다. 그러나, 반응속도식에 많은 변수를 포함하여 복잡한 형태를 취하고 있으며, 온도에 따라 반응속도식이 달라질 경우 실제 개질기 시스템에 적용하는 것은 한계가 있다. 최근, Peppley¹²⁾ 등은 메탄을 수증기 개질반응과 미량의 CO의 생성에 중요한 역할을 하는 메탄을 분해반응 및 수성가스 전환반응을 모두 고려하여 폭넓은 운전조건에서 CO, CO₂, H₂에 대한 생성속도를 비교적 정확히 예측할 수 있는 모델식을 유도하였는데, 앞서 언급한 속도식에 비해 변수가 많고 복잡한 형태를 취하고 있다.

본 연구에서는 문헌에 보고된 이러한 모델식들을 상업용 Cu계 촉매에 대한 반응속도의 예측에 적용하였다. 그러나, 이러한 식들이 실험결과를 잘 예측하지 못하고 속도식의 사용에 한계가 있으므로 기존 Peppley의 결과를 기초로 하여 변형된 반응속도식을 유도하였고 실험자료에 적용하여 고유반응속도식에 대한 변수를 예측하였다. 몇 가지 실험조건에서 수증기 개질반응에 대한 내부확산저항을 관찰하였으며, 이러한 현상을 설명하고 반응기 성능을 예측할 수 있는 수식을 전개하였다. 또한, 유도한 고유반응속도식과 내부확산저항과 관련한 유효성인자에 대한 수식을 이용하여 실험에서 얻은 자료를 해석하였다.

2. 실험장치 및 방법

실험에 사용된 촉매는 상업용으로 개발된 ICI 53-1, 52-1, 83-3, 33-5 촉매와 MDK-20 촉매(Halder-Topsoe)이다. 이 촉매는 모두 CuO-ZnO-Al₂O₃로 구성되어 있으며, 수증기 개질반응용 촉매로 개발된 ICI 33-5 촉매와 MDK-20 촉매가 수성가스 전환반응용 촉매로 개발된 나머지 촉매에 비해 좋은 활성을 나타내었다. 따라서, 가장 최근에 개발된 ICI 33-5 촉매를 사용하여 반응속도에 대한 연구를 수행하였다. Pellet형태인 촉매는 분쇄와 체질과정을 거쳐 0.18-1.42mm 범위의 다양한 크기를 사용하였으며, 0.36mm 이상 크기의 촉매와 230℃ 이상의 온도에서 중요한 내부

확산저항이 관찰되었다. 따라서 메탄을 수증기 개질반응에 대한 고유반응속도를 측정하기 위해 내부확산저항이 관찰되지 않은 0.18-0.21mm의 촉매를 사용하여 230℃ 이하의 온도에서 반응을 진행하였다. 충전된 촉매의 양은 50-200mg이었으며, 반응열을 분산시켜 반응기내의 온도를 등온조건으로 유지하기 위해 같은 크기의 glass bead로 희석하여 충전하였다. 충전된 촉매는 반응전에 230℃의 온도 및 수소분위기(10% H₂/He)하에서 환원과정을 거쳤다.

기상의 반응물과 회석가스는 보정된 질량유량계(mass flow controllers, Brooks 5850E)를 사용하여 조절하였으며, He와 H₂는 oxygen trap(Alltech Oxy-trap No.4002)과 moisture trap(Alltech Gas Purifier No.8128)를 거쳐 미량의 산소와 수분을 제거하였다.

반응기로는 1/4"(OD) stainless steel tube를 사용하였으며, 반응기의 길이는 450mm였다. 반응기의 온도는 온도제어기가 장착된 전기로(Lindeberg/Blue, TF55035C)로 조절하였으며, 촉매층 내의 중앙에 thermocouple을 장착하여 정확한 반응온도를 기록하였다. 액상의 반응물인 물과 메탄올의 공급을 위해 bubbler를 사용하였는데, 일정한 온도로 유지되고 있는 각각의 bubbler로 회석가스를 통과시킴으로써 원하는 양을 공급하였다. 물과 메탄올의 비는 1:1 혹은 1:2로 공급하였다. 또한, H₂와 CO₂의 영향을 조사하기 위해 H₂ 혹은 CO₂가 회석가스와 함께 bubbler로 공급되기도 하였다. 액상의 반응물이 응축되는 것을 방지하기 위해 모든 반응시스템을 stainless steel로 구성하였고 150℃ 이상의 온도로 유지하였다.

생성물 분석에는 on-line 가스 크로마토그래피를 사용하였다. 1/8"(OD)×6ft(length)의 Porapak Q 칼럼과 열전도도 검출기(thermal conductivity detector)가 장착된 가스 크로마토그래피(HP 6890)로 CO₂, H₂O, CH₃OH를 분석하였고, 1/8"(OD)×10ft(length)의 Carboxene 1000 칼럼과 열전도도 검출기가 장착된 가스 크로마토그래피(PerkinElmer)를 이용하여 CO, CO₂ 등의 기상 생

성분을 분석하였다. 주요한 생성물인 수소의 양은 물질수지식으로부터 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 수증기 개질반응에 대한 고유반응속도

3.1.1 생성물 및 반응물에 대한 영향

ICI 33-5 촉매를 이용한 메탄올 수증기 개질 반응에 있어서 반응속도와 반응모델식을 얻기 전에 온도에 따른 반응생성물의 분포와 생성물들이 활성에 주는 영향을 조사하였다. Fig. 1에 ICI 33-5 촉매에서 온도에 따른 생성물의 분포를 나타내었다. CO₂와 H₂에 대한 선택도가 온도에 따라 증가하며, CO는 250°C 이상의 온도에서 미량 생성되기 시작하여 290°C에서 최고 2% 정도로 생성되었다. 이것은 CO가 메탄올 수증기 개질반응에서 직접 생성되는 일차 생성물이 아니라 수증기 개질반응 후 역수성가스 전환반응에

의해 생성되며, CO₂가 CO를 경유하지 않고 식 (4), (5), (6)의 단계로 생성된다는 것을 의미한다. 본 논문에는 나타내지 않았지만 Pt, Pd와 같은 귀금속 촉매를 이용하여 수증기 개질반응을 진행할 때 CO는 290°C 정도의 온도에서 10% 이상 생성된다. 이것은 귀금속 촉매에서의 수증기 개질반응이 식(2)의 메탄올 분해반응 후 식(3)의 수성가스 전환반응의 이단계 반응경로로 진행됨을 나타낸다⁸⁾.

Jiang⁹⁾ 등은 다양한 온도에서 메탄올 부분압이 반응 속도에 미치는 영향을 조사하였는데 메탄올의 부분압이 증가할수록 반응속도는 증가한다고 보고하였다. Idem과 Bakhshi¹¹⁾ 그리고 Baron²⁷⁾ 등의 연구 결과에서도 메탄올에 대해 양의 반응 차수를 가지는 것으로 보고되었다.

Fig. 2는 H₂, H₂O, CO₂의 부분압 변화에 따른 메탄올의 전환율을 나타낸 것이다. H₂의 경우 부분압의 증가에 따라 메탄올 전환율이 선형적으로 감소함을 보인다. H₂O의 부분압이 메탄올의 부분압보다 적을 때 메탄올 전환율은 H₂O의 부분압에 따라 증가하였다. 이 영역에서는 공급되는 메탄올에 대한 H₂O의 몰비가 양론비 보다 적고, methyl formate가 부산물로 생성되었다. 즉, F_{H₂O}/F_{CH₃OH} < 0.3인 영역에서는 수증기 개질반응보다 메탄올의 탈수소화 (dehydrogenation) 반응이 주로 일어남을 알 수 있었다. F_{H₂O}/F_{CH₃OH}가 양론비 이상으로 공급되는 영역에서 메탄올의 전환율은 H₂O의 부분압이 증가함에 따라 거의 일정하게 유지됨을 보였다. 이러한 결과는 Jiang^{9,10)} 등의 결과와 잘 일치하는데 그들의 연구결과에 의하면 메탄올 수증기 개질 반응속도에서 H₂O의 부분압에 대해 0.03 정도의 아주 작은 반응차수를 나타낸다고 보고하였다.

메탄올의 부분압을 고정시키고 H₂O의 부분압을 증가시키면서 수증기 개질반응에 대한 반응속도를 측정한 결과, H₂O의 부분압이 0일 경우에는 메탄올의 탈수소화 반응에 의해 methyl formate와 H₂만 생성되지만 H₂O의 부분압이 증가하여

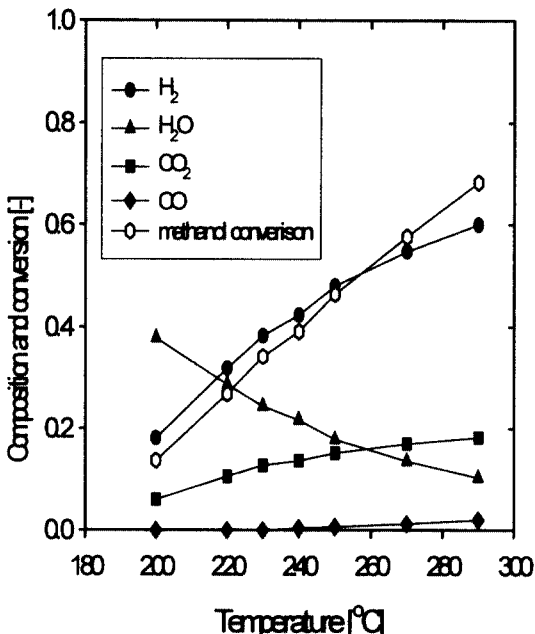


Fig. 1. Product composition and conversion as a function of reaction temperature (F_{CH₃OH} / F_{H₂O} = 1:1, W / F_{CH₃OH} = 3.17g hr/mol).

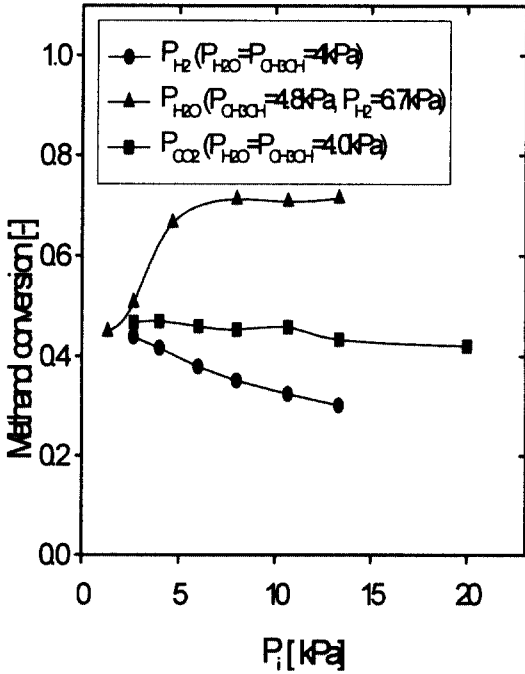


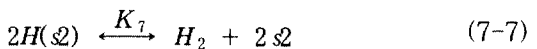
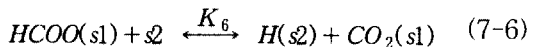
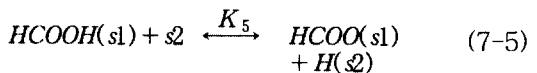
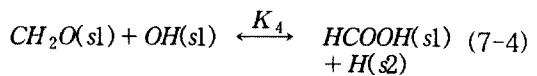
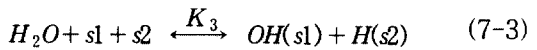
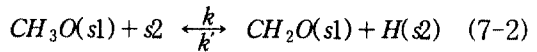
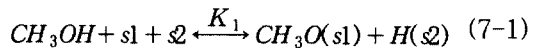
Fig. 2. Effects of product partial pressure on methanol conversion.

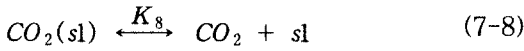
F_{H_2O}/F_{CH_3OH} 의 몰비가 0.2이상이 되면 탈수소화 반응속도는 거의 0에 가까워지고 수증기 개질반응만 진행되며, H_2O 의 양을 증가시켜도 수증기 개질반응에 대한 반응속도에는 영향이 없었다고 보고하였다. 또한, 메탄올 개질기 운전시 공급되는 메탄올과 H_2O 의 비는 1:1.2이상으므로 H_2O 의 양이 양론비 이하인 경우는 고려할 필요가 없다. CO_2 의 부분압이 0kPa에서 20kPa까지 변화할 때 메탄올의 전환율은 거의 변화가 없었으므로 반응중 생성되는 CO_2 의 양은 반응속도에 아무런 영향을 주지 않는 것으로 판단되었다. Jiang⁹⁾과 Dümpelmann¹²⁾ 등의 연구결과에서도 CO_2 는 반응속도에 전혀 영향을 주지 않는다고 보고하였다. 이상과 같은 많은 연구^{9,12)}에서 메탄올과 H_2 만이 반응속도에 주요한 영향을 주는 인자로 설명되었으며, 다음에 언급될 메탄올의 수증기 개질반응에 대한 반응속도의 연구에서 단지 메탄올과 H_2 에 대한 영향만 고려하였다.

3.1.2 수증기 개질반응에 대한 반응 메카니즘과 고유반응속도식

화학반응에서 촉매 표면에 흡착된 성분들에 대한 정보가 부족한 경우가 많고 반응속도식을 얻기 위해 여러 가지 가정들이 도입된다. 표면 메카니즘에 기초한 Langmuir-Hinshelwood 모델식도 비록 그 가정이 실제 촉매현상에 모순되는 점이 있지만, 촉매 표면의 흡착과 표면 반응 메카니즘을 고려하여 얻어진 식으로써 사용된 실험 조건 이상의 영역에서도 비교적 정확한 값을 예측해 주며, 반응속도식의 표현에 많이 사용하는 대표적인 모델식이다.

모델식의 유도를 위해 반응 메카니즘이 요구된다. 수증기 개질반응에 대한 메카니즘은 Takahashi⁸⁾ 등이 제안한 식(4)-(6)의 반응경로에 기초를 두고 있다. 본 연구에서 사용한 메카니즘은 Peppley¹²⁾ 등이 제안한 dual-site 메카니즘으로써 수소는 CH_3OH , CO_2 , H_2O , CO 등의 다른 성분들과 경쟁적으로 흡착하지 않고 수소만이 유일하게 흡착하는 활성점이 존재한다는 것에 기초를 두고 있으며, 메카니즘은 다음과 같이 간단히 나타낼 수 있다.





반응 메카니즘으로부터 반응 모델식을 유도하기 위해서는 율속단계에 대한 정보를 중요하게 고려하여야 한다. Jiang⁹⁾과 Peppley¹²⁾등의 결과에 의하면 식(7-2)의 methoxy에서 formaldehyde를 생성하는 반응단계를 율속단계로 보고하였으며, 이를 기초로 유도한 Langmuir-Hinshelwood 모델식은 다음과 같다.

$$-r_A = \frac{kK_1'P_M\sqrt{P_{H_2}}}{(1+K_1'P_M\sqrt{P_{H_2}})(1+\sqrt{K_7P_{H_2}})} \quad (8)$$

여기서, $K_1' = K_1/\sqrt{K_7}$ 이고, k 는 속도 상수, K_1 과 K_7 은 평형상수이다. 그리고, P_M 와 P_{H_2} 는 메탄올과 수소의 부분압을 나타낸다. 이들 상수의 온도 의존성은 Arrhenius 식과 van't Hoff 식으로 각각 나타낼 수 있다.

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E}{R_g T}\right) \quad (9-1)$$

$$K_1' = \exp\left(\frac{\Delta S_1'}{R_g} - \frac{\Delta H_1'}{R_g T}\right) \quad (9-2)$$

$$\left(K_1 = \exp\left(\frac{\Delta S_1}{R_g} - \frac{\Delta H_1}{R_g T}\right)\right)$$

$$K_7 = \exp\left(\frac{\Delta S_7}{R_g} - \frac{\Delta H_7}{R_g T}\right) \quad (9-3)$$

여기서, E 는 활성화 에너지이며, ΔS_1 과 ΔS_7 은 각각 메탄올과 수소의 흡착엔트로피, ΔH_1 과 ΔH_7 은 흡착열을 나타낸다.

3.1.3 적분형 반응기 자료를 이용한 반응식의 변수 예측

적분형으로 얻어진 실험자료를 기초로 모델식에 포함된 변수들을 예측하였다. 변수들을 구하기 위해 사용된 실험자료는 내부확산저항에 대한 영향이 나타나지 않은 0.18-0.23mm 크기의 촉매와

230°C이하의 온도에서 얻은 자료를 사용하였다. 실험에 사용된 반응기를 정상상태 플러그흐름 반응기로 가정하면 메탄올에 대한 물질수지식은 식(10)으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{W_T}{F_{A0}} = \int_0^{X_f} \frac{dX}{-r_A} \quad (10)$$

여기서, F_{A0} 는 유입되는 메탄올의 몰수이고, $-r_A$ 는 식(8)로 표현되는 반응속도이며, X_f 는 반응기 출구에서의 메탄올의 전화율이다. 그리고 W_T 는 사용한 촉매의 총질량을 나타낸다. 식(10)을 적분함으로써 본 연구에서 얻은 실험자료를 예측하는 변수값들을 찾을 수 있다. 변수값은 실험치와 예측치가 가장 잘 맞는 값으로 결정할 수 있는데, 최소자승법을 기초로 다음에서 정의되는 오차값을 최소로 하는 k_0 , E , $\Delta S_1'$, $\Delta H_1'$, ΔS_2 , ΔH_2 등의 6개의 변수를 동시에 결정하였다.

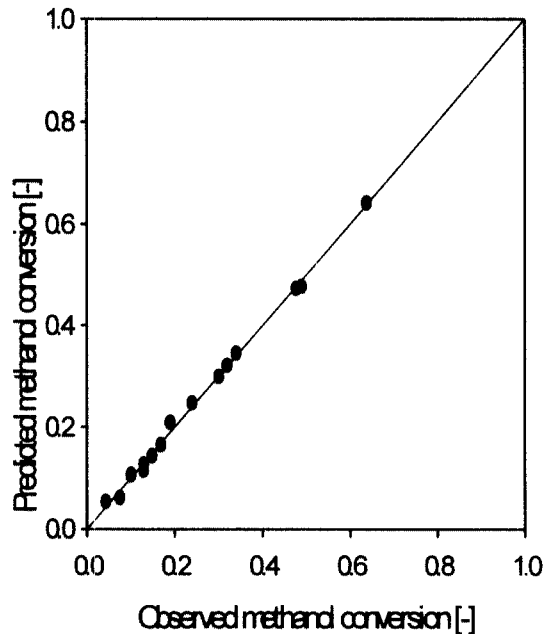


Fig. 3. Parity plot showing observed vs. predicted methanol conversion by Eq.(8).

Table 1. Parameters of Langmuir-Hinshelwood model for methanol steam reforming

	k_0 (mol/g hr) or ΔS_i (J/mol K)	E or ΔH_i (kJ/mol)
k (mol/g hr)	1.17×10^{11}	103.3
K_1' (kPa ^{-0.5})	-40.4	-21.3
K_7 (kPa ^{-0.5})	-78.6	-50.3

$$E_{sq} = \sum_{i=1}^N (X_{A,i}^{model} - X_{A,i}^{exp})^2 \quad (11)$$

식(11)의 N은 실험자료의 수, $X_{A,i}^{model}$ 는 모델식에 서 예측하는 메탄올 전화율이고, $X_{A,i}^{exp}$ 은 실험에서 측정된 메탄올 전화율이다. 변수의 결정에 사용된 실험 자료는 모두 20개이며 식(11)의 값을 최소로 하는 값을 찾기 위해 Nelder와 Mead algorithm¹³⁾을 사용하였다. Table 1에 모델식과 실험치와의 비교에서 찾은 변수를 나타내었는데, 계산된 활성화 에너지 값과 흡착열의 값은 Peppy의 연구¹²⁾에서의 값들과 유사한 값으로 얻어졌다. 예측된 변수값을 사용하여 식(10)에서 얻어지는 메탄올 전화율과 내부확산저항이 없는 실험자료를 Fig. 3에 비교하였다. 보는 바와 같이 내부확산저항이 없는 실험자료를 사용하여 얻어진 고유반응속도식이 실험자료를 잘 예측함을 알 수 있었다.

3.2 수증기 개질반응에 대한 유효성인자

내부확산저항의 영향을 확인하기 위해 Weisz-Prater 판별기준¹⁴⁾을 사용하였으며, 그 결과 230°C 이상의 온도와 0.36mm 이상의 촉매 크기에 대한 실험자료에 대해 그 값이 1을 초과하였고, 내부확산저항이 있는 것으로 판단되었다. 따라서, 이러한 자료를 해석하기 위해 확산과 반응에 대한 식들을 전개하였다.

적분형 반응기에 대한 물질 수지식(mass

balance)은 다음과 같다.

$$-\frac{dF_A}{dW} = -\eta r_{As}, \quad 0 < W < W_T \quad (12)$$

$$F_B = F_{B0} + 3(F_{A0} - F_A)$$

여기서, A, B는 메탄올과 수소를 나타내고, 아래첨자 s는 촉매의 외부 표면에서의 조건을 나타낸다. F는 몰 유량속도(mol/hr)이고, η 는 유효성인자(effectiveness factor)를 나타내며, W는 촉매 무게에 대한 변수이다.

촉매입자를 구형이고 등온으로 가정하면, 주성분인 메탄올과 수소에 대한 물질수지식은 다음과 같다.

$$CH_3OH : D_{eA} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dC_A}{dr} \right) - r_A(C_A, C_B) = 0 \quad (13)$$

$$H_2 : D_{eB} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dC_B}{dr} \right) + 3r_A(C_A, C_B) = 0 \quad (14)$$

여기서, r은 촉매입자의 반경방향 변수이고, ϵ 은 공극률(porosity), τ 는 굴곡도(tortuosity factor)로써 3을 사용하였다. D_{eA} 와 D_{eB} 는 메탄올과 수소에 대한 유효확산계수를 나타낸다. D_{eA} 는 $D_A \epsilon / \tau$ 로 표현되며, D_A 는 다음으로 정의되는 확산계수이다.

$$\frac{1}{D_A(\bar{r})} = \frac{1}{D_{mA}} + \frac{1}{D_{kA}(\bar{r})} \quad (15)$$

여기서, $D_{kA} = 9700 \bar{r} \sqrt{\frac{T}{M_1}}$ (cm²/sec)이며, \bar{r} (cm)는 평균기공반경을 나타낸다. D_{mA} 는 반응 혼합물에서 메탄올인 A성분의 확산계수를 나타내는데 다음과 같은 식을 사용하여 계산하였다¹⁴⁾.

$$D_{mA} = \frac{1 - y_A \left(\frac{\sum_{i=1}^N N_i}{N_A} \right)}{\sum_{j=1}^N \left(\frac{1}{D_{Aj}} \left(y_j - y_A \frac{N_j}{N_A} \right) \right)} \quad (16)$$

N_i 는 i 성분에 대한 몰 플럭스로서 반응양론 비로 결정할 수 있다. D_{Aj} 는 A 성분과 j 성분간의 이성분계 벌크 확산계수를 나타내는데 Fuller-Schettler-Giddings 식¹⁵⁾에 의해 계산할 수 있다. 식(13)와 (14)의 경계조건은 다음과 같다.

$$C_A = C_{As}, C_B = C_{Bs} \quad \text{at } r=R \quad (17-1)$$

$$\frac{dC_A}{dr} = 0, \frac{dC_B}{dr} = 0 \quad \text{at } r=0 \quad (17-2)$$

여기서, R 은 촉매입자의 반경을 나타내며, 식(13)와 식(14)로부터 다음 식을 얻을 수 있다.

$$D_{eA} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dC_A}{dr} \right) = -\frac{1}{3} D_{eB} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dC_B}{dr} \right) \quad (18)$$

식(17-1)와 (17-2)의 경계조건을 이용하여 두 번 적분하면 메탄올과 수소의 농도에 대해 다음의 관계를 얻을 수 있다.

$$C_B = C_{Bs} - \frac{3D_{eA}}{D_{eB}} (C_A - C_{As}) \quad (19)$$

따라서, 이 식으로부터 수소에 대한 농도를 주 성분인 메탄올에 대한 농도로 표현할 수 있으며, 메탄올에 대한 무차원 물질수지식은 다음과 같다.

$$\frac{1}{x^2} \frac{d}{dx} \left(x^2 \frac{du}{dx} \right) - \phi^2 f(u) = 0 \quad (20)$$

여기서, $x = \frac{r}{R}$, $u = \frac{C_A}{C_{As}}$ 이고

$\phi = \sqrt{\frac{R^2 r_{As}}{D_{eA} C_{As}}}$ 는 일반화된 Thiele modulus이다.

그리고 $f(u) = \frac{r_A}{r_{As}}$ 는 무차원 반응속도이며, 위의 미분방정식에 대한 경계조건은 다음과 같다.

$$u = 1 \quad \text{at } x=1, \quad \frac{du}{dx} = 0 \quad \text{at } x=0 \quad (21)$$

이러한 경계조건을 사용하여 식(20)의 미분방정식을 수치적으로 풀 수 있으며, 유효성인자는

다음과 같이 정의된다.

$$\eta = \frac{3}{\phi^2} \frac{du}{dx} \Big|_{x=1} \quad (22)$$

Thiele modulus가 아주 크거나 작은 경우 식(20)의 해를 이용하지 않고도 유효성인자를 계산할 수 있다. $\phi \ll 1$ 인 경우는 표면 반응물의 농도가 아주 적어서 내부확산저항을 받지 않고 이 경우 유효성 인자의 값이 1이다. $\phi \gg 1$ 인 경우는 촉매 표면의 반응물 농도가 아주 높고 촉매 내부로 확산이 어려워 내부확산이 반응속도를 지배하는 경우이다. 이러한 경우 식(22)를 이용하여 유효성인자를 계산할 때 과도한 양의 계산이 필요하므로, 일차 반응에 기초하여 다음과 같은 근사식을 사용하였다.

$$\eta = \frac{3}{\phi'^2} (\phi' \coth \phi' - 1) \quad (23)$$

여기서, $\phi' = \phi/P$ 이며, $P = \left(2 \int_0^1 f(u) du \right)^{1/2}$ 이다

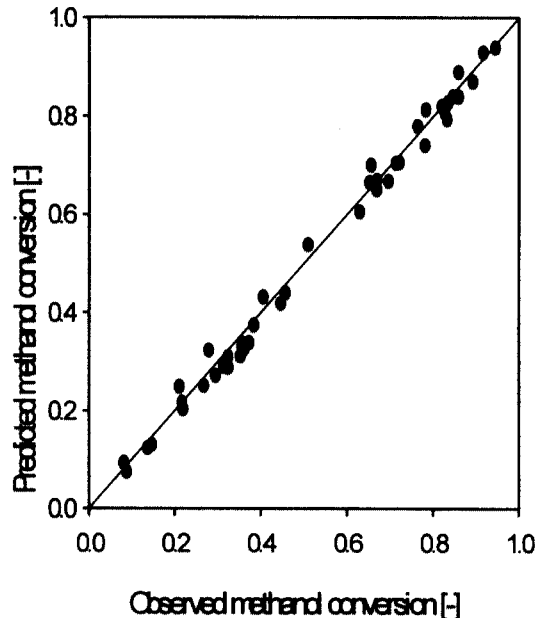


Fig. 4. Parity plot showing observed vs. predicted methanol conversion with the approximation of the internal effectiveness factor.

¹⁵⁾ 본 연구에서는 ϕ 가 10보다 큰 값에 대해 식(23)를 사용하고 나머지 영역에서는 식(22)를 사용하여 유효성인자를 계산하고, 식(12)의 일차 미분 방정식을 Runge-Kutta 방법을 이용하여 $W=0$ 에서 W_T 까지 수치 적분하였다. 계산식과의 비교를 위한 실험자료는 내부확산저항이 관찰된 230°C 이상의 온도와 0.36mm 이상의 촉매 크기에 대한 실험치를 이용하였다. Fig. 4에 실험에서 얻은 메탄올 전화율과 식(8)의 Langmuir-Hinshelwood 모델식을 사용하여 식(12)로부터 계산된 메탄올 전화율을 비교하였다. 보는 바와 같이 다양한 실험조건에서 내부확산저항이 관찰된 실험자료들을 잘 예측할 수 있었다.

4. 결 론

메탄올 수증기 개질반응용 촉매로 가장 최근에 개발된 ICI 33-5 촉매에 대해 반응속도식을 유도하였다. 반응속도식의 유도에 앞서 메탄올 전화율에 대한 반응물 및 생성물의 영향을 조사하였는데 H_2 의 부분압이 증가함에 따라 반응성이 감소하였으며, CO_2 와 H_2O 의 부분압은 실험조건에서 반응속도에 영향을 주지 않았다. 따라서, 메탄올과 수소에 대한 영향만 고려하고 Peppley의 반응메카니즘에 기초로 하여 Langmuir-Hinshelwood 모델식을 유도하였다.

제안한 모델식은 6개의 변수들을 포함하고 있으며, 내부확산저항이 없는 실험자료들을 잘 예측하였다. 메탄올 수증기 개질반응에 대해 촉매크기가 0.36mm 이상인 경우와 반응온도가 230°C 이상인 경우 내부확산저항이 관찰되었다.

따라서, 내부확산저항에 대한 해석을 위해 일 반화된 Thiele modulus와 관련한 유효성인자에 대한 모델식을 전개하였다. 예측된 유효성인자의 근사값을 수증기 개질반응의 고유반응속도와 함께 반응기 모델식에 적용하였다. 그 결과 내부확산저항이 고려된 반응기 모델식으로부터 내부확산저항이 관찰된 실험치를 잘 예측할 수 있었고, 이러한 결과는 연료전지용 수소를 생성하기 위한

개질기의 설계 및 해석에 유용한 자료가 될 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

- 1) H. Kobayashi, N. Takezawa and C. Minochi : "Methanol reforming reaction over copper containing mixed oxides", Chem. Lett., Vol. 12, 1976, pp. 1347.
- 2) J. C. Amphlett, M. J. Evan, R. A. Jones, R. F. Man and R. D. Weir : "Hydrogen production by the catalytic steam reforming of methanol. Part 1. The thermodynamics", Can. J. Chem. Eng., Vol. 59, 1981, pp. 720.
- 3) J. C. Amphlett, M. J. Evans, R. F. Mann and R. D. Weir : Hydrogen production by the catalytic steam reforming of methanol. Part 2. Kinetics of methanol decomposition using Girdler G66B Catalyst", Can. J. Chem. Eng., Vol. 63, 1985, pp. 605.
- 4) H. Agaras, G. Carrella and M. A. Larbode : "Copper catalyst for the steam reforming of methanol", Appl. Catal. A:General, Vol. 45, 1988, pp. 53.
- 5) J. Baron and V. Pour : "Kinetics of catalytic conversion of methanol at higher pressures" Collection Czechoslov. Chem. Commun., Vol. 45, 1980, pp. 3402.
- 6) E. Santacesaria and S. Carra : "Kinetics of catalytic steam reforming of methanol in a CSTR reactor", Appl. Catal., Vol. 5, 1983, pp. 345.
- 7) R. O. Idem and N. N. Bakhshi : "Production of hydrogen from methanol. 1. Catalyst characterization studies", Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 33, 1994, pp. 2047.
- 8) K. Takahashi, N. Takezawa and H. Kobayashi : "The mechanism of steam reforming of methanol over a copper silica

- catalyst", *Appl. Catal. A:General*, Vol. 2, 1982, pp. 363.
- 9) C. J. Jiang, D. L. Trimm, M. S. Wainwright and N. W. Cant : "Kinetic study of steam reforming of methanol over copper-based catalysts", *Appl. Catal. A:General*, Vol. 93, 1993, pp. 245.
- 10) C. J. Jiang, D. L. Trimm, M. S. Wainwright and N. W. Cant : "Kinetic mechanism for the reaction between methanol and water over a Cu-ZnO-Al₂O₃ catalyst", *Appl. Catal. A:General*, Vol. 97, 1993, pp. 145.
- 11) R. O. Idem and N. N. Bakhshi : "Kinetic modeling of the production of hydrogen from the methanol steam reforming process over Mn-Promoted coprecipitated Cu-Al catalyst", *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 51, 1996, pp. 3697.
- 12) B. A. Peppley, J. C. Amphlett, L. M. Kearns and R. F. Mann : "Methanol-steam reforming on Cu/Zn/Al₂O₃ catalysts. Part 2. A comprehensive kinetic model", *Appl. Catal. A:General*, Vol. 179, 1999, pp. 31.
- 13) J. L. Kuester and J. H. Mize : "Optimization Techniques with Fortran", McGraw-Hill, New York, U.S.A., 1973, pp. 298.
- 14) G. F. Froment and K. B. Bischoff : "Chemical Reactor Analysis and Design", John Wiley, New York, U.S.A., 1979, pp. 98.
- 15) R. C. Reid, J. M. Prausnitz and B. E. Poling : "The Properties of Gases and Liquids", 4th Ed. McGraw-Hill, New York, U.S.A., 1988, pp. 587.