

메탄 수증기 개질반응의 속도론적 연구

김동현 · 이태진*

경북대학교 화학공학과

*영남대학교 화학공학과

(1990년 12월 5일 접수, 1991년 6월 13일 채택)

Kinetics of Metane Steam Reforming

Dong Hyun Kim and Tae Jin Lee*

Department of Chemical Engineering, Kyungpook National University, Taegu, Korea

**Department of Chemical Engineering, Yeungnam University, Gyongsan, Korea*

(Received 5 December 1990; accepted 13 June 1991)

요 약

공업용 촉매(ICI 57-4M)의 CH₄ 수증기 개질반응속도를 550-650°C, 전압 1-5 atm의 조건에서 흐름 반응기를 사용하여 조사하였다. 반응속도식을 얻기 위한 실험은 반응기 입구의 CH₄, H₂ 및 H₂O의 분압을 조정하여 행하였다. 수소분압과 반응온도에 따라 수소의 저해효과가 있는 반응속도식과 그 효과가 없는 다음의 두 가지 반응속도식이 주어졌다.

$$-r = 2.4 \times 10^{11} \exp(-45300/RT) [P_5 - (P_3 + P_4) \{ (1 - X_e)/X_e \}] / P_1$$

$$-r = 2.3 \times 10^8 \exp(-32000/RT) [P_5 - (P_3 + P_4) \{ (1 - X_e)/X_e \}]$$

수소 저해효과는 수소분압이 클 때 관찰되었으며 반응온도가 증가함에 따라 수소 저해효과가 시작되는 수소분압이 증가하였다. 또한 실험결과의 분석에 적용되는 반응속도식에 따라 계산된 활성화에너지와 반응속도에 미치는 반응물들의 영향에 대한 해석이 많이 달라질 수 있음을 보였다.

Abstract—The kinetics of the methane steam reforming reaction over an industrial catalyst (ICI 57-4M) was investigated at temperatures 550-650°C and at total pressures 1-5 atm in a flow reactor. The experiments were performed by varying the inlet partial pressure of methane, hydrogen, and water. Depending on hydrogen partial pressures and reaction temperatures, the following two rate equations, one with the hydrogen inhibition effects and the other without the effects, were given:

$$-r = 2.4 \times 10^{11} \exp(-45300/RT) [P_5 - (P_3 + P_4) \{ (1 - X_e)/X_e \}] / P_1$$

$$-r = 2.3 \times 10^8 \exp(-32000/RT) [P_5 - (P_3 + P_4) \{ (1 - X_e)/X_e \}]$$

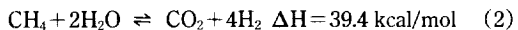
The hydrogen inhibition effect was observed at high hydrogen partial pressures, and with increasing reaction temperature, the hydrogen partial pressure above which the inhibition effect became significant has increased. Depending on the rate expressions chosen for the analysis of the data, it was also shown that the activation energies and the interpretation on the role of the reactant species involved could be widely different.

1. 서 론

탄화수소의 수증기 개질반응은 수소 또는 합성가스를 제조하는데 널리 사용되고 있으며 이를 사용하는 공정은 탄화수소의 부분산화나 석탄가스화에 의한 공정에 비해서 경제적이고 효율적인 방법으로 잘 알려져 있다. 최근에 이 반응은 고효율의 발전방식 중의 하나인 연료전지에 연료로 공급하는 수소를 제조하는 공정에 채택되고 있다. 본 연구는 이와 관련하여 최적의 개질기를 설계하기 위한 개질반응의 반응속도를 규명하고자 한다. 개질반응에 사용하는 탄화수소로서는 나프타, LPG, LNG, CH₄ 등 여러 가지가 있는데 여기서는 CH₄의 개질반응에 대해서 살펴보고자 한다.

CH₄의 수증기 개질반응에 대한 지금까지의 연구는 문헌[1-5]에 잘 정리되어 있다. 그러나 연구결과 상호 간에는 많은 차이를 보이고 있고 이로 말미암아 개질기를 설계하기 위한 자료의 도출이 어렵고 이를 해결하기 위한 연구의 필요성이 대두되고 있다.

CH₄의 수증기 개질반응에서 진행되는 반응들은 다음과 같다.



(1)과 (2) 반응은 흡열반응이고, (3)반응은 발열반응으로 모두 열역학적 평형의 제약을 받는 가역반응이다. 따라서, 반응혼합물의 조성은 각 반응들의 반응속도 뿐만 아니라 열역학적 평형에 의해서 지배되기 때문에 평형에 대한 검토가 반드시 필요하다. 특히 개질반응에서는 반응조건에 따라 생성물의 조성이 달라지며, 생성물의 조성에 따라 용도가 정해지게 된다. 이러한 열역학적 평형에 대한 자세한 검토는 이전의 연구결과[6, 7]에 자세히 밝혀져 있다.

CH₄의 수증기 개질반응에 대하여 보고된 반응속도식들을 Table 1에 요약하였다. Table 1에 요약된 지금까지의 연구결과들을 보면 역반응을 고려하지 않은 반응속도식들과 역반응을 고려한 반응속도식들로 크게 구분할 수 있으며 역반응을 고려하지 않은 반응속도식들은 대부분 미분반응기를 이용한 초기반응속도에 대한 결과들이다. 또한 반응속도식의 구조를 보면 분모항에 반응혼합물의 흡착항들이 포함된 경우와 그러하지 아니한 두 가지의 경우들로 대별된다. 흡착항들을 포함하는 Langmuir-Hinshelwood 형태의 반응속도식들은 연구자들에 따라 여러 다양한 형태로 제시되고 있다. 그러나 모든 연구결과들은 메탄에 대한 반응차수가 일

차이라는 것에 대해서는 예외없이 일치하고 있다.

Langmuir-Hinshelwood 형태의 반응속도식을 제외하고 보면 반응속도식에 메탄이외의 성분으로 H₂ 또는 H₂O의 항들이 포함되는 다수의 형태들이 제시되고 있으며 연구자들 간에 H₂O가 속도를 저해하는 결과와 H₂가 속도를 저해한다는 결과들로 상반되고 있다.

세공확산의 영향을 무시할 수 있는 조건에서 보고된 활성화에너지의 값들은 서로 일치하지 않으며, 대강 20 kcal/mol 부근과 40 kcal/mol 이상의 두 부류로 나눌 수 있다. 20 kcal/mol 내외로 보고한 연구자들은 CH₄의 분해가 율속단계이므로 CH₄의 분해반응과 CH₄의 중수소 교환반응에서의 활성화에너지의 값과 유사하다는 것으로 타당성을 입증하고 있으며, 40 kcal/mol 이상으로 관찰한 연구자들은 활성화에너지가 적어도 반응열보다는 커야 한다는 제약조건으로 설명하고 있다. 모든 연구에서 사용된 촉매의 활성성분이 Ni이므로 개질반응도 같은 반응기구를 통하여 일어난다고 볼 수 있고 따라서 모든 연구에서 제시된 활성화에너지값들이 서로 잘 일치하여야 할 것으로 보이거나 2배 정도의 큰 차이가 연구결과들 간에 나타나고 있다.

이상에서 보면 많은 연구에도 불구하고 상이한 결론들로 말미암아 지금까지의 연구결과를 토대로 개질기를 설계하고 해석한다는 것은 매우 어렵다고 판단된다. 따라서 본 연구에서는 연료전지용 상압개질기를 대상으로 하여 이러한 개질기를 설계 또는 해석하는데 적합한 반응속도식을 제시해 보고자 한다. 이와 아울러 본 연구에서 얻어진 실험치를 반응모델식을 달리하여 해석해 봄으로써 얻어지는 결과와 지금까지 제기된 여러 다른 주장들이 어떤 관점에서 타당한가에 대해서도 살펴보고자 한다.

2. 이전의 개질반응속도식

메탄의 수증기 개질반응은 5성분(H₂, H₂O, CO, CO₂, CH₄)들이 식 (1)-(3)의 관계를 가지고 진행되는 대단히 복잡한 반응이다. 최근에 Xu와 Froment[8]은 반응식 (1)-(3) 전부를 고려하여 반응메카니즘을 가정하였고 이를 토대로 7개의 매개변수를 갖는 비교적 복잡한 반응속도식을 제시하였다. 많은 다른 연구자[9-13]들은 연쇄반응(CH₄→CO→CO₂ 또는 CH₄→CO₂→CO)으로 반응단계를 가정하여 이 중 반응식 (3)에 해당하는 CO shift 반응은 평형에 있다고 가정하여 다음의 간단한 반응속도식들을 제시하였다.

$$-r = k P_5(1 - \beta) \quad (4)$$

$$\text{여기서, } \beta = (P_3 P_1^3) / (P_2 P_5 K_{e1})$$

Table 1. Summary of kinetic equations and activation energies found in the literature

Workers	Conditions	Catalyst	Rate expression	E(kcal/mol)	Remarks
Fujimoto(1933)	400-1000°C	Ni/Al ₂ O ₃		5.3	pore diffusion
Lewis et al.(1949)	760-870°C	Cu/SiO ₂	$-r = kP_5P_2$	47.7	inhibition of H ₂ O and H ₂
Arnold et al. (1952)	700-815°C 1 atm	commercial	reversible 1st order in CH ₄	33.3(16-20 mesh) 14.5(7/16×7/16)	
Akers and Camp (1955)	340-640°C	commercial	$-r = kP_5$	8.8	pore diffusion integral reactor
Bodrov et al. (1964)	750-900°C 1 atm	Ni foil	$-r = kP_5/(DEN^a)$	31.1	differential reactor
Bodrov et al. (1967)	700-900°C 1 atm	porous Ni	$-r = kP_5$	19.4	differential reactor
Bodrov et al. (1968)	400-500°C 500-600°C >600°C	porous Ni	$-r = kP_5/P_1$ $-r = kP_5/P_1^{0.5}$ $-r = kP_5$	36.1	inhibition of H ₂ differential reactor
Katsobashvili et al.(1964)	620-650°C 1 atm	Ni/support		30.0	deactivation by H ₂ O
Hyman(1968)	500-900°C 1-15 atm	Ni/support	$-r = kP_5P_2^2(1 - \beta^b)$		CO ₂ from CH ₄
Atroshchenko et al.(1969)	600-750°C 2-6 atm	Ni/support	$-r = kP_5P_1^{-1}(1 - \beta^c)$	22.2	inhibition of H ₂ integral reactor
Grover(1970)	500-900°C 1-15 atm	Ni/support	$-r = kP_5(1 - \beta^c)$	8.8	pore diffusion plant design model
Khomenko et al.(1971)	470-700°C 1 atm	Ni foil	$-r = kP_5P_2(1 - \beta^c)$ $/(DEN^d)$	33.8	differential reactor
Ross and Steel (1973)	600°C 0.013 atm	Ni/support	$-r = kP_5/P_2^{0.5}$	28.9	inhibition of H ₂ O
Rostrup-Nielsen (1975)			$-r = kP_5(1 - \beta^c)$	20-26	
Allen et al. (1975)	638°C 1-18 atm	commercial	$-r = kP_5$	20.0	
Münster and Grabke(1981)	700-850°C 1 atm	Ni/support	$-r = kP_5$	43.0	rate constant depend on P ₂ /P ₁
Murray and Snyder(1985)	computer model		$-r = k(P_5 - P_{5,e})$	10-26	plant design model P _{5,e} is P ₅ at equil.
Agnelli et al. (1987)	640-740°C 1 atm		$-r = kP_5/(DEN^e)^7$	44.0	inhibition of H ₂ O promotion of H ₂
Namaguchi et al.(1988)	400-880°C 1-25 atm	Ni/Al ₂ O ₃	$-r = k(P_5 - P_{5,e})/P_2^{0.6}$	25.5	inhibition of H ₂ O
Xu and Froment (1989)	500-575°C 3-15 atm	Ni/support	$-r^e$	57.9	inhibition of H ₂

P₁ is the hydrogen partial pressure, P₂ is the water partial pressure, P₃ is the carbon monoxide partial pressure, P₄ is the carbon dioxide partial pressure, P₅ is the methane partial pressure

$$DEN^a = 1 + K_2(P_2/P_1) + K_3P_3$$

$$\beta^b = P_4P_1^4/(P_5P_2^2K_{e2}); K_{e2} = \text{equilibrium constant of the reaction, } CH_4 + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 4H_2$$

$$\beta^c = P_3P_1^3/(P_5P_2K_{e1}); K_{e1} = \text{equilibrium constant of the reaction, } CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$$

$$DEN^d = f(P_1, P_2)[1 + K_2(P_2/P_1)]; f(P_1, P_2) \text{ is a polynomial in } P_1 \text{ and } P_2$$

$$-r^e = [k_1P_5P_2(1 - \beta^c)/P_1^{2.5} + k_2P_5P_2^2(1 - \beta^b)/P_1^{3.5}]/(DEN^f)^2; DEN^f = 1 + K_1P_1 + K_2(P_2/P_1) + K_3P_3 + K_5P_5$$

K_{e1} = 반응식 (1)의 평형상수 $[(P_3 P_1^3)/(P_2 P_5)]$ at
equilibrium]

또는 $\beta = (P_4 P_1^4)/(P_2^2 P_5 K_{e2})$

K_{e2} = 반응식 (2)의 평형상수 $[(P_4 P_1^4)/(P_2^2 P_5)]$ at
equilibrium]

먼저 반응속도식 (4)는 CH_4 가 H_2O 와 반응할 때 반응식 (1)이나 (2)만을 고려한 것이라 볼 수 있는데 그 이유는 평형에 대한 고려가 각각 반응식 (1)이나 (2)에만 국한되어 있기 때문이다. 반응식 (1)만을 고려한 경우에는 CO_2 생성에 이르는 반응경로를 CH_4 가 CO 로 개질되고 CO 중의 일부가 반응식 (3)의 CO 전화반응을 거쳐 CO_2 가 생성한다고 가정하며, 반응식 (2)만을 고려한 경우는 CO 생성에 이르는 반응경로를 CH_4 가 CO_2 로 개질되고 CO_2 중의 일부가 반응식 (3)의 역반응인 역전화반응에 의해서 CO 가 생성된다고 가정하고 있다. 그러나 Xu와 Froment[8]은 CO 와 CO_2 의 생성이 전화반응 뿐만 아니라 반응식 (1)이나 (2)에 의해서도 진행되고 CO 전화반응도 평형상태가 아님을 실험결과를 토대로 주장하고 있으며 본 연구에서도 반응조건에 따라 CO 의 함량이 CO 전화반응이 평형이라고 볼 때에 비해 5-20% 많은 양이 반응혼합물에서 측정되어 CO 전화반응은 평형에 있지 않음을 관찰하였다.

다음의 반응속도식 (5)는 CH_4 에 대한 가상적인 1차 가역반응으로 개질기 설계모델에서 자주 이용되고 있다 [14, 15].

$$-r = k(P_5 - P_{5,e}) \quad (5)$$

여기서 $P_{5,e}$ = 평형에서 CH_4 의 분압

이 식은 간단한 형태의 경험적인 반응속도식으로서 반응속도상수의 의미가 분명하지 않다. 즉, 전화율이 0에 가까울 때 개질반응은 비가역 1차반응으로 되어 반응속도는 $-r = k P_5$ 로 되어야 하는데 반응속도식 (5)는 그러하지 않다. 그러나 반응온도가 높아서 (700°C 이상) 평형전화율이 100%에 근접하는 경우 두 반응속도식은 모두 메탄에 대한 일차 비가역반응으로 접근하므로 두 반응속도식의 차이는 없어진다고 볼 수 있다.

가역 개질반응 중 정반응(forward reaction)에 대해서는 모두 메탄에 대한 일차반응으로 표현하고 있다. 그러나 역반응에 대한 고려는 서로 다르며 만일 반응기구에 입각하여 엄밀히 반응속도를 표현하고자 한다면 Xu와 Froment[8]의 경우와 같이 다수의 매개변수를 갖는 복잡한 반응속도식에 도달하게 된다. 이 경우도 적용 반응기구(reaction mechanism)에 대한 정당성이 먼저 입증되어야 하는데 이 과정은 대개 반응기구에 입각한 반응속도식이 실험결과를 어떻게 잘 설명하는가에 의해서 결정된다. 그러나 대부분의 경우 반응속도식에 포함된 매개변수의 수가 많으면 실험자료를 잘 설명할 수 있으며 연구자에 따라 여러 다른 반응기구와 반응식들이 제시되고 있다(Table 1 참조). 이 중 반응기구를 선정하고 그에 따른 반응속도식을 사용하고자 한다면 식에 포함된 매개변수 값들을 설정하여야 한다.

대부분의 경우 이 값들에 대한 예측은 매우 불확실하여 개별적인 실험을 통하여 그 값들을 결정하여야 하며 변수의 수가 많을수록 그만큼 많은 노력이 소요된다. 따라서 반응기구적으로는 논란의 여지가 있지만 형태가 간단하고 그러면서도 개질반응의 특성을 잘 묘사하는 반응속도식들이 실제에 있어서 요구되고 있는데 앞에서 나타난 식 (4), (5)의 속도식은 이러한 범주에 속한다.

식 (4)에서는 CO 전화반응이 평형상태라는 가정이 포함되어 그 구조가 간단해 질 수 있었으나 이 가정을 앞서 언급한 대로 이론의 여지가 있다. 식 (5)는 반응속도가 메탄분압이 평형분압에서 떨어진 정도에 비례한다는 단순 일차 가역반응을 가정하고 있으나 반응속도상수의 정의에는 의문의 여지가 있다. 본 연구에서는 이 두 식이 갖는 구조를 포함하면서도 실제 사용이 용이한 반응속도식에 대해서 논의해 보고자 한다.

3. 개질반응속도식의 제안

개질반응을 탄소수지(carbon balance)에서 반응물(메탄)과 생성물(CO , CO_2) 간의 일차 가역반응구조로 가정한다면 다음의 반응속도식이 얻어진다.

$$-r = k_1 P_5 - k_2 (P_3 + P_4) \quad (6)$$

식 (6)은 식 (4)와 비교해 볼 때 CO 전화반응 평형을 가정하고 있지 않으나 식 (4)의 경우와 같이 CO 전화반응을 평형으로 가정하면 CO 및 CO_2 간에 평형관계로부터 역반응을 CO 또는 CO_2 만으로 표현할 수 있고, 이 경우 두 식은 의미상 같아진다. 그러나 CO 전화평형이 성립되지 않는 경우 식 (6)은 두 가지 생성물에 의한 역반응이 같은 속도상수로 진행되고 있다는 것을 의미하게 되는데 여기에 대해서는 논란의 여지가 있다. 만일 생성물 CO 와 CO_2 상호간에 전환이 이루어지지 않아서 생성물들의 독립적인 역반응으로 메탄이 생성된다면 식 (6)은 내용상 많은 오류를 포함하고 있다고 보여진다. 그러나 생성물간에 전환반응이 평형에 이르는 못하지만 빠른 속도로 진행되고 이로 인해 두 가지 생성물 중 하나가 나머지 생성물로 바뀌어도 역반응이 진행될 뿐 아니라 그 자체로서도 역반응이 수행된다는 점을 감안하면 반응구조에 대한 일차적인 접근은 두 가지 생성물을 하나로 묶듯 고려 근사적으로 표현하는 것도 사용이 용이한 반응속도식을 제시하고자 하는 본 연구의 목적에 비추어 의의가 있다고 보여진다.

또한 식 (6)은 사용 반응기가 등온 적분반응기인 경우 간단한 수식 전개를 통하여 반응기 출구에서의 CH_4 의 전화율을 쉽게 계산할 수 있다. Table 2에 나타난 전화율에 따른 각 성분의 분압관계를 보면 식 (6)을 다

Table 2. Molar flow rates as a function of reaction conversions

Component	Mole in feed	Formation by (1)	Formation by (3)	Mixture
H ₂	F ₁	3F ₅ X	F ₅	F ₁ + 3F ₅ X + F ₅
H ₂ O	F ₂	-F ₅ X	-F ₅	F ₂ - F ₅ X - F ₅
CO	F ₃	F ₅ X	-F ₅	F ₃ + F ₅ X - F ₅
CO ₂	F ₄	0	F ₅	F ₄ + F ₅
CH ₄	F ₅	-F ₅ X	0	F ₅ - F ₅ X
total	F _t	2F ₅ X	0	F _t + 2F ₅ X

X: methane conversion

F₅: amount shifted

음으로 정리할 수 있다.

$$-r = k_1 P_t F_5 (1-X) / (F_t + 2F_5X)$$

$$-k_2 P_t F_5 X / (F_t + 2F_5X) \quad (7)$$

평형에서 CH₄의 전환율을 X_e라 두면

$$k_2 = k_1 (1-X_e) / X_e \quad (8)$$

이고 따라서 반응속도식은

$$-r = \frac{k_1 P_t F_5}{X_e (F_t + 2F_5X)} (X_e - X) \quad (9)$$

로 되며 등온반응기의 경우 반응기 물질수지식으로부터

$$F_5 dX/dW = -r \quad (10)$$

(9)와 (10)식을 연결시켜 적분하면

$$(F_t + 2F_5X_e) \ln \frac{X_e}{X_e - X} - 2F_5X_e = k_1 P_t W / X_e \quad (11)$$

의 관계식을 얻게 된다. 따라서 주어진 실험조건과 출구 전환율로부터 쉽게 반응속도상수 k_1 을 구할 수 있다. 또한 식 (9)는 식 (5)의 구조를 갖고 있고, 따라서 본 연구에서 사용하고자 하는 식 (6)은 식 (4) 뿐 아니라 식 (5)의 의미를 포함한다고 할 수 있다.

식 (6)은 단지 메탄과 탄소 생성물만 고려하고 있으며 이외에도 여타 성분 H₂ 또는 H₂O가 반응속도에 영향을 미친다고 알려져 있다. 따라서 식 (6)의 반응속도상수 k_1 은 여타 반응혼합물 조성의 함수라고 볼 수 있으며 이것은 실험결과의 분석으로부터 규명될 수 있다.

4. 실험장치 및 방법

Fig. 1에 반응장치 및 반응기를 나타내었다. 개질반응기는 외경 1.27 cm, 내경 1.08 cm인 Inconel 600 tube를 사용하여 제작하였다. 개질촉매(ICI 57-4M)를 분쇄하여

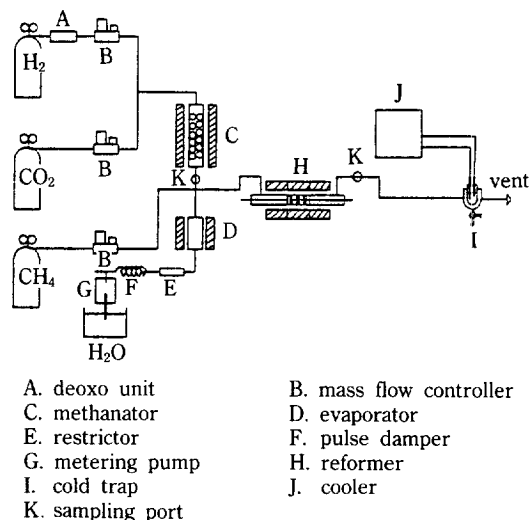


Fig. 1. Experimental apparatus.

40-50 mesh(0.42-0.30 mm)로 된 분말 0.1g을 같은 크기의 α -Al₂O₃ 10g과 섞어서 반응기에 13 cm의 충전길 이로 충전하였다. 개질반응기의 가열부분의 온도기울기를 평탄하게 하기 위해 전기로의 가열부분을 세영역으로 나누었으며 세영역의 온도를 독립적으로 조절하였다. 세영역으로 나눈 가열부의 길이는 각기 10 cm, 15 cm, 10 cm 이었다. 반응층은 중간 가열부에 위치시켜서 반응층 주위의 온도를 균일하게 하였다.

반응 중 반응층의 온도분포는 촉매층을 가로지르는 thermowell 내로 thermocouple의 위치를 변동시켜가며 측정하였다. 반응온도에 따라 반응층내 온도분포를 Fig. 2에 나타내었는데 반응온도가 증가할수록 온도분포의 변화는 커지고 있다. 이는 흡열의 반응열로 말미암아 반응층의 온도가 낮아지고 있음을 나타내고 있다. 일반적으로 반응층 온도의 분포는 반응속도상수의 변화를 수반하고 이로 말미암아 측정된 반응속도의 해석을 어렵게 하므로 반응층을 등온으로 유지시키는 것이 바람직하나 본 연구의 경우 매우 큰 흡열반응열로 말미암아

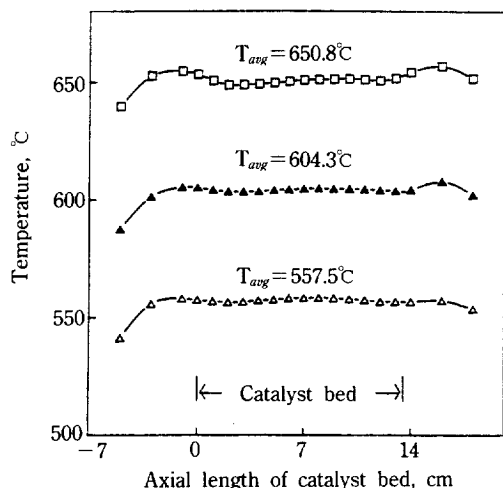


Fig. 2. Temperature profiles in the reactor.

반응기 바깥 전기로내에는 등온을 유지하였으나 반응 속도가 큰 경우 반응기내 반응층에서는 뚜렷한 온도분포가 발생하고 있었다. 이 경우 반응층의 평균온도를 반응온도로 실험치 해석에서 사용하였다. 이러한 반응온도의 설정은 간단한 계산에 의해서 그 타당성을 입증할 수 있다(부록 참조).

수증기를 일정하게 발생시키기 위하여 물 계량펌프 다음에 pulse damper와 restrictor를 설치하여 계량펌프에서 발생하는 주기적인 유량의 변화 및 압력변화를 평탄하게 하였다. CH_4 생성 반응기는 반응원료인 CH_4 가스가 매우 고가이고 구입에 많은 시간이 소요되어 CH_4 가스의 조달이 용이하지 않을 경우 실험을 중단없이 수행하고자 설치한 반응기이다.

반응혼합물은 gas tight syringe로 반응기 입구와 출구에서 가스샘플을 약 10 ml 취하여 이를 건조제 컬럼을 통과시켜 수분을 제거시키고 곧이어 가스크로마토그래프에 부착된 six-port valve의 sample loop에 주입시켰다. 분리컬럼으로는 80/100 mesh의 Molecular Sieve Carbon(상품명: Carbosphere, Alltech Associates)이 충전된 길이 1m의 컬럼을 사용하였다. 가스크로마토그래프의 carrier gas로 수소를 40 ml/min의 유량으로 사용하여 반응물 중 탄소화합물의 조성만 분석하였으며 수소 및 H_2O 는 물질수지로부터 계산하였다. 표준가스로부터 측정된 탄소화합물의 상대감도는 CO_2 를 1로 할 때 CO 는 0.908, CH_4 는 0.785이었다.

5. 실험결과 및 고찰

5-1. 예비실험

반응기에 충전된 촉매를 800°C, 수소흐름에서 12시간

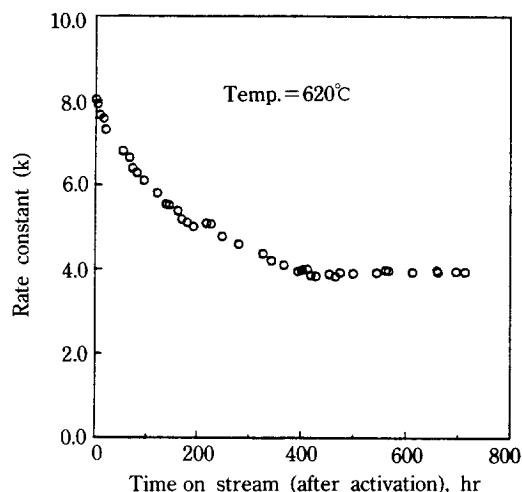


Fig. 3. Activity decay in process time.

동안 활성화시키고 같은 온도에서 반응실험을 수행하였다. 반응시작으로부터 약 80시간에 걸쳐 촉매의 활성이 서서히 증가하여 평형값에 도달하는 결과를 관찰하였다. 이는 단지 수소만의 흐름하에서는 촉매의 활성화가 충분하지 않음을 나타낸다. 고온에서 수소의 화학흡착량이 적어 산화된 상태의 촉매 활성물질(주로 Ni 성분)의 환원이 어려울 것으로 예상되고 오히려 반응에서 메탄의 흡착이 생성되는 수소를 포함하는 radical 물질들의 환원효과가 더 큰 것으로 보여진다. 이러한 초기단계에서 반응활성의 증가는 Agnelli 등[16]의 연구결과에서도 관찰되었다.

100시간 이상의 활성화단계(800°C, $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4=2$, CH_4 유량=100 ml/min)를 거친 촉매를 600°C 정도의 반응온도에서 활성변화를 관찰하였다. 활성변화의 척도로 식 (5)에서 계산된 반응속도상수를 택하였다. Fig. 3에 운전시간에 따른 촉매의 활성변화를 나타내었다. 촉매의 활성은 400시간까지 감소하다가 그 이후에는 안정되었으며, 감소추세는 초기에는 급격한 감소를 보이지만 시간이 지남에 따라 완만하게 된다. 이러한 비활성화의 원인으로서는 탄소누적이나 활성물질의 소결에 의한 것으로 생각된다. 500시간 이후부터 약 1000시간까지 촉매의 활성변화는 관찰되지 않아서 반응속도식을 규명하기 위한 실험은 반응활성이 안정된 연후에 행하였다.

일반적으로 개질기 운전조건은 550-850°C로 실험조건도 이러한 범위를 포함하여야 하나 예비실험에서 실험온도가 700°C를 넘을 때 충전 촉매량이 0.1g에 불과한 소량임에도 불구하고 촉매의 활성이 좋아 메탄의 전환율이 평형전환율의 80-90%에 도달하였고 이러한 조건에서 실험결과와 해석은 조그마한 실험오차에도 민감

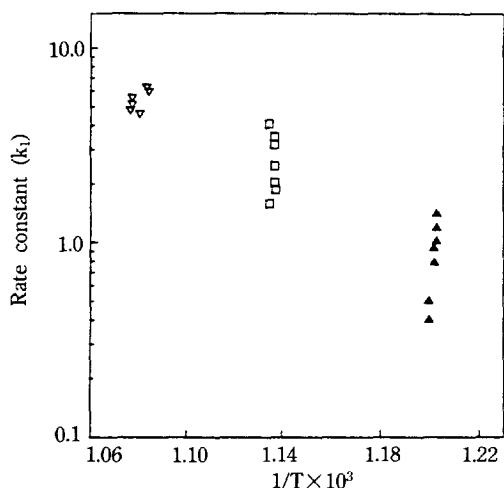


Fig. 4. Variations of the rate constant (k_1) in Eq.(6).

하여 반응조건을 550-650°C의 범위로 한정하였다. 일반적인 상압개질기 운전조건($H_2O/CH_4 > 3$, 1 atm)에서 반응온도가 700°C 이상인 경우에는 메탄의 평형전환율이 97% 이상으로 앞에서 제시된 어느 반응속도식들이나 역반응을 고려하지 않은 메탄의 일차 비가역으로 반응속도가 잘 설명되고 있으므로 연구의 필요성은 낮은 온도범위에 비해 상대적으로 적다고 볼 수 있다.

CH_4 의 수증기 개질반응과 같이 반응속도가 매우 빠른 반응에서는 외부확산이나 내부확산 등의 전달현상이율속단계가 될 가능성이 많으므로 필히 그 영향을 조사하여야 한다. 특히 CH_4 의 수증기 개질반응이 심한 흡열반응으로 반응열에 의한 열전달현상도 아울러 검토 되어야 한다. 열전달이나 물질전달에 의한 영향이 무시될 수 있는 조건(transport criteria)들이 보고되어[17, 18] 있으므로 전달현상이 반응속도에 미치는 영향을 정성적으로나마 알아볼 수 있다. 본 실험의 다양한 조건들(550-650°C, 1-5 atm)에서 여러 transport criteria를 적용시켜 본 결과 촉매의 세공내에서 확산저항은 무시할 수 있었다. 또한 기체경막저항에 의한 농도 차이는 가장 높은 온도인 650°C에서도 1% 미만으로 나타나 반응속도식의 해석에서 무시하였다. 그러나 촉매외부의 열전달에 의한 촉매와 촉매 주위의 온도차는 반응온도가 650°C 이상인 경우 5°C 이상의 차이를 보이는 것으로 나타나 실험조건에 따라 이를 보정하였다.

5-2. 반응속도 실험데이터 분석

앞서 제시된 반응속도식 (6)이 그 자체로 실제 반응속도를 잘 설명한다면 반응속도상수 k_1 이 반응온도에 따라서만 변하고 같은 반응온도에서는 실험조건에 상관없이 상수로 얻어져야 할 것이다. 유도한 반응속도식

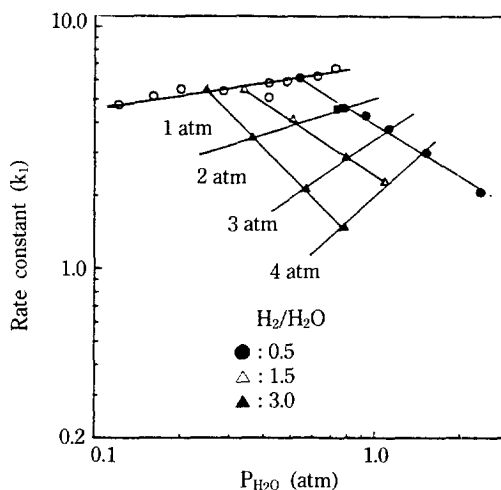


Fig. 5. The effect of H_2O partial pressure on the rate constant (k_1) at 650°C.

(9)가 농도항으로 CH_4 의 분압만의 영향을 고려하였으므로 H_2 와 H_2O 및 기타 생성물의 농도가 반응속도에 미칠 수 있는 영향은 반응속도상수의 변화로 관찰할 수 있다. 여러 실험조건에서 수행된 실험결과(평형에 도달한 정도=10-90%)를 정리하여 Fig. 4에 나타내었다. 이를 보면 반응온도가 같더라도 실험조건에 따라 반응속도상수 k_1 의 값은 변하고 있고 따라서 반응속도식에서 고려되지 않은 여타성분 즉 H_2O , H_2 , CO , CO_2 가 복합적으로 반응속도에 영향을 미치고 있음을 알 수 있다. Table 1에 정리된 여러 연구자들의 반응속도식을 보면 대부분의 경우 메탄의 분압 외에 H_2 또는 H_2O 가 반응속도에 영향을 미치는 것으로 보고하고 있다.

따라서, 수소와 H_2O 가 복합적으로 반응속도상수에 영향을 미치는가를 규명하기 위하여 650°C의 반응온도에서 압력(전압)을 일정하게 하거나 H_2/H_2O 의 몰비를 일정하게 유지시키는 실험을 행하였으며 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. H_2/H_2O 비가 일정한 상태에서 반응압력을 증가시키면 반응속도상수는 일정하게 감소하고 있으며 같은 반응압력에서 H_2/H_2O 비를 변화시킬 때는 그 비가 감소할수록 반응속도상수가 증가하고 있다. 즉 반응압력과 H_2/H_2O 비가 감소하면 반응속도상수가 증가하고 있는데 이는 공통적으로 수소분압이 감소하는데 따라 반응속도상수가 증가한다는 것과 경향이 같다고 볼 수 있다. 또한 Fig. 5에 표현된 바와 같이 수소와 물의 몰비가 일정할 때의 실험결과는 수분의 분압이 증가함에 따라 반응속도가 감소하고 있어 제한된 범위의 실험자료로서는 오히려 H_2O 의 저해효과가 있는 것으로 판단할 수 있는 소지가 있다. 그러나, Fig. 6에 본 실험조건에서 수소 및 H_2O 의 분압들과 반응속도상수를 함께 나타낸

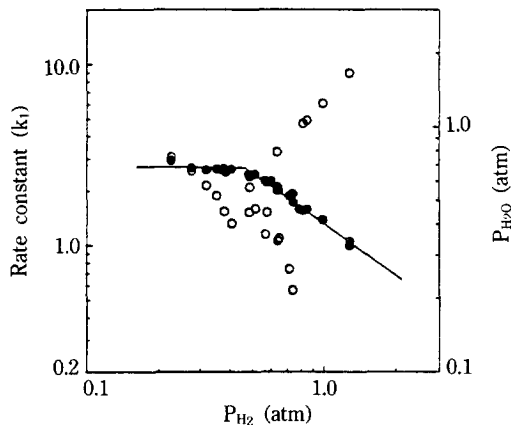


Fig. 6. Experimental conditions and the rate constants (k_1) at 605°C.

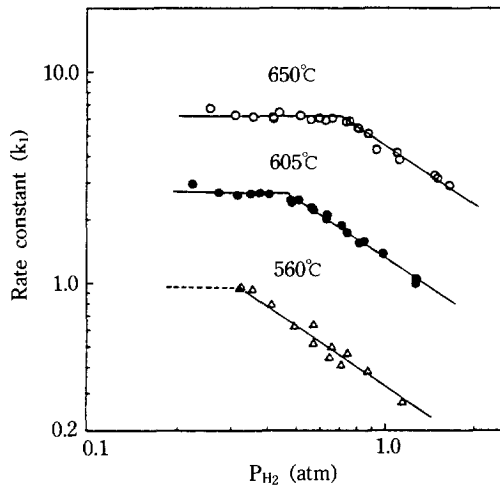


Fig. 7. The effect of H_2 partial pressure on the rate constant (k_1).

것을 보면, H_2O 의 분압의 변동폭(종축 오른쪽에 수치를 나타내었음)이 큰 영역에서도 반응속도상수들은 H_2 의 분압이 일정하면 H_2O 의 분압에 무관하게 같은 값을 보이며, 따라서 식 (6)의 반응속도상수는 H_2 의 분압만의 함수라고 결론지을 수 있다.

Fig. 7에 서로 다른 반응온도에서 얻은 결과를 나타내었다. H_2 의 분압이 큰 경우에는 H_2 의 분압에 대하여 -1차이므로 반응속도식은 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$-r = [k_1 P_5 - k_2 (P_3 + P_4)] / P_1 \quad (12)$$

이 때의 반응속도상수 k_1 의 단위는 $[mol/g \cdot hr]$ 로 수소 분압의 영향으로 여타 다른 식들에서의 반응속도상수들의 단위와는 다르다는 것을 주의하여야 한다. 특히

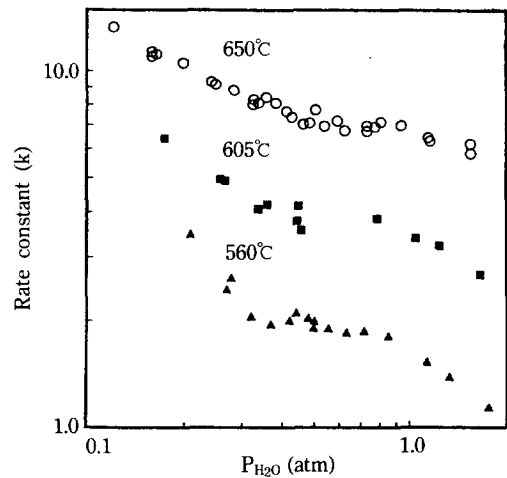


Fig. 8. The effect of H_2O partial pressure on rate constant (k): $-r = k(P_5 - P_{5,\infty})$.

반응온도가 낮은 경우에는 실험의 전 구간에서 수소의 저해효과가 나타나며 반응온도가 증가할수록 H_2 의 분압이 큰 조건에서만 저해효과가 있는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 반응온도의 증가에 따라 H_2 의 저해효과가 -1차에서 0차로 점점 없어지는 Bodrov 등[19, 20]의 연구결과와 잘 일치한다. 반응속도에 대한 H_2 의 저해현상은 여러 연구자들[8, 9, 12, 19-21]에 의해서도 주장되고 있다. 실제적인 개질기 운전조건은 반응온도가 높은 영역이(700°C 이상) 일반적이고 따라서 실제 개질기 운전 및 해석에서는 수소저해항이 무시된 간단한 형태의 반응속도식들을 사용할 수 있다고 본다. 560°C의 실험 조건에서는 수소의 분압을 0.3 atm 미만으로 유지하기는 어려워서 확실하지는 않지만, 추세로 보아 수소의 저해효과가 없는 구간을 점선으로 표시하였다.

참고로 설계 모델로 자주 이용되는 반응속도식 (5)로 실험결과를 정리하면 Fig. 8에 나타난 바와 같이 반응속도상수 k 는 수소의 분압에는 무관하고 오히려 H_2O 의 분압에 따라 변동하는 것으로 나타나고 있다. H_2O 의 효과는 반응속도를 저해하는 것으로 나타나며 H_2O 의 분압이 0.5 기압보다 적은 경우 600°C 이상에서 얻어진 실험결과 Numaguchi 등[15]이 제시한 바와 같이

$$-r = k(P_5 - P_{5,\infty}) / P_2^{0.6} \quad (13)$$

으로 표현되고 있다. 따라서 사용하는 반응속도식에 따라 서로 상반된 결론이 도출되고 있는데 이는 다음의 활성화에너지 계산에서도 마찬가지이다.

Fig. 9에 반응속도상수와 반응온도의 관계를 나타내었다. 반응속도식 (5)를 사용한 경우의 활성화에너지는 21.8 kcal/mol이었고, 반응속도식 (6)을 사용한 경우 H_2

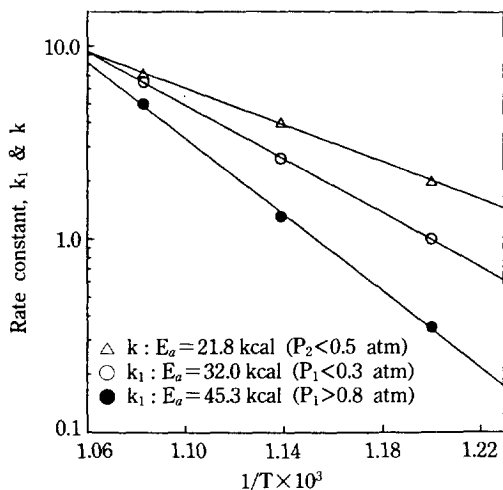


Fig. 9. Arrhenius plot.

분압이 작은 영역($P_1 < 0.3$ atm)에서는 32 kcal/mol로 H_2 분압이 큰 영역($P_1 > 0.8$ atm)에서는 45.3 kcal/mol로 계산되었다. 식 (5)의 반응속도식을 제시한 연구자들[14, 15]의 경우 활성화에너지를 20-26 kcal/mol로 보고하였고 본 연구의 21.8 kcal/mol과 잘 일치한다. 또한, 반응 기구적인 측면에서 수행된 연구들과 H_2 의 저해현상을 고려한 연구들[8, 12, 16, 19, 22]에서는 30-58 kcal/mol의 높은 활성화에너지의 값을 발표하였는데 이 역시 본 연구의 값들과 일치한다고 볼 수 있다.

이상의 결과로부터 CH_4 의 수증기 개질반응의 반응속도식을 다음과 같이 제안할 수 있다. 수소의 분압이 0.8 atm 이상인 경우는

$$-r = 2.4 \times 10^{11} \exp(-45300/RT) [P_5 - (P_3 + P_4) \{ (1 - X_r)/X_r \}] / P_1 \quad (14)$$

으로 반응속도는 수소에 대하여 -1차로 저해된다. 수소의 분압이 0.3 atm 미만에서는 수소의 저해효과가 없는 CH_4 에 대한 1차 가역반응이 된다.

$$-r = 2.3 \times 10^8 \exp(-32000/RT) [P_5 - (P_3 + P_4) \{ (1 - X_r)/X_r \}] \quad (15)$$

수소의 분압이 0.3-0.8 atm 사이에서는 반응온도에 따라 수소에 의해 반응속도가 저해되는 구간이 다르므로 반응속도식으로 표현하기가 어렵다.

한편, 반응속도가 수증기의 분압에 의해 저해되는 것으로 정리하면

$$-r = 6.3 \times 10^5 \exp(-21800/RT) (P_5 - P_{5s}) / P_2^{0.6} \quad (16)$$

으로 표현된다.

6. 결 론

(1) CH_4 의 수증기 개질반응의 반응속도는 650, 605 및 560°C에서 H_2 분압이 각각 0.7, 0.5, 0.3 기압보다 큰 경우 다음 식으로 잘 정리된다.

$$-r = [k_1 P_5 - k_2 (P_3 + P_4)] / P_1$$

H_2 분압이 0.8 atm 보다 큰 경우 활성화에너지는 45.3 kcal/mol이다.

(2) H_2 분압이 더 낮은 경우에는 H_2 의 속도저해가 없어져서 반응속도식은 $-r = k_1 P_5 - k_2 (P_3 + P_4)$ 로 표현되며 수소분압이 0.3 atm 미만에서는 활성화에너지가 32 kcal/mol이며, 반응온도 700°C 이상에서는 수소 저해효과가 없는 CH_4 에 대한 1차 가역반응으로 볼 수 있다.

(3) 실험결과의 해석에 적용한 반응속도식에 따라 수소 또는 H_2O 가 반응속도를 저해하는 상이한 결과도 도출되고 있으며 또한 반응속도식 및 실험범위에 따라 계산된 활성화에너지의 값이 크게 변화였다. 이것은 지금까지 발표된 상이한 결과들이 사용된 반응속도식의 차이에서도 연유하고 있음을 의미하고 있다.

감 사

본 연구에 경비를 지원해 주신 에너지관리공단에 감사드립니다.

부록 : 반응기내 온도분포의 영향

진행되는 반응을 일차 비가역반응이라 두고 반응기내 온도분포들을 Fig. A-1로 가정한다. 반응기의 공간속도를 1이라 두고 반응속도상수를 다음으로 둔다.

$$k = 10^8 \exp(-40,000/RT) \quad (A-1)$$

그림에 나타난 온도분포가 유지되고 있는 반응기 출구에서의 전화율은 수치적분을 써서 쉽게 계산할 수 있고 이를 X_r 라 둔다. 만일 반응기를 등온으로 가정하면 출구 전화율로부터 반응속도상수를 다음 식으로 계산할 수 있다.

$$k = -\ln(1 - X_r) \quad (A-2)$$

다음, 그림에 나타난 세 가지의 온도분포로부터 반응기내 평균온도를 쉽게 계산할 수 있고 이 평균온도에 해당하는 반응속도상수는 식 (A-1)로부터 계산된다. Table A-1에서 위의 두 가지 방법으로 계산한 반응속도상수들을 비교하였다. 온도분포의 모양에 상관없이 평균온도가 같으면 반응기출구에서의 전화율은 같은

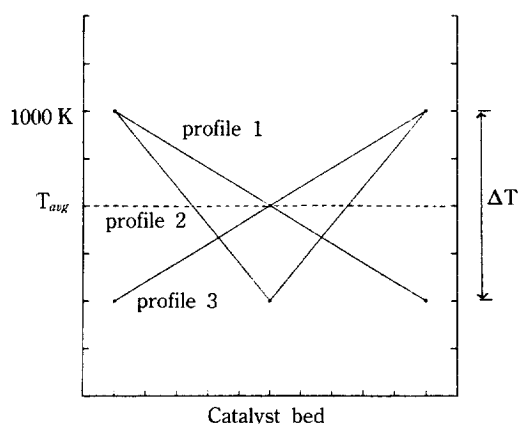


Fig. A-1. Temperature profiles assumed in the reactor.

Table A-1. Comparison between rate constants obtained by numerical integration from temperature profiles and rate constants calculated from average temperature

Profile	$\Delta T(K)$	$k = -\ln(1 - X_f)$	k at T_{avg}
1	40	1.23	1.20
2	40	1.23	1.20
3	40	1.23	1.20
2	20	1.49	1.48

$k = 1.81$ (at 1000 K); 1.20 (at 980 K); 0.78 (at 960 K)

값들로 계산되었으며 또한 이 값들로부터 계산된 반응 속도상수들과 평균온도로부터 직접 계산된 반응속도상수들은 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.

NOMENCLATURE

- F_t : total feed flow rate [mol/hr]
 F_5 : flow rate of CH_4 [mol/hr]
 k, k_1 : rate constant [mol/g·hr·atm]
 K_{e1}, K_{e2} : equilibrium constant [atm²]
 K_1, K_2, K_3, K_4 : adsorption equilibrium constant
 P_1 : partial pressure of H_2 [atm]
 P_2 : partial pressure of H_2O [atm]
 P_3 : partial pressure of CO [atm]
 P_4 : partial pressure of CO_2 [atm]
 P_5 : partial pressure of CH_4 [atm]
 $P_{5,e}$: partial pressure of CH_4 at equilibrium [atm]
 P_t : total pressure [atm]
 $-r$: reaction rate [mol/g·hr]
 X_e : equilibrium conversion
 X_f : conversion at reactor outlet

W : amount of catalyst [g]

REFERENCES

1. Rostrup-Nielsen, J.R.: "Catalytic Steam Reforming", *Catal. Sci. Technol.*, **5**, 1(1984).
2. Twigg, M.V.: "Catalyst Handbook", Wolfe Publishing Ltd., England, 1989.
3. Van Hook, J.P.: "Methane Steam Reforming", *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **21**, 1(1980).
4. 촉매學會 篇: "工業촉매 反應 I", Japan, 263(1985).
5. 이태진: 촉매, 한국화학공학회, **3**(2), 22(1987).
6. 김동현: "연료개질기 개선연구", 동력자원부(1989, 1990).
7. 이주성: "연료전지에 관한 연구", 한국과학재단(1989).
8. Xu, J. and Froment, G.F.: *AIChE J.*, **35**, 88(1989).
9. Atroshchenko, V.I., Raman, Sh. K. and Zvyagintsev, G.L.: *J. Appl. Chem. USSR(Engl.)*, **42**, 1414(1969).
10. Grover, S.S.: *Hydrocarbon Process*, **49**, 109(1970).
11. Hyman, M.H.: *Hydrocarbon Process*, **47**, 131(1968).
12. Khomenko, A.A., Apel'baum, L.O., Shub, F.S. and Temkin, M.I.: *Kinet. Katal.*, **11**, 1233(1970); *ibid.*, **12**, 367(1971).
13. Rostrup-Nielsen, J.R.: "Steam Reforming Catalysts", Danish Technical, Copenhagen, 1975.
14. Murray, A.P. and Snyder, T.S.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **24**, 286(1985).
15. Numaguchi, T. and Kikuchi, K.: *Chem. Eng. Sci.*, **43**, 2295(1988).
16. Agnelli, M.E., Demicheli, M.C. and Ponzi, E.N.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 1704(1987).
17. Mears, D.E.: *J. Catal.*, **20**, 127(1971); *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **10**, 541(1971).
18. Weisz, P.B. and Prater, C.D.: *Adv. Catal.*, **6**, 143(1954).
19. Bodorov, I.M., Apel'baum, L.O. and Temkin, M.I.: *Kinet. Katal.*, **5**, 696(1964); *ibid.*, **8**, 821(1967); *ibid.*, **9**, 1065(1968).
20. Bodorov, I.M. and Apel'baum, L.O.: *Kinet. Katal.*, **8**, 379(1967).
21. Lewis, W.K., Gilliland, E.R. and Reed, W.A.: *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 1227(1949).
22. Münster, P. and Grabke, H.J.: *J. Catal.*, **72**, 279(1981).
23. Ross, J.R.H. and Steel, M.C.F.: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1**, 10(1970).

24. Akers, W. W. and Camp, D. P.: *AIChE J.*, **1**, 471 (1955).
25. Allen, D. W., Gerhard, E. R. and Likens, M. R. Jr.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **14**, 256(1975).
26. Arnold, M. R., Atwood, K., Baugh, H. M. and Smyser, H. D.: *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 999(1952).
27. Fujimoto, H.: *J. Soc. Chem. Ind. Jpn., Suppl.*, **36**, 147(1933).
28. Katsobashvili, Ya. R., Brun-Tsekhovoi, A. R., Shchekin, V. V. and Sladkovskaya, I. I.: *Kinet. Katal.*, **2**, 513(1961).