

## 니켈기반 촉매를 사용한 메탄가스-수증기 개질반응의 모사

이흥진\* · 김우현\*,† · 이규복† · 윤왕래\*

충남대학교 에너지과학기술대학원  
34134 대전광역시 유성구 대학로 99  
\*한국에너지기술연구원 수소연구실  
34129 대전광역시 유성구 가정로 152

(2018년 9월 11일 접수, 2018년 10월 22일 수정본 접수, 2018년 10월 30일 채택)

## Kinetic Model of Steam-Methane Reforming Reactions over Ni-Based Catalyst

HongJin Lee\*, Woohyun Kim\*,†, Kyubock Lee† and Wang Lai Yoon\*

Graduate School of Energy Science and Technology, Chungnam National University, 99, Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34134, Korea

\*Hydrogen Laboratory, Korea Institute of Energy Research, 152, Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34129, Korea

(Received 11 September 2018; Received in revised form 22 October 2018; accepted 30 October 2018)

### 요 약

본 연구에서는 상용 니켈-알루미나 촉매를 이용한 메탄가스-수증기 개질반응에서의 고유반응속도 상수를 결정하였다. 반응메커니즘을 반영하기 위해 Langmuir-Hinshelwood chemisorption 이론에 기반한 반응속도식을 사용하였고 반응온도(630~750 °C) 및 반응물의 분압(S/C ratio = 2.7~3.5)을 실험변수로 설정하였다. 실험을 통해 얻어진 데이터를 기반으로 효율적인 최적화 알고리즘을 이용하여 최적 고유반응속도상수들을 결정하였다. 최종적으로 제안된 이 수학적 반응 모델은 촉매반응기의 설계 및 운전조건 최적화에 활용 가능하다.

**Abstract** – The intrinsic kinetic parameters of steam-methane reforming reactions over commercial nickel-based catalyst were determined. The reaction rate equations were derived from the reaction mechanism-based Langmuir-Hinshelwood chemisorption theory. As the experimental variables for the kinetic study, the reaction temperature ranged from 630 to 750 °C and the steam-to-carbon ratio also varied from 2.7 to 3.5. Based on the experimental data, the efficient optimization algorithm was used to determine the intrinsic kinetic parameters due to the high-dimensional objective function. It is confirmed that the parameter estimation results showed good agreement with the experimental values. Thus, this proposed mathematical reaction model can be used as the basic information to design a catalytic reactor and to optimize operating conditions.

Key words: Steam-methane reforming, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, Intrinsic kinetic, Hydrogen, Parameter estimation

### 1. 서 론

2015년에 체결된 신기후체제인 파리협정은 인류의 지속가능한 발전을 위해 구체적이고 강도 높은 온실가스 배출 감축 의무를 적극 이행하도록 하고 있으며[1], 고효율 및 저탄소화 기술로의 에너지 패러다임 전환이 전세계적으로 요구되고 있다. 이에 따라, 지속 가능한 청정에너지로 수소에너지가 각광을 받고 있다[2-16]. 수소는 산소와 반응하여 전기와 열을 생산하고 부산물로 물을 배출하므로 가장 친환경적인 형태의 에너지생산이 가능하다.

수소를 생산 하는 방법은 탄화수소의 수증기개질, 수전해, 광화학적 변환 등이 있다. 그 중 가장 경제적인 생산 방법은 메탄가스-수증기 개질공정(steam-methane reforming: SMR)이며 전세계 수소생산량의 대부분을 차지하고 있다[3,5,6,8,13,16,24,26,28]. SMR은 일반적으로 니켈-알루미나 기반의 불균일촉매를 사용하는 촉매 반응공정으로 암모니아합성 및 석유화학공정 등의 상용 플랜트에서 수소(H<sub>2</sub>) 또는 합성가스(syngas) 생산을 위해 사용되고 있다[2,3,5,7-11,13-28]. 이러한 상용 SMR 공정의 설계를 위해 촉매반응시스템 모델링 기법을 이용한 최적설계가 필요하다[2,7,9,25,28,34]. 열 및 물질전달 현상의 지배방정식으로 구성되는 개질반응시스템의 모델에서는 촉매의 고유반응속도모델의(intrinsic kinetic model) 정의가 가장 기본적이며 필수적 단계이다[2,3,7,9-11,14,16,18-28].

니켈 기반 촉매를 사용한 SMR 공정에서의 반응속도연구는 1950년대부터 많은 연구가 발표되었다[2,3,5,7-11,13-27,29-33]. 초

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: wkim@kier.re.kr, kyubock.lee@cnu.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

기의 니켈 기반 촉매 SMR 반응속도연구 중 1955년도에 Akers 등[17]이 제시한 모델은 power-law에 기반한 메탄(CH<sub>4</sub>)만의 1차 의존성을 갖는 모델을 제안하였다. 그러나 실제 공정 내에서는 경쟁반응, 역반응 등이 존재하고 생성물의 농도에 따른 평형조건과의 차이 등에 의해 반응속도의 변화가 생기게 된다. 따라서 이후에는 반응물(CH<sub>4</sub>) 및 생성물(일산화탄소(CO), 이산화탄소(CO<sub>2</sub>), 수소(H<sub>2</sub>) 등)의 생성 및 소멸속도를 고려한 모델들이 제안되었다[18,19,21]. 또한 power-law 형태의 반응속도모델은 실제 불균일촉매의 표면에서 일어나는 흡착, 표면반응 그리고 탈착 등의 반응단계를 고려하지 못하므로 촉매의 특성이 이러한 반응메커니즘에 미치는 영향을 파악하는 것에는 한계가 있다. 따라서 이러한 반응메커니즘을 반영한 모델들이 점진적으로 제안되었다[2,20,22,23].

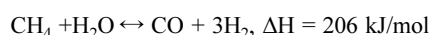
이를 살펴보면 Quach 등[20]의 모델은 가역반응을 포함한 직접개질(direct reforming)만을 고려하였고 CH<sub>4</sub>의 흡탈착만 반응속도에 영향을 주는 것으로 가정하였다. 한편, Deken 등[22]의 모델에서는 생성물인 CO 및 CO<sub>2</sub>의 흡탈착을 고려하였다. Numaguchi 등[2]은 Langmuir-Hinshelwood 기반의 모델을 제안하여 수증기(H<sub>2</sub>O) 분압에 따른 H<sub>2</sub>O 분자의 흡착이 반응속도에 영향을 미치는 것으로 보고하였다. 그리고 1989년 Xu 와 Froment[23]는 반응물 및 생성물의 흡탈착, 촉매에서의 표면반응 그리고, 반응평형을 모두 고려한 Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) 에 기반의 모델을 제시하였다. 이 모델은 반응물인 SMR 공정에서 일어날 수 있는 주요 반응들을 고려하였고, 각 반응의 평형과 반응물 및 생성물의 흡탈착 에너지가 반응속도에 미치는 영향을 반영하고 carbon balance를 기반으로 CH<sub>4</sub>, CO 그리고 CO<sub>2</sub>의 생성/소멸 속도를 모사할 수 있었다. 이러한 메커니즘 기반 모델의 정확성과 물리화학적 현상에 대한 정량적 비교의 용이성에 의해 현재의 니켈 기반의 SMR 공정에서의 반응속도 연구에서 널리 받아들여지고 사용되고 있다[2,7-11,14,16,29-33].

본 연구에서는 니켈-알루미나가 주성분인 상용촉매를 SMR 공정에서 각 반응속도의 예측을 위해 LHHW 기반의 모델을 사용하였고 최적 파라미터들을 도출하였다. 고유반응속도 실험값을 얻기 위하여 열 및 물질전달 저항 효과가 배제될 수 있는 분말형 촉매(0.15 mm<)를 사용하였다. 고정촉매층 수정관 반응기를 이용하여 실제 개질공정을 고려한 반응조건에서(온도: 630~750 °C, steam to carbon ratio (S/C비): 2.7-3.5) 실험을 진행하였다. 이 실험값으로부터 최적화 기법을 이용하여 고유반응속도상수를 결정하였다.

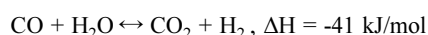
## 2. 이 론

### 2-1. 반응화학

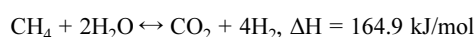
SMR 공정에서 촉매표면에서 발생 가능한 반응들 중 열역학적 및 반응속도적 측면의 주요 반응은 다음과 같다[9,10,23].



(I) 메탄가스-수증기 개질반응



(II) 수성가스전이반응



(III) 직접개질반응

위의 3개의 반응에 의해서 메탄(CH<sub>4</sub>), 일산화탄소(CO), 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)가 생성/소멸 하며, 코크발생이 무시된다면 반응 전후에 세 종류의 분자의 총량은 일정하다. 그리고 각 반응은 가역적이므로 온도, 압력 그리고 반응물 농도에 따라 반응의 평형이 결정되고 이는 반응의 경향성에 영향을 미친다. 온도에 대한 영향은 (I)과 (III)은 흡열반응으로 고온조건에서 반응이 유리하고 (II)는 온화한 발열 반응이므로 비교적 저온영역에서 정반응 진행이 유리하다[5]. 한편, 압력에 대한 영향은 (I)과 (III)은 생성물의 몰 수가 더 많으므로 압력이 높아짐에 따라 역반응 방향으로 반응평형이 이동하게 된다. 반면 (II)는 압력에 대한 반응평형의 이동성은 없는 것으로 나타난다. 그리고 물질의 조성에 의한 영향을 살펴보면, 반응물인 H<sub>2</sub>O의 양이 많을수록 모든 반응에서 정방향 반응성이 우세해진다. 즉, 평형과 현재 상태의 차이가 반응의 방향성을 결정해 줄 수 있으므로 주어진 반응 조건에서의 방향성과 이어서 설명되는 반응메커니즘 단계를 반영하여 고유반응속도식을 도출할 수 있다.

### 2-2. 메커니즘 기반의 반응속도모델

보고된 반응메커니즘은 반응물 및 생성물에 의한 촉매표면에서 흡착, 표면반응 그리고 탈착의 단계를 갖고 이는 Table 1에 상술되었다[23].

반응메커니즘의 H<sub>2</sub>O와 CH<sub>4</sub>는 촉매 표면에 붙어 흡착하여 해리된다. 이후 일어나는 표면반응 중 중간생성물인 CH<sub>3</sub>(s), CH<sub>2</sub>(s), CH<sub>2</sub>O(s) 그리고 CHO(s)의 단계는 정량적인 분석이 불가능하므로 빠르게 소멸하는 반응중간단계 물질로 가정한다. 따라서 표면에서 최종생성물이 생기는 단계인 (7)-(9)가 반응속도결정단계(rate determine step)라 할 수 있다.

상기의 반응메커니즘을 고려한 Langmuir chemisorption 이론 기반의 반응속도모델을 구축하였다[23]. 모델은 분자에 정반응과 역반응의 속도 관계를 나타냈고 분모에 반응물과 생성물의 경쟁적 흡착관계를 포함하고 있다. 반응속도식은 다음과 같이 나타내었으며 식 (14)-(16)은 총 14개의 반응속도상수를 포함하고있다. 각 반응의 평형들은 Table 2와 같이 온도에 대한 함수로 정리되었다[25].

$$r_I = \frac{k_I}{p_{H_2}^3} \left( p_{CH_4} \cdot p_{H_2O} - \frac{p_{H_2}^3 p_{CO}}{K_I} \right) / (\text{DEN})^2 \text{ (I)의 속도} \quad (14)$$

$$r_{II} = \frac{k_{II}}{p_{H_2}} \left( p_{CO} \cdot p_{H_2O} - \frac{p_{H_2} p_{CO_2}}{K_{II}} \right) / (\text{DEN})^2 \text{ (II)의 속도} \quad (15)$$

Table 1. Reaction mechanism in SMR

State of species	Status
$\text{H}_2\text{O} + (\text{s}) \leftrightarrow \text{O}(\text{s}) + \text{H}_2$	(1) Adsorption / dissociation of H <sub>2</sub> O
$\text{CH}_4 + (\text{s}) \leftrightarrow \text{CH}_4(\text{s})$	(2) Adsorption / dissociation of CH <sub>4</sub>
$\text{CH}_4(\text{s}) + (\text{s}) \leftrightarrow \text{CH}_3(\text{s}) + \text{H}(\text{s})$	(3)
$\text{CH}_3(\text{s}) + (\text{s}) \leftrightarrow \text{CH}_2(\text{s}) + \text{H}(\text{s})$	(4)
$\text{CH}_2(\text{s}) + \text{O}(\text{s}) \leftrightarrow \text{CH}_2\text{O}(\text{s}) + (\text{s})$	(5) Surface reactions
$\text{CH}_2\text{O}(\text{s}) + (\text{s}) \leftrightarrow \text{CHO}(\text{s}) + \text{H}(\text{s})$	(6)
$\text{CHO}(\text{s}) + (\text{s}) \leftrightarrow \text{CO}(\text{s}) + \text{H}(\text{s})$	(7) Rate determine step in surface reactions
$\text{CO}(\text{s}) + \text{O}(\text{s}) \leftrightarrow \text{CO}_2(\text{s}) + (\text{s})$	(8)
$\text{CHO}(\text{s}) + \text{O}(\text{s}) \leftrightarrow \text{CO}_2(\text{s}) + \text{H}(\text{s})$	(9)
$\text{CO}(\text{s}) \leftrightarrow \text{CO} + (\text{s})$	(10)
$\text{CO}_2(\text{s}) \leftrightarrow \text{CO}_2 + (\text{s})$	(11) Desorption of products
$2\text{H}(\text{s}) \leftrightarrow (\text{s}) + \text{H}_2(\text{s})$	(12)
$\text{H}_2(\text{s}) \leftrightarrow \text{H}_2 + (\text{s})$	(13)

**Table 2. Equilibrium constants of reactions I, II and III**

Equilibrium constant	Unit	Value
$K_I$	(kPa) <sup>2</sup>	$1.198 \times 10^{17} \exp(-26,830/T)$
$K_{II}$	(kPa) <sup>0</sup>	$1.767 \times 10^{-2} \exp(4,400/T)$
$K_{III}$	(kPa) <sup>2</sup>	$2.117 \times 10^{15} \exp(-22,430/T)$

$$r_{III} = \frac{k_{III}}{p_{H_2}^{1.5}} \left( p_{CH_4} \cdot p_{H_2O} - \frac{p_{H_2}^4 p_{CO_2}}{K_{III}} \right) / (\text{DEN})^2 \quad \text{(III)의 속도} \quad (16)$$

$$\text{DEN} = 1 + K_{CO} + p_{CO} + K_{H_2} + p_{H_2} + K_{CH_4} + p_{CH_4} + K_{H_2O} + p_{H_2O} / p_{H_2} \quad (17)$$

그리고 반응속도상수와 흡착상수는 Arrhenius 식 형태로 각각 식 (18)과 (19)로 정의된다.

$$k_i = k_{0i} \cdot e^{\frac{E_{a_i}}{RT}}, i = (I), (II) \text{ and } (III) \quad (18)$$

$$K_j = K_{0j} \cdot e^{\frac{-\Delta H_j}{RT}}, j = CO, H_2, CH_4 \text{ and } H_2O \quad (19)$$

CH<sub>4</sub>, CO 및 CO<sub>2</sub>의 생성 및 소멸속도를 식 (20)-(22)로 정의하고 이를 실험값과 비교하여 반응속도상수를 결정할 수 있다. 이 실험 값과 예측된 값의 오차를 최소화하는 반응속도상수의 도출을 위한 방법론은 다음 장에서 상술 된다.

$$r_{CH_4} = \frac{F_{CH_4, out} - F_{CH_4, in}}{w_{cat}} = \int_0^{w_{cat}} (-r_I - r_{III}) dw \quad (20)$$

$$r_{CO} = \frac{F_{CO, out} - F_{CO, in}}{w_{cat}} = \int_0^{w_{cat}} (r_I - r_{II}) dw \quad (21)$$

$$r_{CO_2} = \frac{F_{CO_2, out} - F_{CO_2, in}}{w_{cat}} = \int_0^{w_{cat}} (r_{II} - r_{III}) dw \quad (22)$$

### 2-3. 반응속도상수 결정방법

반응속도상수 최적화를 위한 목적함수는 root mean square error 형태로 설정하였고 식 (23)로 정의하였고 14개의 고유반응속도상수를 포함하고있다. 이를 sequential quadratic programming (SQP) 방법으로 목적함수의 값을 최소화하는 고유반응속도상수들을 결정하였다.

$$\begin{aligned} \min f(KP) \\ = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left[ \frac{\{(r_{CH_4, exp} - r_{CH_4})/r_{CH_4, exp}\}^2 + \{(r_{CO, exp} - r_{CO})/r_{CO, exp}\}^2}{\text{number of experiment}} \right]} \quad (23) \end{aligned}$$

**Table 3. Boundary conditions of the intrinsic kinetic parameters**

KP	$k_{0,I} (\times 10^{13})$	$k_{0,II} (\times 10^3)$	$k_{0,III} (\times 10^{13})$	$k_{0,CO} (\times 10^{-8})$	$k_{0,H_2} (\times 10^{-12})$	$k_{0,CH_4} (\times 10^{-7})$	$k_{0,H_2O} (\times 10^{-7})$
LB	0	0	0	0	0	0	0
UB	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	100
KP	$E_{a_I}$	$E_{a_{II}}$	$E_{a_{III}}$	$E_{a_{CO}}$	$E_{a_{H_2}}$	$\Delta H_{CH_4}$	$\Delta H_{H_2O}$
LB	100	0	100	-100	-100	-100	10
UB	300	100	300	0	0	0	200

**Table 4. Catalyst characteristic**

Ni content	Component	NiO size (XRD analysis*, nm)	Specific surface area (BET analysis**, m <sup>2</sup> /g)
15 wt%	Ni, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CaO	20~25	11.071

\*XRD data analysis: X-Pert PRO MPD (Rigaku International Corp., Japan)

\*\*BET data analysis: BELSORP mini II (MicrotracBEL Corp., Japan)

Subject to :

LB < KP < UB

KP = [ $k_{0,I}$ ,  $k_{0,II}$ ,  $k_{0,III}$ ,  $K_{0,CO}$ ,  $K_{0,H_2}$ ,  $K_{0,CH_4}$ ,  $K_{0,H_2O}$ ,  $E_{a_I}$ ,  $E_{a_{II}}$ ,  $E_{a_{III}}$ ,  $\Delta H_{CO}$ ,  $\Delta H_{H_2}$ ,  $\Delta H_{CH_4}$ ,  $\Delta H_{H_2O}$ ]

SQP는 경계가 주어진 비선형 최적화문제를 푸는 뉴턴법의 반복적 최적화방법으로 일반적인 비선형 최적화문제의 접근에 용이하고 [34,35] 각종 속도상수결정 및 curve fitting 연구에 널리 사용되고 있다 [35-37]. 해당 모델의 반응속도상수의 결정을 위해 제한조건의 범위는 기존문헌들을 [7,9,10,14,16,23] 참고하여 설정해주었다.

### 3. 실험

약 15 wt%의 니켈이 담지된 상용 SMR 촉매가 사용되었다. 해당 촉매의 일반적인 물성은 Table 4와 같다.

촉매의 고유반응속도 측정을 위해 열 및 물질전달에 의한 저항의 제거가 필요하다. 따라서 0.15 mm미만의 입자로 분쇄하여 수정관 (내경 d = 10 mm) 내부에 0.2 g(촉매층 부피: 0.275 mL)을 충전하였다. 이 때, 촉매층의 부피가 충분히 작아서 내부의 온도 구배는 없는 것으로 가정하였고 촉매 표면에서의 물질전달저항 효과는 충분히 작은 입도를 가지는 powder를 사용하므로 배제하였다 [23-25]. 촉매층 내부의 온도는 K-type 열전대로 측정이 되었고 반응성 실험 전에 촉매의 환원을 위하여 환원가스의 조성은 H<sub>2</sub> 20 vol.% (N<sub>2</sub> balance)로 설정하였고, 550 °C까지 승온 후(승온속도: 3 °C/min) 90분을 유지시켰다.

반응성실험에 사용된 실험장치의 개략도는 Fig. 1와 같다. Heating fan이 있는 박스 내부를 130 °C 이상으로 유지시켜 원료수를 과열증기로 만들어 반응기 내부로 공급하였다. 생성가스의 잔류수증기는 철러로 응축시키고 건조제를 거쳐 최종적으로 잔류수분을 제거한 후, gas chromatograph(Agilent 6890, US)로 생성가스의 조성을 분석하였다. CH<sub>4</sub>, CO 그리고 CO<sub>2</sub>는 메탄화장치가 부착된 불꽃이온화검출기(flame ionization detector, FID)로 검출하였고, N<sub>2</sub>는 열전도도검출기(thermal conductivity detector, TCD)를 사용하여 측정하였다. N<sub>2</sub>와 다른 생성물의 조성을 통해 H<sub>2</sub>는 balance 식으로 구하였다.

SMR은 고온 흡열반응이므로 첫번째 실험 변수는 온도로(630~750 °C) 설정하였다. 다른 실험 변수는 반응물 조성에 따른 생성물의 조성을 보기 위해 실제 반응운전조건을 고려하여 S/C 비 2.7~3.5

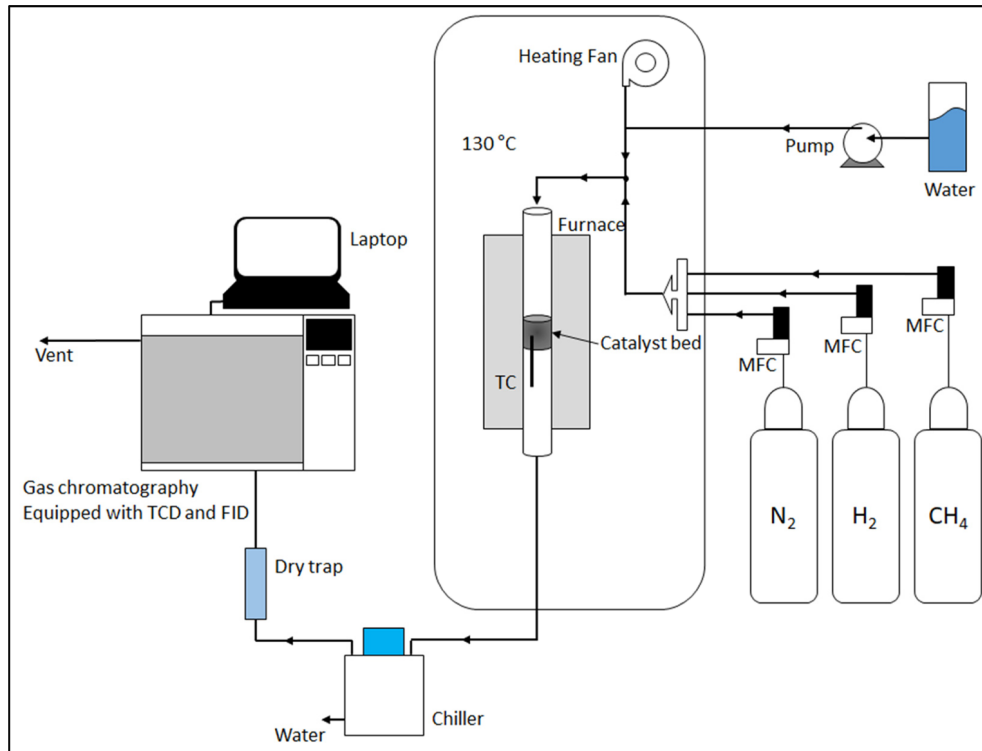


Fig. 1. Experimental apparatus for catalytic activity tests.

Table 5. Experiment condition set

Case	Temp(°C)	GHSV(/h)	S/C ratio
Experiment 1			3.5
Experiment 2	630 – 750	84,000	3.0
Experiment 3			2.7

범위로 설정하였다. 실험 변수는 Table 5에 정리되었다.

실험을 통한  $\text{CH}_4$ 의 전환율( $X_{\text{CH}_4}$ )과  $\text{CO}_2$  선택도( $S_{\text{CO}_2}$ )를 다음 식 (24)-(26)으로 계산하였다. 이는 수소 생산성을 나타내는 지표로 이해할 수 있다. 반응 중에 carbon deposition의 속도가 무시할 만한 수준이라고 가정하면, 반응 (I), (II) 그리고 (III)에서 carbon balance는 유지된다. 즉,  $\text{CH}_4$ 이 반응경로 (I), (II) 및 (III)에 의해 전환된 만큼  $\text{CO}$  및  $\text{CO}_2$ 가 생성되며 이들은 (II)의 평형관계에 따라  $\text{H}_2$ 의 양을 증가 또는 감소 시킨다. 따라서, 이러한 carbon balance에 따라  $X_{\text{CH}_4}$ 이 같다면  $\text{CO}$ 보다는  $\text{CO}_2$ 로 변환될 수록( $S_{\text{CO}_2}$ 의 증가) 수소생산성이 증가함을 의미한다.

$$F_{\text{out}} = \frac{F_{\text{in}, \text{N}_2}}{[\text{N}_2]_{\text{out}}} \times 100 \quad (24)$$

$$X_{\text{CH}_4} = \frac{F_{\text{in}, \text{CH}_4} - F_{\text{out}} \cdot [\text{CH}_4]_{\text{out}}}{F_{\text{in}, \text{CH}_4}} \times 100 \quad (25)$$

$$S_{\text{CO}_2} = \frac{F_{\text{out}} \cdot [\text{CO}_2]_{\text{out}}}{F_{\text{in}, \text{CH}_4} - F_{\text{out}} \cdot [\text{CH}_4]_{\text{out}}} \times 100 \quad (26)$$

#### 4. 결 과

SMR 상용촉매에 대한 반응속도상수를 결정하기 위해서 총 3개의

실험이 수행되었다. 반응물의 분압의 영향을 알기 위해 S/C비를 2.7, 3.0, 3.5로 조절하며 실험을 하였으며 각각의 실험은 온도 630~750 °C 사이에서 반응이 진행되었다. 실험데이터는 반응 온도 설정 후 약 45분간의 촉매층 온도 안정화를 확인한 후, 70여분 간의 데이터를 사용하였다. 이를 통해, 실험변수(온도 및 S/C비)에 의한 반응의 특성을 파악하고 확보된 실험데이터를 이용하여 최적 고유 반응속도상수들을 결정하였다.

##### 4-1. $\text{CH}_4$ 전환율 및 $\text{CO}_2$ 선택도

온도와 S/C비에 따른  $X_{\text{CH}_4}$ 과  $S_{\text{CO}_2}$ 를 Fig. 2에 표시하였다.  $X_{\text{CH}_4}$ 은 온도와 S/C비가 높아질수록 증가함을 확인 할 수 있다. 반응온도가 전환율을 증가시키는 이유는 반응 (I)과 (III)에 의해  $\text{CO}$ 와  $\text{CO}_2$ 로 전환 되는 반응이 i) 열역학적으로는 흡열반응이므로 계의 온도 증

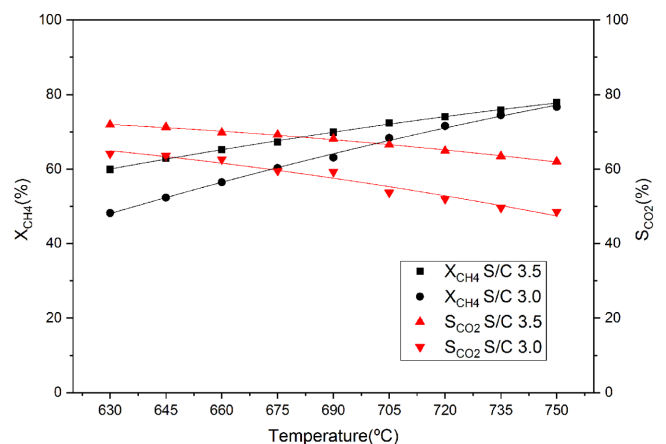


Fig. 2. The effects of temperature (630~750°C) and S/C ratio (2.7-3.5) on methane conversion ( $X_{\text{CH}_4}$ ) &  $\text{CO}_2$  selectivity ( $S_{\text{CO}_2}$ ).

가에 따라 반응의 driving force가 증가하고, ii) 반응속도론적으로 온도에 따라 Arrhenius 식에 따라 속도가 증가하기 때문이다. 그리고 저온영역의 S/C비에 따른 전환율의 편차는 고온으로 갈수록 줄어든다. 이는 저온영역에서는 반응물의 조성(분압)에 대한 반응속도의 증가 효과가 크지만 고온영역에서는 온도에 의한 가속화 효과가 더 커서 반응물의 초기조성에 대한 영향이 줄어드는 것을 보여준다. 한편,  $S_{CO_2}$ 는 전환율과 반대의 양상으로 나타난다. 이는 고온영역에서  $CH_4$ 의 반응속도가 빨라지고 동시에 (II)의 반응평형이 CO를 생산하는 방향으로 이동하기 때문이다. 또한 S/C비가 높을수록  $S_{CO_2}$ 가 높아지는데, 이는 Le Chatelier의 원리에 의해 반응물인  $H_2O$  분압의 증가가 반응 (II)의 평형을  $CO_2$ 를 더 많이 생산하는 쪽으로 유도하기 때문이다.

#### 4.2. 고유반응속도상수의 결정

총 81개의 실험데이터를 이용하여 앞서 설명한 바와 같이, SQP 방법을 통해 14개의 고유반응속도상수가 결정되었다. MATLAB 2018b의 optimization tool box (ver. 8.1)를 이용하였고 Intel® Xeon® CPU E3 1275 (3.4 GHz)가 사용되어 평균 750 회의 반복계산이 수행되었다. 이를 통해 결정된 최적 반응속도상수를 식 (14)-(22)에 대입하여 반응속도 및 생성물의 조성을 예측한 값을 도출하였고 이를 실험데이터와 비교하였다. 먼저 Fig. 3에 제시된 건조가스의 물 분율을 보면, 반응 조건 대비 생성물 조성변화의 경향성에 대한 예측 정확도가 우수함을 확인할 수 있다. Fig. 3(a)-(c)에서 온도 및 S/C

비의 변화에 대한  $CH_4$ , CO 및  $CO_2$ 의 조성, carbon balance가 정확하게 예측되어 메커니즘기반의 반응속도모델이 실제 현상을 잘 반영하고 있음이 확인된다. 그리고 정확도를 정량화한 모델의  $R^2$  값은 0.87528 이고 Fig. 3(d)의 parity plot을 통해 모든 실험값과 모델을 통한 예측값의 상관관계가 매우 높음을 알 수 있다.

또한 본 연구에서 얻은 반응속도상수값의 특징과 타당성을 판단하기 위해 기존 문헌들에 공개된 상수들을 비교 분석하였다. 비교 분석한 문헌들에서 사용된 촉매는 모두 니켈-알루미늄 기반의 촉매를 사용하였고 니켈의 함량 및 조촉매 성분의 포함여부에 차이가 있었다[7,10,23]. Table 6에 비교된 바와 같이, activation energy는 본 연구결과와 기 보고된 값들이 매우 유사함을 확인하였다. 그러나 3개의 pre-exponential factor는 비교적 큰 차이가 있음을 확인하였다. 본 연구의 결과와 Xu 와 Froment[23]이 제시한 pre-exponential factor들은 거의 같은 값을 가지는데 이는 같은 니켈-알루미늄 촉매이고 비슷한 니켈 함량(15 wt%)을 가지고 있기 때문인 것 보인다. 반면 Oliveira 등[10]의 연구에서 사용한 촉매의 니켈 함량은 10 wt%였으며 칼륨이 조촉매 물질(4.7%)로 포함되어있고 대상반응이 일반적인 SMR이 아닌 sorption enhanced reaction process (SERP) 이므로 촉매가 다른 반응특성을 보이는 것으로 판단된다. 그리고 Hoang 등[7]의 연구는 니켈 함량 9.8 wt%에 황이 포함된 촉매를 사용하였고 반응(III)에서 큰 차이를 나타낸 것으로 보인다. 흡탈착 상수와 adsorption enthalpy는 모두 유사한 값을 나타내었으며 이는 같은 활성물질(니켈)과 지지체(알루미늄)를 사용하였기에 흡착/

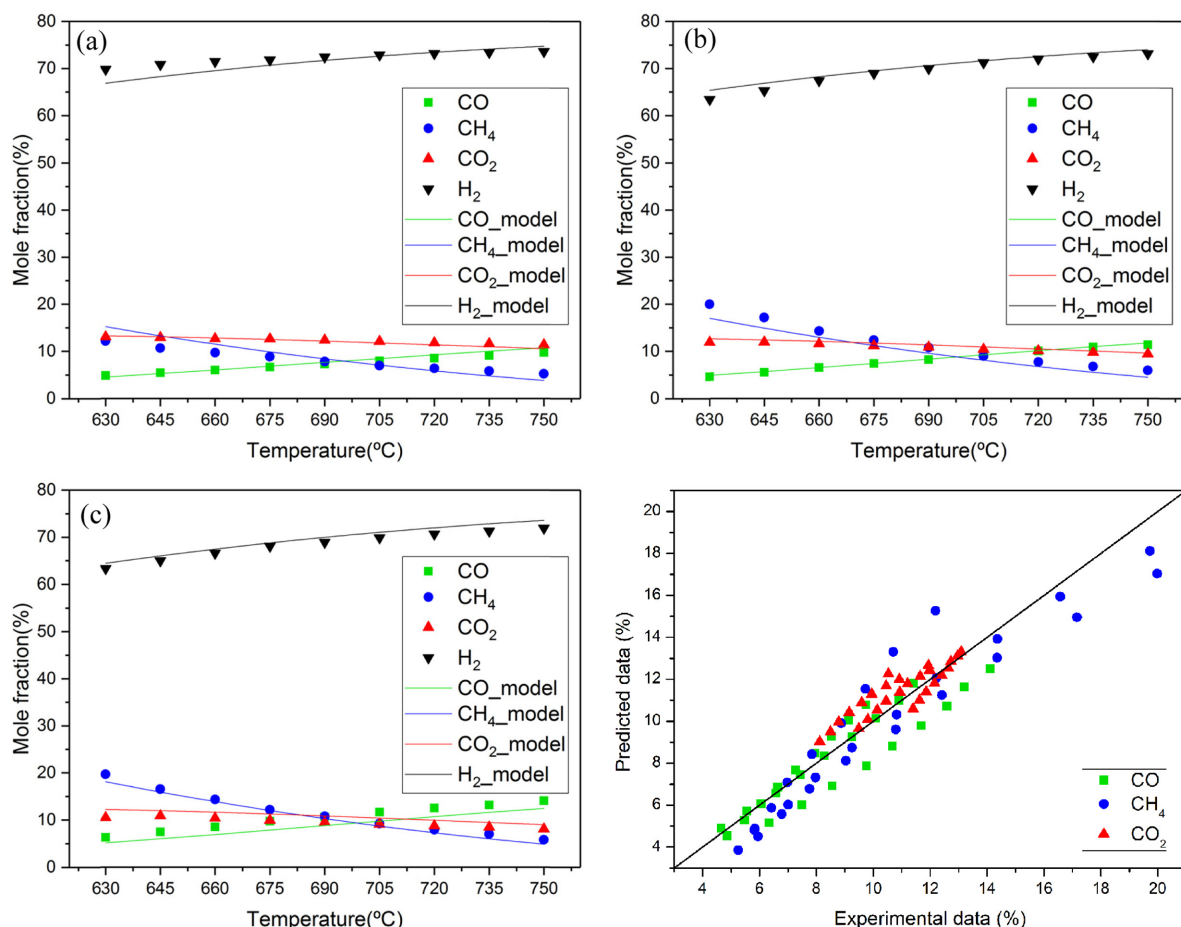


Fig. 3. Comparison of mole fraction between the experimental data and the predicted values (a) S/C 3.5 (b) S/C 3.0 (c) S/C 2.7 and (d) parity chart.

Table 6. Comparison of kinetic parameters between this work and other researches

Kinetic parameter		Unit	This work	Xu & Froment. [23]	Oliveira <i>et al.</i> [10]	Hoang <i>et al.</i> [7]
Reaction	$k_{0,I}$	mol kPa <sup>0.5</sup> /g <sub>cat</sub> min	$7.382 \times 10^{14}$	$7.040 \times 10^{14}$	$3.498 \times 10^{11}$	$5.429 \times 10^{11}$
	$k_{0,II}$	mol/g <sub>cat</sub> min kPa	$3.783 \times 10^4$	$3.260 \times 10^4$	$1.506 \times 10^1$	$3.258 \times 10^2$
	$k_{0,III}$	mol kPa <sup>0.5</sup> /g <sub>cat</sub> min	$1.636 \times 10^{14}$	$1.710 \times 10^{14}$	$2.802 \times 10^{13}$	$1.284 \times 10^9$
	$Ea_I$	kJ/mol	261.9	240.1	218.55	209.5
	$Ea_{II}$	kJ/mol	38.9	67.13	73.423	70.2
	$Ea_{III}$	kJ/mol	243.7	243.9	236.85	211.5
Adsorption	$K_{0,CO}$	kPa <sup>-1</sup>	$8.825 \times 10^{-7}$	$8.230 \times 10^{-7}$		$8.110 \times 10^{-7}$
	$K_{0,H_2}$	kPa <sup>-1</sup>	$6.051 \times 10^{-11}$	$6.120 \times 10^{-11}$		$7.050 \times 10^{-11}$
	$K_{0,CH_4}$	kPa <sup>-1</sup>	$7.015 \times 10^{-6}$	$6.650 \times 10^{-6}$		$1.995 \times 10^{-5}$
	$K_{0,H_2O}$		$2.206 \times 10^5$	$1.770 \times 10^5$	$1.771 \times 10^5$	$1.680 \times 10^4$
	$\Delta H_{CH}$	kJ/mol	-85.9	-70.65	-70.65	-36.65
	$\Delta H_{H_2}$	kJ/mol	-79.7	-82.9	-82.9	-70.23
	$\Delta H_{CH_4}$	kJ/mol	-42.3	-38.28	-38.28	-82.55
	$\Delta H_{H_2O}$	kJ/mol	82.9	88.68	88.68	85.7

탈착 속도와 관련한 영향이 적은 것으로 판단된다.

## 5. 결 론

본 연구에서는 상용 니켈-알루미나 촉매를 이용한 SMR에서의 고유반응속도연구를 수행하였다. 해당 반응은 기존 문헌들을 참고하여 3가지의 반응들(I, II 및 III) 고려하였다. 반응메커니즘을 반영하기 위해 LHHW 반응 모델을 이용하였고 고유반응속도상수를 결정하기 위한 실험은 실제 개질공정을 고려한 반응조건에서 (T:630–750 °C, S/C 비:2.7-3.5) 수행하였고 이 실험값을 기반으로 최적 고유반응속도상수가 결정되었다. 결정된 속도상수를 사용한 모델의 예측값과 실험값을 비교하여 해당 모델의 신뢰도 ( $R^2=0.87528$ )가 우수하고 실험조건의 변화에 따른 생성물에 대한 변화 경향이 정확하게 예측되는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 기 발표된 문헌의 고유반응속도상수를 비교하여 촉매의 반응 활성화 에너지, 흡착에너지 등의 물리화학적 특성을 비교하였다. 본 연구를 통해 최종적으로 제안된 고유반응속도모델은 펠릿 촉매의 유효 인자 등의 물질전달 현상과 관련된 특성을 고려하여 모델기반 SMR 반응시스템의 설계에 사용될 수 있다.

## Nomenclature

d	: inner diameter of quartz reactor [mm]
$Ea_i$	: activation energy of reaction $i$ [kJ/mol]
F	: molar flow rate [mol/min]
$\Delta H_j$	: adsorption enthalpy of component $j$ [kJ/mol]
KP	: vector of kinetic parameters
$k_p, k_{III}$	: reaction rate constants of reaction (I) and (III) [mol kPa <sup>0.5</sup> /g <sub>cat</sub> min]
$k_{II}$	: reaction rate constants of reaction (II) [mol/g <sub>cat</sub> kPa]
$k_{0,i}$	: pre-exponential factor of rate constant
$K_I, K_{II}$	: equilibrium constant of reactions (I), (III) [kPa <sup>2</sup> ]
$K_{II}$	: equilibrium constant of reaction (II) [-]
$K_{CO}, K_{H_2}, K_{CH_4}$	: adsorption coefficients of CO, H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> [kPa <sup>-1</sup> ]
$K_{H_2O}$	: adsorption coefficient of H <sub>2</sub> O [-]

$K_{0,j}$	: pre-exponential factor of adsorption constant
LB	: vector of lower bound (constraint of the optimization problem)
$P_i$	: partial pressure of component $i$ [kPa]
$r_i$	: reaction rate of reaction $i$ [mol/g <sub>cat</sub> min]
$r_{CH_4}, r_{CO}, r_{CO_2}$	: rate of CH <sub>4</sub> , CO, CO <sub>2</sub> formation in reaction [mol/g <sub>cat</sub> min]
R	: ideal gas constant [8.314 J/mol K]
s	: active site of catalyst
$S_{CO_2}$	: CO <sub>2</sub> selectivity [%]
T	: temperature [K]
UB	: vector of upper bound (constraint of the optimization problem)
$w_{cat}$	: weight of catalyst bed [g]
$X_{CH_4}$	: CH <sub>4</sub> conversion [%]
$i$	: (I), (II) and (III)
$j$	: CO, H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> and H <sub>2</sub> O

## 감 사

본 연구는 국가과학기술연구회의 BIG 사업(한국에너지기술연구원 주요사업 B8-2426)으로 수행되었습니다.

## References

- https://unfccc.int/process-and-meetings/the-paris-agreement/the-paris-agreement.
- Numaguchi, T. and Kikuchi K., "Intrinsic Kinetics and Design Simulation in a Complex Reaction Network; Steam-Methane Reforming," *Chem. Eng. Sci.*, **43**(8), 2295-2301(1988).
- Kim, D. H. and Lee, T. J., "Kinetics of Methane Steam Reforming," *Korean Chem. Eng. Res.*, **29**(4), 396-406(1991).
- Sauk, J. K., Shul, Y. G., Jung, D. H., Kim, C. H., Shin, D. R. and Yang, J. C., "Effect of Crossover on the Performance of Direct Methanol Fuel Cell(DMFC)," *Korean Chem. Eng. Res.*, **37**(1), 21-26(1999).

5. Yoon, W. L., Park, J. W., Rhee, Y. W., Han, M. W., Jeong, J. H., Park, J. S., Jung, H., Lee, H. T. and Kim, C. S., "Operating Characteristics of Integrated NG Reformer System for 5 kW Class PEM Fuel Cell," *Korean Chem. Eng. Res.*, **41**(3), 389-396(2003).
6. Rostrup-Nielsen, T., "Manufacture of Hydrogen," *Catal. Today*, **106**(1-4), 293-296(2005).
7. Hoang, D. L., Chan S. H. and Ding, O. L., "Kinetic and Modeling Study of Methane Steam Reforming Over Sulfide Nickel Catalyst on a Gamma Alumina Support," *Chem. Eng. Sci.*, **112**(1-3), 1-11(2005).
8. Barelli, L., Bidini, G., Gallorini, F. and Servili, S., "Hydrogen Production Through Sorption-Enhanced Steam Methane Reforming and Membrane Technology: A Review," *Energy*, **33**(4), 554-570(2008).
9. Oliveira, E. L. G., Grande, C. A. and Rodrigues, A. E., "Steam Methane Reforming in a Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst: Kinetics and Diffusional Limitations in Extrudates," *Can. J. Chem. Eng.*, **87**(6), 945-956(2009).
10. Oliveira, E. L. G., Grande, C. A. and Rodrigues, A. E., "Methane Steam Reforming in Large Pore Catalyst," *Chem. Eng. Sci.*, **65**(5), 1539-1550(2010).
11. Avraam, D. G., Halkides, T. I., Liguras, D. K., Berekidou, O. A. and Goula, M. A., "An Experimental and Theoretical Approach for the Biogas Steam Reforming Reaction," *Int. J. Hydrog. Energy*, **35**(18), 9818-9827(2010).
12. Park, J. E., Park, J. H., Yim, S. D., Kim, C. S. and Park, E. D., "A Comparative Study of Commercial Catalysts for Methanol Steam Reforming," *Korean Chem. Eng. Res.*, **49**(1), 21-27(2011).
13. Maier, L., Schädel, B., Delgado H. K., Tischer, S. and Deutschmann, O., "Steam Reforming of Methane Over Nickel: Development of a Multi-Step Surface Reaction Mechanism," *Top. Catal.*, **54**(13-15), 845-858(2011).
14. Baek, S. M., Kang, J. H., Lee, K. J. and Nam, J. H., "A Numerical Study of the Effectiveness Factors of Nickel Catalyst Pellets Used in Steam Methane Reforming for Residential Fuel Cell Applications," *Int. J. Hydrog. Energy*, **39**(17), 9180-9192(2014).
15. Won, J. M., Park, G. W., Lee, J. W. and Hong S. C., "Study on Effects of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts Added with Mo on Durability Improvement in Steam Reforming Reactions," *Korean Chem. Res.*, **54**(4), 560-567(2016).
16. Abbas, S. Z., Dupont, V. and Mahmud, T., "Kinetics Study and Modelling of Steam Methane Reforming Process over a NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst in an Adiabatic Packed Bed Reactor," *Int. J. Hydrog. Energy*, **42**(5), 2889-2903(2017).
17. Akers, W. W. and Camp, D. P., "Kinetics of the Methane-Steam Reaction," *AIChE J.*, **1**(4), 471-475(1955).
18. Ross, J. R. H. and Steel, M. C. F., "Mechanism of the Steam Reforming of Methane over a Coprecipitated Nickel-Alumina Catalyst," *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **69**, 10-21(1973).
19. Rostrup-Nielsen, J. R., "Activity of Nickel Catalysts for Steam Reforming of Hydrocarbons," *J. Catal.*, **31**(2), 173-199(1973).
20. Quach, T. Q. P. and Rouleau, D., "Kinetics of Methane-Steam Reaction Over Nickel Catalyst in a Continuous Stirred Tank Reactor," *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **25**(6), 445-459(1975).
21. Munster, P. and Grabke, H. J., "Kinetics of the Steam Reforming of Methane with Iron, Nickel, and Iron-Nickel Alloys as Catalysts," *J. Catal.*, **72**(2), 279-287(1981).
22. De Deken, J. C., Devos, E. F. and Froment, G. F., "Steam Reforming of Natural gas: Intrinsic Kinetics, Diffusional Influences, and Reactor Design," *Chem. Reaction Eng. Boston.*, **196**(16), 181-197(1982).
23. Xu, J. and Froment, G. F., "Methane Steam Reforming, Methanation and Water-Gas Shift: I. Intrinsic Kinetics," *AIChE J.*, **35**(1), 88-96(1989).
24. Ko, K. D., Lee, J. K., Park, D. K. and Shin S. H., "Kinetics of Steam Reforming Over a Ni/Alumina Catalyst," *Korean Chem. Res.*, **12**(4), 478-480(1995).
25. Hou, K. and Hughes, R., "The Kinetics of Methane Steam Reforming Over a Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst," *Chem. Eng. J.*, **82**(1-3), 311-328(2001).
26. Zeppieri, M., Villa, P. L., Verdone, N., Scarsella, M. and Filippis, P. D., "Kinetic of Methane Steam Reforming reaction Over nickel- and Rhodium-Based Catalysts," *Appl. Catal. A-Gen.*, **387**(1-2), 147-154(2010).
27. Jakobsen, J. H., Jakobsen, M., Chorkendorff, I. and Sehested, J., "Methane Steam Reforming Kinetics for a Rhodium-Based Catalyst," *Catal. Lett.*, **140**(3-4), 90-97(2010).
28. Pantoleontos, G., Kikkinides, E. S. and Georgiadis, M. C., "A Heterogeneous Dynamic Model for the Simulation and Optimization of the Steam Methane Reforming Reactor," *Int. J. Hydrog. energy*, **37**(21), 16346-16358(2012).
29. Elnashaie, S. S. E. H., Adris, A. M., Al-Ubaid, A. S. and Soliman, M. A., "On the Non-Monotonic Behaviour of Methane-Steam Reforming Kinetics," *Chem. Eng. Sci.*, **45**(2), 491-501(1990).
30. Soliman, M. A., Adris, A. M., Al-Ubaid, A. S. and Elnashaie, S. S. E. H., "Intrinsic Kinetics of Nickel/Calcium Aluminate Catalyst for Methane Steam Reforming," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **55**(2), 131-138(1992).
31. Elnashaie, S. S. E. H., Adris, A. M., Soliman, M. A. and Al-Ubaid, A. S., "Digital Simulation of Industrial Steam Reformers for Natural Gas Using Heterogeneous Models," *Can. J. Chem. Eng.*, **70**(4), 786-793(1992).
32. Elnashaie, S. S. E. H. and Abashar, M. E. E., "Steam Reforming and Methanation Effectiveness Factors Using the Dust Gas Model under Industrial Conditions," *Chem. Eng. Process.*, **32**(3), 177-189(1993).
33. Ding, Y. and Alpay, E., "Adsorption-Enhanced Steam-Methane Reforming," *Chem. Eng. Sci.*, **55**(18), 3929-3940(2000).
34. Egea, J. A., Vries, D., Alonso, A. A. and Banga, J. R., "Global Optimization for Integrated Design and Control of Computationally Expensive Process Models," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**(26), 9148-9157(2007).
35. Mansoornejad, B., Mostoufi, N. and Jalali-Farahani, F., "A Hybrid GA-SQP Optimization Technique for Determination of Kinetic Parameters of Hydrogenation Reactions," *Comput. Chem. Eng.*, **32**(7), 1447-1455(2007).
36. Pacheco, M., Sira, J. and Kopasz, J., "Reaction Kinetics and Reactor Modeling for Fuel Processing of Liquid Hydrocarbons to Produce Hydrogen: Isooctane Reforming," *Appl. Catal. A: Gen.*, **250**(1), 161-175(2003).
37. Michailos, S., "Kinetic Modelling and Dynamic Sensitivity Analysis of a Fast Pyrolysis Fluidised Bed Reactor for Bagasse Exploitation," *Biofuels*, Available online (2018).