

石油系 炭化水素 改質用

工業 觸媒에 關한 研究

南 宮 寒* 金 斗 泳*

A Critique on The Activity Test Method of Commercial
Steam-Hydrocarbon Reforming Catalysts

Shik Namkoong, Doo-Young Kim

Dept. of Chem. Eng., Seoul Nat'l. Univ.

Abstract

The activity test of commercial catalysts of steam-hydrocarbon reforming was carried out under the wide range of working conditions. ($T=650\sim 850^{\circ}\text{C}$; $S. V.=600\sim 1,200\text{ hr}^{-1}$; steam to carbon ratio=1.17)

An activity test method has been developed through the parallel-triple-column gas chromatographic technique.

The following results were obtained:

- (1) Hydrocarbons are scarcely found in the outlet gas except methane, and the gas composition could be approximately predicted by assuming the chemical equilibrium at the reaction gas temperature, among H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , and H_2O .
- (2) It is difficult to compare the activity of catalysts by any direct comparisons of kinetic data at the high conversion level of reactants, while a conventional method proposed by Inoue et al is eligible.
- (3) It was concluded that the activity of commercial catalysts A, B, and C are approximately same.
- (4) Steam to carbon ratio to prevent the carbon deposit was examined experimentally and theoretically.

1. 結 論

肥料工業, 石油化學工業에 쓰이는 水素 또는 合成 gas를 製造하는 데 使用되는 工業觸媒는 耐火性 擔體에 20~40 %의 NiO 를 擔持시킨 것으로서 1889년에 Mond와 Langer가 美國과 英國의 特許를 얻은 以來 各種의 改良이 거듭되어 왔다. 우리 나라에 있어서도 現在 암모니아工場의 水素製造法으로서 大部分 naphtha의 水蒸氣改質法이 採用되고 있다. 炭化水素의 水蒸氣改質反應은 炭化水素의 分解反應과 水蒸氣에 依한 酸化反應이 複合된 것으로서 個個의 反應에 對한 反應速度論的인 解析은 反應物質이 純粹한 炭化水素의 경우라도

炭素數가 커질수록 考慮되어야 할 反應의 數가 많아지며 더우기 反應物質로서 naphtha溜分을 使用하는 경우 그 中에 包含되는 paraffin系 同族體의 數만 하더라도 百餘種이 되므로 極히 困難하다.

그러나 實際는 觸媒 存在 下에서의 高級炭化水素의 水蒸氣改質反應의 하나하나가 大端히 迅速하게 일어나므로 改質爐 內의 有効反應速度는 傳熱速度에 依해 決定되며 이에 따라 改質爐 出口의 gas 組成은 그 出口溫度에 있어서 methane을 反應시켰을 때의 平衡組成에 가깝고, 그 偏差로 觸媒性質을 比較하는 便法⁽¹⁾이 工業的으로 妥當視되고 있다.

著者들은 數年間 LPG의 水蒸氣改質反應에 關한 基礎研究를 하여 왔으나⁽²⁻⁴⁾ 本研究에 있어서는 工業觸

* 서울大學校 工科大学

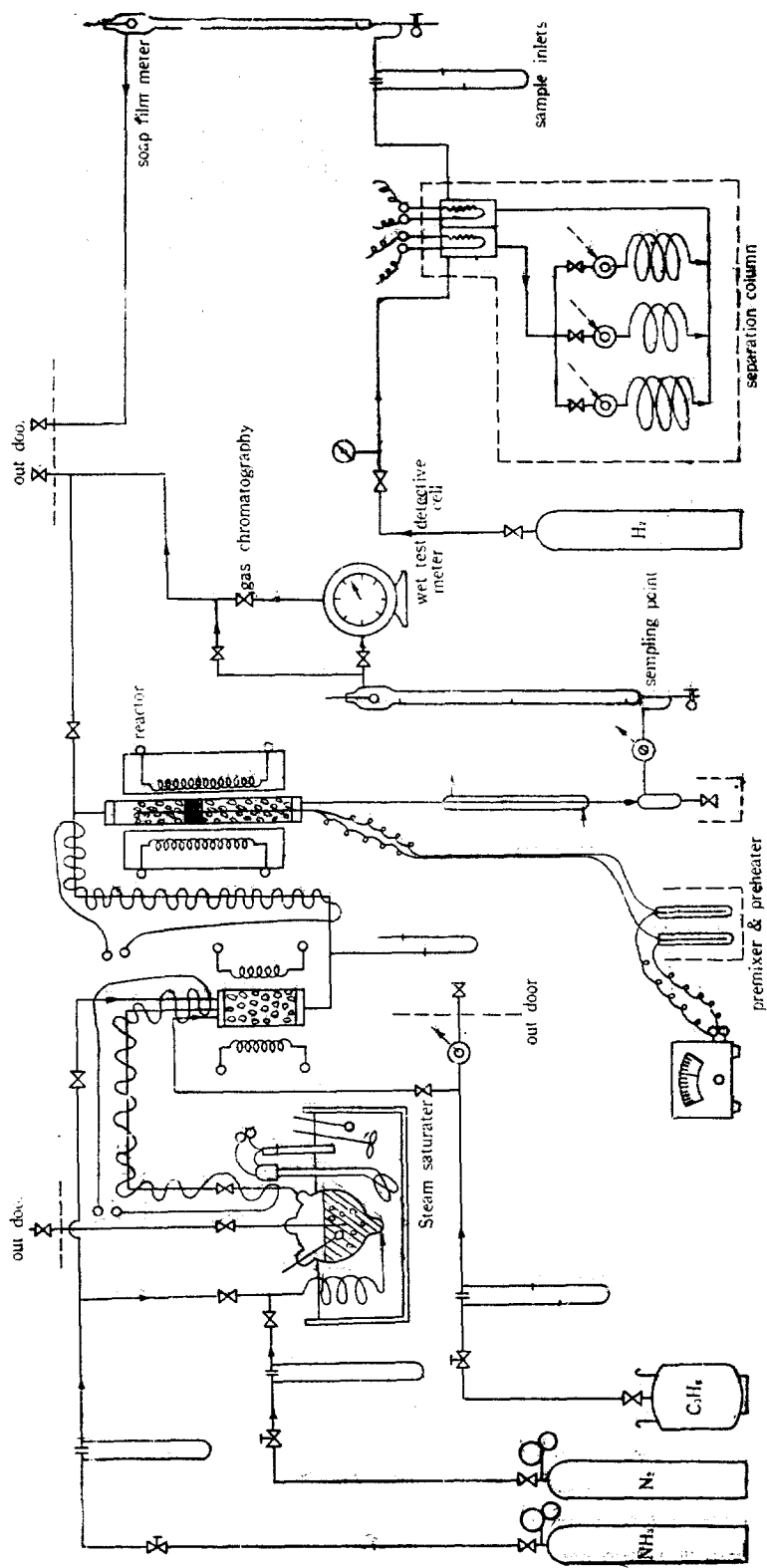


Fig. 1 Schematic Flow Diagram of Experimental Apparatus

媒의 活性試驗法에 關連하여 工業的 改質爐의 操作設計에 必要한事項에 對해서 檢討한 結果를 報告한다.

2. 實 驗

2.1. 觸 媒

觸媒의 原形은 中空圓筒狀이나 破碎分級하여 6~8 mesh인 것을 使用하여 性能試驗을 行하였다. 各 觸媒의 明細를 Table 1에 表示하였다.

Table 1. Properties of Catalysts

	Catalyst A	Catalyst B	Catalyst C
Size	16mm×16mm	16mm×16mm	16mm×16mm
Shape	Form of Raschig Ring	Form of Raschig Ring	Form of Raschig Ring
Bulk Density [kg. m ⁻³]	1.0	0.8	0.8
Steam to Carbon Ratio	—	2.3~2.5	1.8~10
Inlet Temp. [°C]	—	400~500	600
Outlet Temp. [°C]	700~900	700~800	800
Pressure [atm]	1 <	10~20	38 >
Ni Content (%)	—	25	18~21
Theoretical Hydrogen Space Velocity [hr ⁻¹]	3,500 >	3,500 >	8,000 >
Supporting Material	Refractory Support	Refractory Support	Calcium Aluminate

2.2. 裝置 및 實驗方法

裝置의 flow sheet를 Fig. 1에 表示하였다. 反應管本體는 25mmφ×600mm의 石英管의 中心에 熱電對의 接點이 上下로 移動할 수 있게끔 保護管이 裝置되어 있으며 觸媒層(25mmφ×20~30mm)의 上部에는 反應gas의 混合과 豫熱을 爲한 4~6 mesh의 石英破片을, 그리고 下部에는 觸媒層의 支持와 反應生成 gas의 冷却을 위한 6~8 mesh의 磁製 Rasching-rig을 充填한 것이다.

實驗方法은 一般的인 固定觸媒式 流通法으로 行하였으며 所定의 比率로 炭化水素와 水蒸氣를 混合하기 위하여는 直接的으로 炭化水素를 물의 飽和器로 通할 수도 있으나 工業觸媒의 活性化를 위한 前處理手續으로서 水蒸氣만을 通하여야 할 경우, 또는 水素 내지 NH₃와 같이 觸媒에 依하여 水素를 發生하는 還元性 gas를 通하여야 할 경우가 있으므로, 여기서는 不活性 gas인 窒素를 물의 飽和器에 通하여 所定의 速度로 水蒸氣를 反應管에 送入하는 方法을 擇한 것이다. 反應生成 gas는 水冷却器, 冷却 trap를 通하여 水分을 除去한 다음 dry gas分만을 soap film meter 내지 濕式 gas meter

로 流量速度를 測定한 다음 室外로 放出된다.

水蒸氣 飽和器의 機能은 使用溫度가 100°C에 가까울수록 不安定하여 水蒸氣의 供給速度에 따라서는 炭化水素에 對한 水蒸氣의 送入比에 變動을 가져올 緣리가 있으므로 特히 反應 gas의 super heating과 premixing에 留意하여야 한다.

2.3. 分析裝置 및 定量法

自作한 gas chromatography (mV 記錄計 以外의 部分)의 概略을 Fig. 1, Fig. 2에, 그리고 이에 依한 分析例를 Fig. 3에 表示하였다. 分離 column으로서 並列式의 triple column을 試作한 結果 그 性能이 滿足스러웠다. 簡單히 그 原理를 說明하면 分析하여야 할 成分인 H₂, (O₂), N₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₆ 및 其他 炭化水素類中 첫째로 molecular sieve-13X column에 依하여 (O₂), N₂, CH₄, 및 CO를 分離하고, 둘째로 silicagel column에 依하여 CO₂를 分離하고, 셋째로 dimethyl-formamide에 依하여 C₂H₆를 비롯한 炭化水素類를 分離할 수 있도록 操作한다.

第2의 column(S. G.)에서 CH₄를 N₂, CO 등으로부터 完全分離하면 各 成分의 定量에 必要한 計算手續을 보다 簡素化할 수 있으나 같은 column에서 分離하여야 할 CO₂의 retention time이 지나치게 커지므로 여기서는 採用하지 않았다.

H₂의 定量을 위해서는 He 등을 carrier gas로 하는 第2의 裝置가 必要하나 觸媒性能 試驗裝置의 反應 gas의 流速이 soap film meter 등에 依해 比較的 正確히 測定할 수 있는 경우에는 試驗裝置 全體에 對한 元素別의 收支式으로부터 水素量을 알 수가 있다.

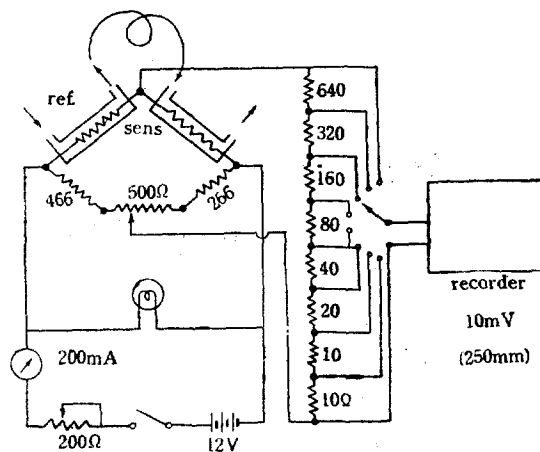


Fig. 2 Electric Circuit of Gas Chromatography

Sample:	Run No. B-26	: Run No. B-26	: Run No. B-26
Column:	M. X. -13X, 6 mmφ×2 m	: S. G., 6 mmφ×2.5 m	: D. M. F., 6 mmφ×4.5 m
Temperature:	18°C	: 18°C	: 18°C
Carrier Gas:	H ₂ (40 cc/min)	: H ₂ (65 cc/min)	: H ₂ (35 cc/min)
Chart Speed:	10 min/min	: 10mm/min	: 10 mm/min

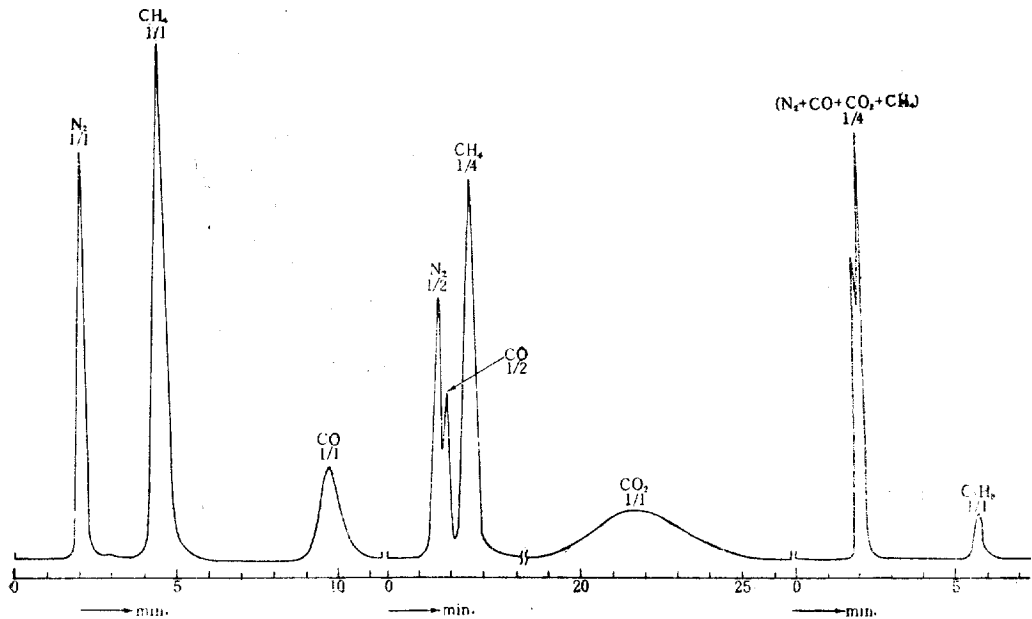


Fig. 3. Example of Gas Chromatography

Fig. 4는 세 가지 gas chromatogram의面積測定値로부터全成分의組成을定量하는 데 쓰인計算手順을說明하기 위한 flow sheet이며, Table 2는 Fig. 3에紹介한分析結果에 이를應用한數値例를要約한 것이다.

各實驗 data의信賴度는反應機構나轉化率에는關係 없이元素別의收支式을利用하여檢査할 수 있다.

本實驗에서反應器에水蒸氣를送入시키기爲하여使用한不活性 gas인 N₂를除外하면,入口成分은 C₃H₈와 H₂O 뿐이며出口成分은 CH₄, CO, CO₂ 및 H₂O 뿐이므로,任意成分 J의反應管入口 및出口에 있어서의流速을各各 N_{J,i}, N_J [gr-mole hr⁻¹]로表示하고水蒸氣의轉化率을 q₂ 할 때元素別의收支式은 다음과 같다.

① 酸素收支:

$$\{N_{H_2O, i} \times q_1\} - \{N_{CO} + 2N_{CO_2}\} = 0 \quad (1)$$

② 水素收支:

$$\{N_{H_2O, i} \times q_2\} - \{N_{H_2} + 2N_{CH_4} + 4(N_{C_3H_8, i} - N_{C_3H_8})\} = 0 \quad (2)$$

③ 炭素收支:

$$3\{N_{C_3H_8, i} - N_{C_3H_8}\} - \{N_{CO} + N_{CO_2} + N_{CH_4}\} = 0 \quad (3)$$

各元素別의收支式이完全히成立되는 경우에는 (1) (2) (3)의各式이分析誤差範圍內에서成立하고 q₁과 q₂는同一한 값을 가져야 할 것이나實際로는分析結果를代入하면 (1), (2) 兩式에 있어서水蒸氣轉化率 q₁과 q₂에若干의差異가 있는 경우가 적지 않으며,炭素析出의 경우에는 (3)式이成立치 않는다.

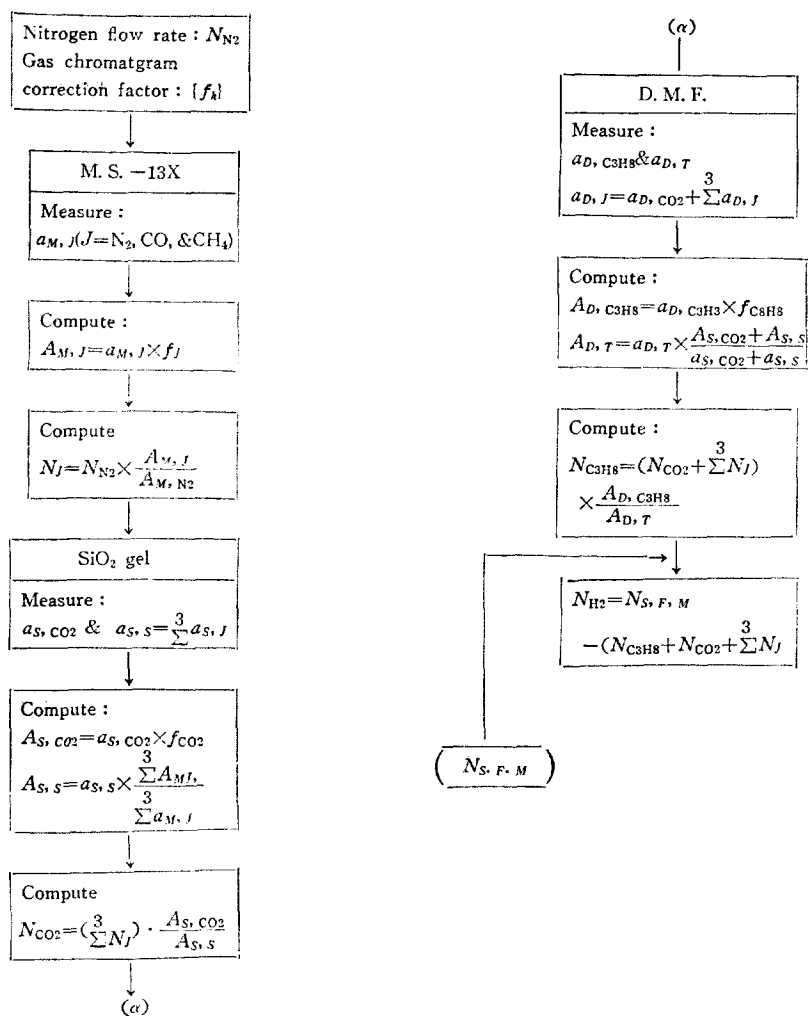


Fig. 4. Flow Sheet of Calculation of Flow Rates
by Gas Chromatograph

Table 2. Numerical Example of Fig. 4

(M. S. -13X)

j	$a_{M, j}$	$A_{M, j}$	N_j
N_2	2.5	4.075	0.0458
CH_4	7.3	12.848	0.1443
CO	2.0	3.260	0.0366
Σ	11.8	20.183	0.2267

$$N_{N_2} = 0.0458$$

$$A_{M, j} = a_{M, j} \times f_j$$

$$N_j = N_{N_2} \times \frac{A_{M, j}}{A_{M, N_2}}$$

(S. G.)

	a_s	A_s	N
$N_2, CH_4,$ CO	13.2	22,578	0.2267
CO_2	6.5	8,970	0.0903
Σ	19.7	31,548	0.3170

(D. M. F.)

	a_D	A_D	N
N_2, CO CO_2, CH_4	16.40	26.25	0.3170
C_3H_8	0.05	0.05	0.0063
Σ	16.45	26.30	0.3233

$$N_{C_3H_8} = (N_{CO} + \sum N_j) \times \frac{A_{D, C_3H_8}}{A_{D, T}} = 0.0063$$

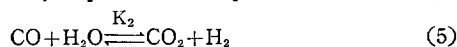
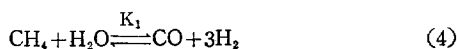
$$N_{H_2} = N_{S, F, N} - (N_{C_3H_8} + N_{CO_2} + \sum N_j) = 0.6672 - 0.3233 = 0.3429 \text{ [gr mole, hr}^{-1}\text{]}$$

3. 實驗 結果

各觸媒 10 cc를 사용하여 溫度 $650^\circ\text{C} \sim 850^\circ\text{C}$, S. V. 600~1,200 hr^{-1} 에서 實驗한 結果 一部를 Table 3에 表示하였다.

Fig. 5~8은 觸媒 A에 對한 dry basis의 各成分의 mole分率 $x_j(\%)$ 를 點綴한 것이며 水素 以外的 成分은 大體로 10% 程度이므로 이것을 片對數紙에 點綴함으로써 實驗한 全 溫度範圍에 걸쳐 다음과 같이 하여 算出한 平衡組成으로부터 어느 程度 偏異하고 있는가를 알아보기 쉽게 한 것이다. (Fig. 9 참조)

即 反應生成 gas에서 原料 gas의 各成分(CH_4 : 1.62%, C_2H_6 : 0.10%, C_3H_8 : 98.16% C_4H_{10} : 0.12%)中 CH_4 以外的 成分이 없거나 包含되지 않는 경우에 對하여는 生成 gas의 主成分인 H_2 , CO , CO_2 , CH_4 및 H_2O 의 組成이 다음과 같은 두 反應의 反應溫度에 있어서 平衡을 이루고 있는 것으로 假定하여 試行查誤法에 依하여 各成分의 平衡組成을 反應溫度의 函數로서 計算할 수가 있다.



反應 (4), (5)의 各 平衡定數는 mol 基準의 流速 N_j 에 依하여 表示하면 다음과 같다.

$$K_1 = \frac{N_{H_2}^3 \cdot N_{CO}}{N_{CH_4} \cdot N_{H_2O}} \cdot \frac{\pi_i^2}{N_i^2} = \frac{p_{H_2}^3 \cdot p_{CO}}{p_{CH_4} \cdot p_{H_2O}} \quad (6)$$

$$a_{s, s} = \sum_{j=1}^3 a_{s, j}$$

$$A_{s, CO_2} = a_{s, CO_2} \times f_{CO_2}$$

$$A_{s, s} = a_{s, s} \times \frac{\sum_{j=1}^3 A_{M, j}}{\sum_{j=1}^3 a_{M, j}}$$

$$= 13.2 \times \frac{20,183}{11.8} = 22,578$$

$$N_{CO_2} = \left(\sum N_j \right) \times \frac{A_{s, CO_2}}{A_{s, s}} = 0.0903$$

$$a_{D, T} = a_{D, CO_2} + \sum_{j=1}^3 a_{D, j}$$

$$A_{D, C_3H_8} = a_{D, C_3H_8} \times f_{C_3H_8}$$

$$A_{D, T} = a_{D, T} \times \frac{A_{s, CO_2} + A_{s, s}}{a_{s, CO_2} + a_{s, s}} = 26.25$$

$$\text{但 } N_t = N_{H_2} + N_{CO} + N_{CO_2} + N_{CH_4} + N_{H_2O} + N_{N_2}$$

$$\pi_i = \text{全壓}$$

$$K_2 = \frac{N_{CO_2} \cdot N_{H_2}}{N_{CO} \cdot N_{H_2O}} = \frac{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}}{p_{CO} \cdot p_{H_2O}} \quad (7)$$

여기서 所定の 原料의 供給速度와 組成에 對한 反應器出口에 있어서의 平衡達成時의 各成分의 流量速度를 다음과 같이 手順에 依하여 求할 수가 있다.

便宜上 供給原料 gas의 組成으로부터 各元素別의 供給速度를 原料炭化水素가 paraffin系일 때

$$N_C = n \times N_{C_3H_8} + 2 \quad [\text{gr-atom} \cdot \text{hr}^{-1}]$$

$$N_H = 2(1 + \beta) N_C + 2 \quad [\text{gr-atom} \cdot \text{hr}^{-1}]$$

$$N_O = \beta N_C \quad [\text{gr-atom} \cdot \text{hr}^{-1}] \quad (8)$$

$$\text{但 } \beta : \text{steam to carbon ratio} \quad [-]$$

等으로 나타내기로 한다.

먼저 N_{CH_4} 로서 $O \sim N_C$ 의 範圍 內의 任意的 값 $N^*_{CH_4}$ 이 주어졌을 때의 그 各成分의 流速이 決定되는 試算의 過程은 다음과 같다. 即 反應前後의 量論的 關係로부터 $N_{CO_2} = 0$ 으로 假定하면

$$N^*_{CH_4} = N^*_{CH_4}$$

$$N^*_{CO} = N_C - N^*_{CH_4}$$

$$N^*_{H_2O} = N_O - N_{CO}$$

$$N^*_{H_2} = (N_H - 4N^*_{CH_4} - 2N_{H_2O})/2$$

$$N^*_t = N_t$$

(9)

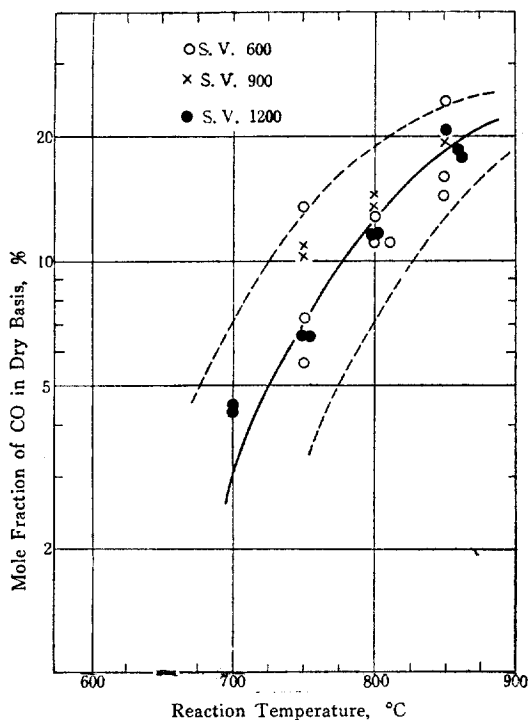
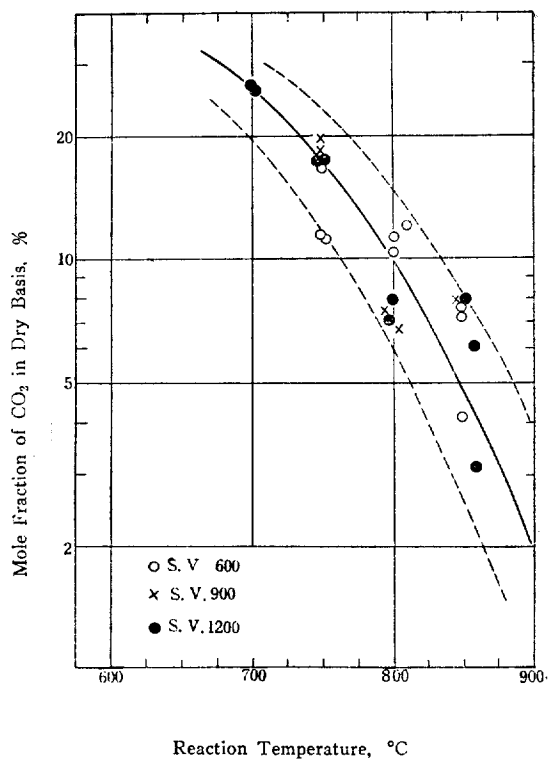
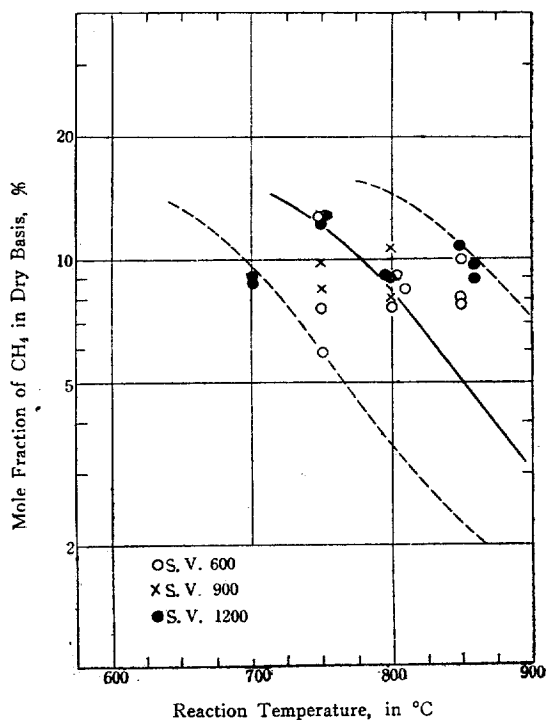
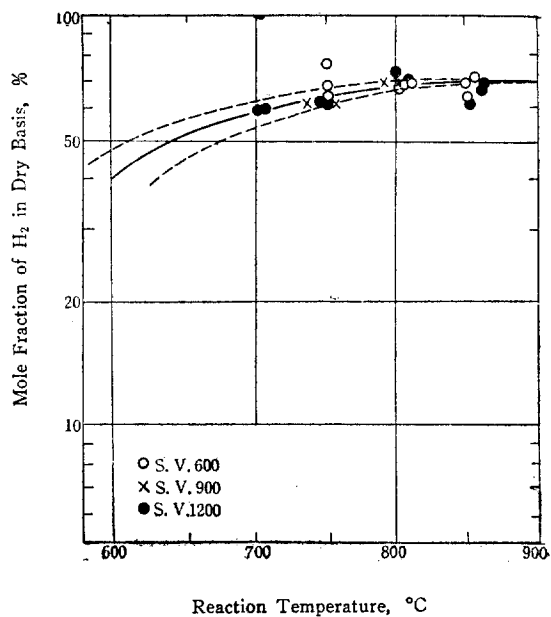
Table 3. Experimental Raw Data

Run No.	Reaction Condition		Inlet Composition			Outlet Gas Composition				
	Temp.	S. V.	$N_{H_2O, i}$	$N_{C_3H_8, i}$	$N_{N_2, i}$	N_{H_2}	N_{CH_4}	N_{CO}	N_{CO_2}	$N_{C_3H_8}$
	[°C]	[hr ⁻¹]	[g·mol · hr ⁻¹]			[g·mol · hr ⁻¹]				
A-1	810	600	0.186	0.0448	0.0353	0.2082	0.0363	0.0342	0.0253	—
A-2	750	600	0.187	0.0456	0.0332	0.1952	0.0345	0.0422	0.0374	—
A-3	860	1200	0.3823	0.0986	0.0520	0.6670	0.0300	0.1770	0.0863	0.0023
A-4	860	1200	0.3823	0.0986	0.0520	0.6245	0.0580	0.1613	0.0905	0.0024
A-5	850	600	0.1911	0.0468	0.0281	0.3227	0.0211	0.1253	0.0391	0.0012
A-6	850	1200	0.3810	0.0995	0.0485	0.4994	0.0650	0.1630	0.0855	0.0004
A-7	850	900	0.2105	0.0732	0.0352	0.3751	0.0450	0.1110	0.0312	—
A-8	850	600	0.1848	0.0450	0.0374	0.2712	0.0293	0.0567	0.0386	—
A-9	800	1200	0.3841	0.0988	0.0512	0.5562	0.0606	0.0911	0.0694	—
A-10	800	900	0.2878	0.0723	0.0399	0.4747	0.0476	0.0939	0.0723	—
A-11	800	900	0.2878	0.0723	0.0399	0.4645	0.0476	0.0939	0.0519	—
A-12	800	600	0.1932	0.0469	0.0279	0.2659	0.0435	0.0518	0.0295	—
A-13	750	1200	0.3855	0.0992	0.0513	0.3596	0.1018	0.0389	0.0683	0.0120
A-14	750	1200	0.3855	0.0992	0.0513	0.3610	0.1018	0.0389	0.0716	0.0121
A-15	750	900	0.2882	0.0726	0.0401	0.2773	0.0861	0.0474	0.0436	—
A-16	750	900	0.2882	0.0726	0.0401	0.2747	0.0861	0.0474	0.0364	—
A-17	750	600	0.1938	0.0470	0.0290	0.2100	0.0305	0.0150	0.0161	—
A-18	700	1200	0.3841	0.0988	0.0512	0.2656	0.1167	0.0190	0.0382	0.0038
A-19	700	1200	0.3841	0.0988	0.0512	0.2703	0.1167	0.0190	0.0401	0.0023
B-20	800	1200	0.4009	0.1018	0.0375	0.6696	0.0866	0.1122	0.1282	—
B-21	800	1200	0.4009	0.1018	0.0375	0.6825	0.0751	0.1070	0.1196	—
B-22	700	1200	0.3819	0.0983	0.0544	0.3676	0.1298	0.0412	0.0571	0.0070
B-23	700	900	0.2854	0.0723	0.0434	0.2552	0.1088	0.0222	0.1228	0.0006
B-24	700	900	0.2854	0.0723	0.0434	0.1760	0.1856	0.0258	0.1091	0.0005
B-25	700	600	0.1901	0.0464	0.0300	0.2333	0.0807	0.0205	0.0300	—
B-26	750	1200	0.3960	0.0989	0.0519	0.4327	0.1192	0.0714	0.0831	—
B-27	750	900	0.2863	0.0723	0.0407	0.3486	0.0692	0.0469	0.0543	—
B-28	750	600	0.1912	0.0469	0.0286	0.2182	0.0724	0.0447	0.0304	—
D-29	800	900	0.3861	0.0993	0.0458	0.5491	0.0958	0.1158	0.1232	—
E-30	800	900	0.2919	0.0731	0.0351	0.3619	0.0762	0.0908	0.0587	—
B-31	800	600	0.1930	0.0471	0.0246	0.2373	0.0692	0.0180	0.0172	—
B-32	650	1200	0.3867	0.0994	0.0458	0.3609	0.1398	0.0253	0.0782	—
B-33	650	900	0.2900	0.0728	0.0354	0.2558	0.1178	0.0118	0.0736	—
B-34	650	600	0.1933	0.0472	0.0246	0.1574	0.0742	0.0129	0.0257	—
C-35	700	1200	0.3863	0.0994	0.0458	0.3200	0.1614	0.0351	0.0963	0.0067
C-36	700	1200	0.3863	0.0994	0.0458	0.3439	0.1443	0.0366	0.0903	0.0063
C-37	700	900	0.2920	0.0731	0.0354	0.2314	0.1083	0.0285	0.0498	—
C-38	700	600	0.1930	0.0472	0.0246	0.0717	0.0993	0.0180	0.0245	—
C-39	750	900	0.2920	0.0731	0.0354	0.3249	0.0842	0.0318	0.0913	—
C-40	750	1200	0.3860	0.0994	0.0458	0.2763	0.2179	0.0583	0.1240	—

이 成立되어야 할 것이나 實際로는 $N_{CO_2} \approx 0$ 일 것이므로 $O \sim N_c$ 範圍內에서 N_{CO_2} 의 假定值 N_{CO_2} 을 (6), (7) 式에 代入하여 K_1 의 값과 K_2 의 값이 同一한 溫度 T^* 下에서의 값을 各各 가지게 될 때까지 search method

에 依하여 試算한다. k 번째 試算($k=1, 2, \dots$)에서 다음의 關係式이 成立하여야 할 것이며

$$K_1^{(k)} = K_1(T_1^*) = \frac{(N_{H_2} + N^{(k)}_{CO_2})^3 \cdot (N_{CO} - N^*_{CH_4} \cdot (N_{H_2O} -$$

Fig. 5. x_{CO} vs T (Catalyst A)Fig. 6. x_{CO_2} vs T (Catalyst A)Fig. 7. x_{CH_4} vs T (Catalyst A)Fig. 8. x_{H_2} vs T (Catalyst A)

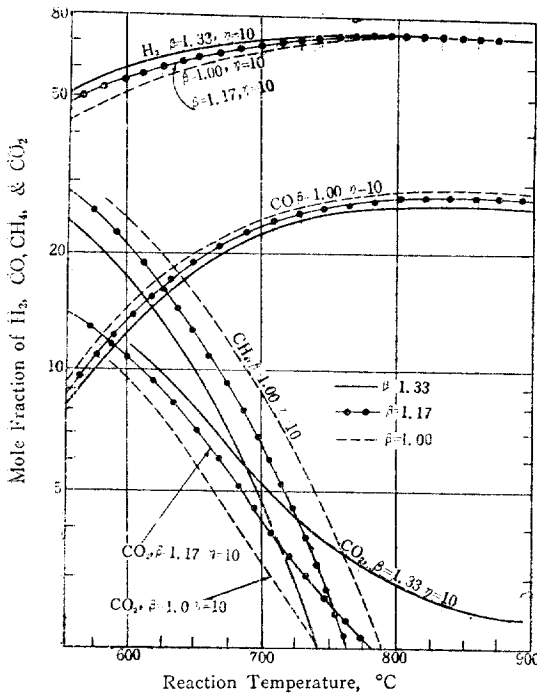


Fig. 9 Equilibrium Composition Curves

$$\frac{N^{(k)}_{CO_2}}{N^{(k)}_{CO_2}} \cdot \frac{\pi_t^2}{N_t^2} \quad (10)$$

$$K_2^{(k)} = K_2(T_2^*)$$

$$= \frac{N^{(k)}_{CO_2} \cdot (N^*_{H_2} + N^{(k)}_{CO_2})}{(N^*_{CO} - N^{(k)}_{CO_2}) \cdot (N^*_{CO_2} - N^{(k)}_{CO_2})} \quad (11)$$

最終的으로 n 번째試算에서

$$|T_1^* - T| \leq \varepsilon \quad (12)$$

$$\text{일 때 } T^* = T_1^* = T_2^* \quad (13)$$

인 결과를 얻었을 때 CH_4 이외의 성분들의流量速度는
各各溫度 $T = T^*$ 에서

$$\left. \begin{aligned} N_{CO} &= N^*_{CO} - N^{(n)}_{CO_2} \\ N_{H_2O} &= N^*_{H_2O} - N^{(n)}_{CO_2} \\ N_{H_2} &= N^*_{H_2} + N^{(n)}_{CO_2} \\ N_{CO_2} &= N_{CO_2}^{(n)} \\ N_{N_2} &= N_{N_2} \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

(14)의 결과로부터各溫度에 있어서의 N_2 와 H_2O 를
除外한 dry gas basis의 平衡組成值를 算出하여 steam
to carbon ratio β 를 parameter로하여 plott한 것이 Fig.
9이다.

4. 考 察

4.1. 空間速度의 影響

空間速度가 600~1,200 hr⁻¹인 範圍 內에서는 거의 反
應生成 gas의 組成의 差異를 찾아볼 수 없었다. 關與
되는 一連의 反應이 反應速度에 對해서 充分히 긴 反
應時間(6~3 sec)임을 알 수가 있으며 이와 같은 事實
은 反應器出口 gas 中에 原料인 C_3H_8 가 Table 3에서
보는 바와 같이 거의 없는 것으로도 確認할 수가 있다.

4.2. 反應溫度의 影響

前節의 考察結果에 依하면 反應生成 gas 中에 包含
되는 各 成分의 分壓間에 化學平衡을 이루고 있을 것
이 豫想된다.

앞의 Fig. 5~8에 알 수 있다시피 化學平衡을 假定
하는 경우에는 測定된 觸媒層의 溫度에 比해 反應 gas
의 溫度가 100°C~150°C 낮았다고 짐작할 수 있는 傾
向이 있으며 實驗值 曲線은 이와 같은 見地에서 標準
的인 原料 gas 組成($\beta=3.5/3$, $\gamma=10$)에 對한 平衡組
成曲線을 100~150°C 高溫側으로 平行移動하여 그은
것이다.

이와 같은 事實은 反應管內의 觸媒 上部의 豫熱部로
서의 機能이 不充分할 때에 水蒸氣改質反應이 甚한 吸
熱反應이기 때문에 觸媒粒子層과 이를 反應하면서 通過
하는 反應 gas와의 사이에 溫度差가 생기는 경우에 일
어날 수 있겠으나 이 點에 關해서는 次後에 再檢討할
計劃이며 具體적으로는

1) 反應 gas의 豫熱을 充分히 하기 위해서 反應管內
의 豫熱部分을 보다 크게 할 것.

2) 觸媒充填層部分에 있어서의 傳熱速度와 反應熱吸
收速度의 對比를 비롯한 移動速度論의 考察을 加할 것
등이다.

實驗上 溫度測定の 誤差로는, 믿어지지는 않으나 여
기서 假想的인 反應 gas의 溫度로서 觸媒層의 溫度보
다 若干 낮은 溫度를 取한다면 CO_2 以外의 組成分析結
果가 大體로 熱力學的인 平衡組成의 溫度 依存性과 同
一한 傾向을 가지고 있음이 分明하다. 이것은 오히려
觸媒活性에 關連된 現象으로 取扱됨이 妥當할 것으로
생각된다.

4.3. 各觸媒의 活性比較

實驗結果를 보면 反應生成 gas의 組成이 一定한 反
應條件 下에서 5% 程度 變異하여 例를 들어 水素의 경
우에 相對溫度가 $\pm 8\%$ 程度이나 CO 의 경우에는 低溫

部에서, 그리고 CH_4 의 경우에는 高温部에서 平衡組成이 10% 以下가 되므로 各 觸媒의 性能을 直接的인 考察에 依해서 論하기가 困難하다.

여기서는 Inoue¹⁾ 등이 發表한 水蒸氣改質工業觸媒의 活性判定法에 依하여 檢討하기로 한다. 그 方法의 要點은 前出한 (6), (7)式의 各 成分의 mol 基準의 供給速度에 實測值를 代入하므로써 얻어지는 K_1 및 K_2 의 값으로부터 求해지는 溫度 T_1 과 T_2 를 찾아 反應溫度 T 와의 差를 ΔT_1 , ΔT_2 로 둘 때 實驗結果로부터

$$\begin{aligned} T_2 - T &= \Delta T_2 \geq 0 \\ T_1 - T &= \Delta T_1 < 0 \end{aligned} \quad (14)$$

이러 그 때 ΔT_1 의 絕對值가 작을수록 觸媒活性이 크며, 클수록 相對的으로 活性이 낮다는 것이다. 위와 같은 比較를 위하여 觸媒 A에 對해서 點綴한 것이 Fig. 10~11이며, 觸媒 A, B, C의 活性은 大體로 같은 것임이 Fig. 12로부터 알 수가 있었다. 또한 觸媒活性의 限界性 때문에 反應條件이 高温일수록 T_1 이 T 로부터의 偏差가 커지는 것으로 理解된다.

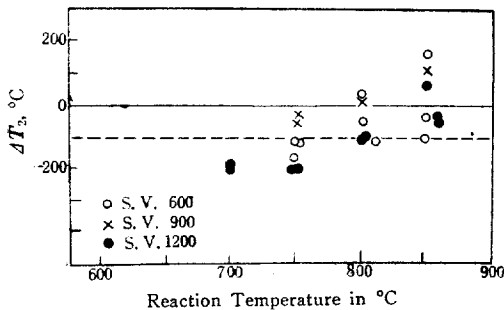


Fig. 10. T vs ΔT_2 (Catalyst)

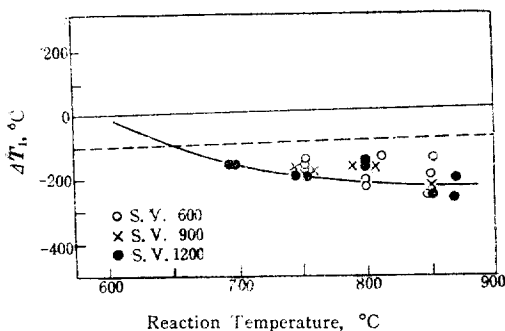


Fig. 11. T vs ΔT_1 (Catalyst A)

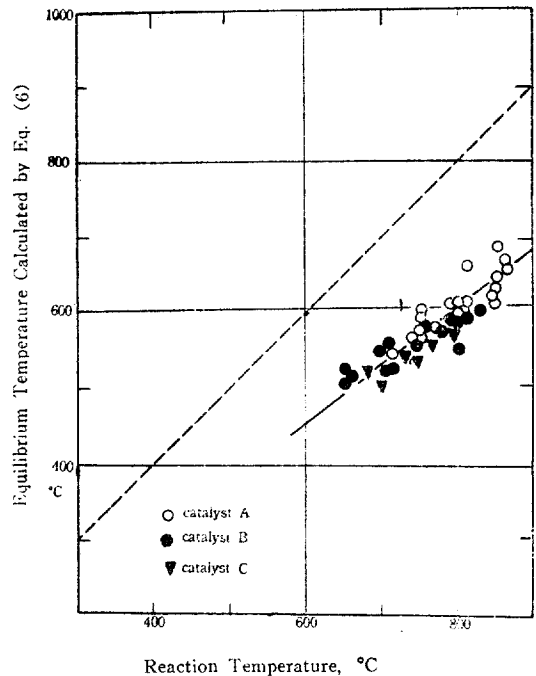


Fig. 12. Reaction Temp. vs. Equilibrium Temp. Calculated by Eq. (6)

4.4. 炭素析出

水蒸氣改質觸媒의 수명은 炭素析出現象에 依하여 支配되는 것으로 알려져 있으며 그것은 두 가지 現象이 겹친 것으로 생각된다. 反應管內의 炭素, CO , CO_2 , H_2O , H_2 , CH_4 間의 平衡에 依한 것과 原料 gas에 包含되어 있는 炭化水素의 熱分解에 依한 것으로 推測되고 있다.

前者에 關하여 村長⁵⁾는 平衡論的인 考察에 依하여 β 의 最小值 β_{\min} 를 計算한 結果 450°C 以下와 800°C 以上에서는 $\beta_{\min} = 0.9$ 程度이나 그 中間에 極大點이 있어 $550 \sim 650^\circ\text{C}$ 에서는 $\beta_{\min} = 1.4$ 程度인을 밝힌 바가 있고 Dodge⁶⁾도 CH_4 를 原料로 할 때 β 를 1.3 以下로 하면 炭素가 析出된다는 事實을 報告한 바 있다.

改質爐의 操作設計에 있어서는 操業壓力이 높고 原料炭化水素의 炭素數가 커짐에 따라 β 를 크게 設定하고 있으며 그 範圍는 1.8~10.0에 이르고 있다.

한편 Reitmeier⁷⁾ 등은 CO_2 에 依한 部分酸化法에 關하여 CH_4 의 改質 gas 中の $\text{H}_2:\text{CO}$ 의 比를 調節하기 위한 平衡의 考察에서 炭素析出限界를 計算에 依하여 밝힌 바가 있다.

이 手法를 C_3H_8 의 경우에 適用한 結果를 아울러 表示한 것이 Fig. 13이다.

그림에서 曲線과 兩軸 사이의 領域이 炭素가 析出하는 部分이며, 部分酸化法이 이런 경우는 이 曲線과 橫軸과의 交點이 β_{min} 을 나타낸다.

計算例가 두 가지 경우에 局限되어 있으므로 明確하지는 않으나 常壓에 있어서 β_{min} , 大略 1.3임을 알 수 있다.

以上은 原料 gas의 成分을 考慮한 檢討이나, 反應器 出口의 生成 gas에 着目하여 操業 中에 炭素析出의 危險性을 check 하는 또 한 가지 種類의 手法이 있다.

즉 井上 等⁸⁾은 簡便法으로서 炭素析出反應으로서



만을 考慮하여, 各 溫度에 있어서 CO_2 對 CO 의 臨界比와 CO 의 分壓과의 關係로부터 알아볼 수 있는 圖表를 利用할 것을 提案하고 있다. (Fig. 14 참조)

이 方法의 信賴度를 알아보기 위해 實測 data의 몇 가지를 代入하여 얻은 結果를 表示한 것이 Table 4이다.

表中 實驗 後 反應管으로부터 引出한 觸媒의 色調로부터 判定한 炭素析出 與否를 併記하였으나 完全히 一致하지 않음을 알 수 있다.

(15)式 以外의 炭素析出反應, 特히 原料炭化水素의 熱分解反應에 依한 C_2H_2 의 生成 등이 考慮되어야 한 것이다.

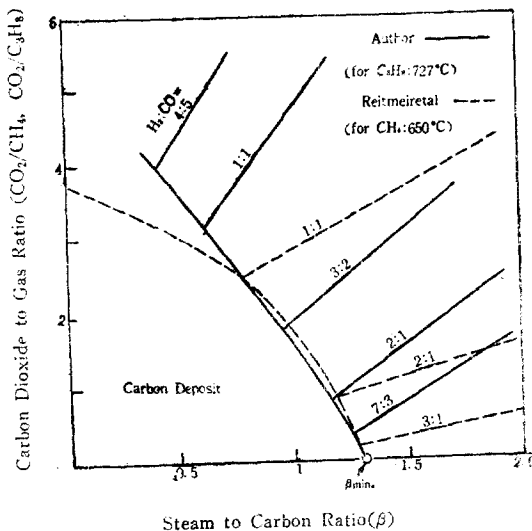


Fig. 13 Steam to Carbon Ratio vs CO_2 to Gas Ratio

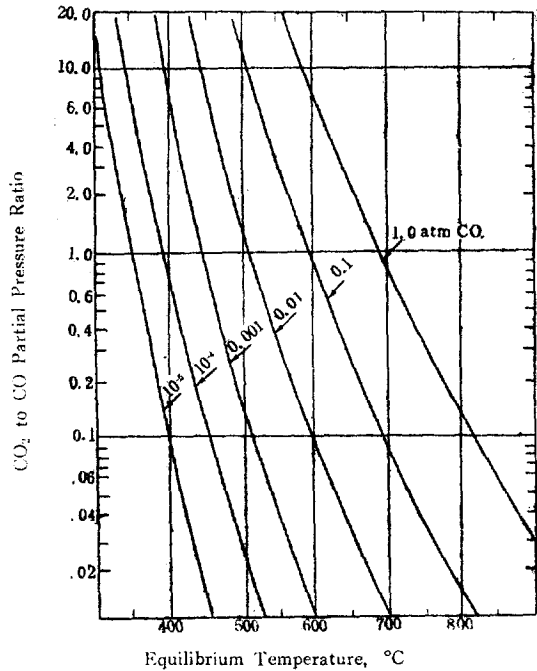


Fig. 14 The Relation between CO_2 to CO Partial Pressure Ratio and Temp. Required to Present Carbon Deposit for Various CO Partial Pressure

Table. 4 Carbon Deposit Check By Inoues Method

Run No.	P_{CO}	P_{CO_2}	P_{CO_2}/P_{CO}	K^*p	T^*	T	Carbons Deposit Theory	Exp.
1	0.0764	0.0565	0.740	9.70	597<	810	NO	YES
2	0.0992	0.0880	0.889	8.95	600<	750	NO	NO
3	0.1310	0.0638	0.487	3.758	636<	860	NO	(NO)
19	0.0740	0.0562	0.740	10.24	596<	750	NO	NO
20	0.0392	0.0427	1.072	27.32	563<	750	NO	(NO)
21	0.0506	0.0521	1.030	20.26	572<	750	NO	NO

4.5. 實驗 data의 精度

同一한 觸媒의 同一한 反應條件 下에 있어서의 性能 試驗이 正確하게 一致되지 않는 理由로서 다음과 같은 세 가지를 檢討하였다.

- 1) 水蒸氣의 carrier gas로서 使用한 不活性 gas인 N_2 의 分壓에 依한 平衡組成值의 變動. (式(6) 参照, $P_{N_2}=0.03\sim0.07$ atm)
- 2) 水蒸氣 飽和器의 性能의 經時變化 또는 下安定性
- 3) carrier gas와 C_3H_8 의 流速調節의 不正確性으로 因한 steam to carbon ratio β 의 變動.
- 4) 觸媒의 活性化의 不完全.

그 결과를 요약하면 1)項은 $p_{N_2}=0.03\sim0.07$ atm 였으나 (6)式에 의하여 계산한 결과影響이微小하였고 2)項은 각實驗마다 C_3H_8 gas를送入하기直前까지約 2時間에 걸쳐冷却 trap에凝縮되는 물의量으로 blank test를 하였으며 飽和器를裝置한 恒溫槽의溫度和 飽和器內의水溫에不一致가 있는等 小型裝置에 있을 수 있는性能의不安定性을克服하기爲한對策을 세운結果反應進行中에는變動이 거의 없었던 것으로推測된다.

steam to nitrogen ratio γ 가 6.0~13.0 (恒溫槽溫度로調節)에서變化하여도 그 때마다 steam to carbon ratio β 를一定하게끔設定하였기 때문에結果적으로 1)項 程度의微小한影響밖에算出되지 않았다(CH_4 의 경우 $\pm 0.5\%$ 程度). 3)項의影響을檢討하기 위하여 β 가實驗進行中에設定值 1.17를中心으로 1.00~1.33의範圍(manometer reading 2~3 mm H_2O)에서變動하는 수가 있었다고假定하여 이 때의原料組成에 따른平衡組成變化範圍를 Fig. 9에點綴하였다. 이로부터 2)項에比하여約 5 倍의影響이 있을 것이豫想된다. (CH_4 의 경우 $\pm 2.5\%$ 程度)

끝으로 4)項의問題點은 3)項에 못지않게比重이 큰 것으로 생각된다.工業的改質爐의 start up에 있어서는活性化가充分히된狀態에 이르기까지에는數十時間을要하는 것이라 하니研究室의條件 때문에最長 48 時間의連續試驗밖에實行하지 못했음이考慮되어야 할 것으로 생각된다.

5. 結 論

1) 炭化水素의水蒸氣改質用工業觸媒의觸媒活性試驗結果觸媒 A, 觸媒 B, 및觸媒 C 사이에 뚜렷한差異가 없음을 밝힐 수가 있었다.

2) 實驗範圍內에서反應生成 gas의組成을化學平衡을假定한組成의計算値와對比한結果反應溫度보다, $100^\circ C\sim 150^\circ C$ 낮은溫度에 있어서의計算値와實驗値가一致하는 경향이 있으며高溫일수록溫度差異는 커진다.

3) 炭素析出을防止하기爲한 steam to carbon ratio는熱力學的理論最小値가 CH_4 와 C_3H_8 의 경우 $700^\circ C$ 附近에서約 1.3 이며實驗結果에依하면反應生成 gas의組成으로부터炭素析出與否를判斷하기는 어렵다.

4) 本研究에 있어서는工業觸媒의活性을比較할 수 있는反應裝置 및分析裝置의製作과試驗法の確立에置重하였고,充分한實驗을하지 못하였으나 앞으로

로工業的規模의改質爐의操作設計에關한知識을얻기 위한研究를계속할豫定이다.

附 記

이研究는 FY. 1969年度 文教部 學術研究 造成費에依하여遂行되었으며,感謝히 여긴다.

使用記號

$a_{K,J}$: area of gas chromatogram of component J for separation column K [cm^2]

A_J : product of a_J and f_J [cm^2]

f : sensitivity correction factor of gas chromatogram [—]

K : chemical equilibrium constant.

N_J : molar flow rate of component J [$gr\cdot mol\cdot hr^{-1}$]

p : partial pressure [atm]

q : degree of conversion [—]

T : temperature [$^\circ C$]

x_J : mole fraction of component J (dry basis)

β : steam to carbon ratio [—]

γ : steam to nitrogen molar ratio [—]

π_t : total pressure [atm]

(k) : k -th iteration

$*$: first iteration

J : component concerned.

參考文獻

1. T. Inoue et al: *J. of Ammonia Sulphate Eng. (Japan)*. Vol. 18. No. 2 (1965)
2. 南宮 寬, 朴 英宣: 韓國化學工學會 秋季研究發表會 (1967)
3. 南宮 寬, 朴 英宣: 韓國化學工學會 春季研究發表會 (1968)
4. 南宮 寬, 金 斗泳: 韓國化學工學會 秋季研究發表會 (1969)
5. 村長 潔: 燃料協會誌 42 p. 219 (1963)
6. B. F. Dodge: *Trans. Am. Inst. Chem. Engrs.* 34 p. 329 (1938)
7. Reitmeier et al: *Ind. Eng. Chem.* 40 p. 620 (1948)
8. T. Inoue et al: *Girdler Catalyst News* No. 3 p. 9 (1969)