

메탄올 수증기 개질반응에서의 상용촉매 비교연구

박정은* · 박재현* · 임성대** · 김창수** · 박은덕*†

*아주대학교 에너지시스템학부 화공·신소재공학부
443-749 경기도 수원시 영통구 원천동 산5
**한국에너지기술연구원 연료전지센터
305-343 대전유성구 가정로 102
(2010년 8월 5일 접수, 2010년 8월 29일 채택)

A Comparative Study of Commercial Catalysts for Methanol Steam Reforming

Jung Eun Park*, Jae-hyun Park*, Sung-Dae Yim**, Chang Soo Kim** and Eun Duck Park*†

*Division of Energy Systems Research and Division of Chemical Engineering and Materials Engineering, Ajou University, San 5, Wonchun-Dong Yeongtong-Gu Suwon-si, Gyeonggi 443-749, Korea

**Fuel Cell Research Center, Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea
(Received 5 August 2010; accepted 29 August 2010)

요 약

메탄올 수증기 개질반응에 대한 적용가능성을 파악하기 위하여 메탄올 합성용 촉매인 ICI-M45와 수성가스 전환반응용 촉매인 MDC-3와 MDC-7을 비교 연구하였다. 또한 수성가스전환 반응에 대한 세 촉매의 비교실험도 수행하였다. 그 결과 MDC-7이 메탄올 수증기 개질반응에서 가장 높은 전환율을 보였으며, H₂와 CO₂ 생성속도 또한 높게 나타났다. 수성가스 전환반응용 촉매인 MDC-7과 메탄올 합성촉매인 ICI-M45를 이용하여 촉매 충전 방법에 따른 메탄올의 전환율에서의 변화를 살펴본 결과, MDC-7 단독보다 낮은 메탄올의 전환율을 보였다. 수성가스 전환반응에서도 MDC-7, MDC-3, 그리고 ICI-M45의 순으로 반응성이 감소하였다. 상기 두 반응에서 MDC-7이 가장 우수한 이유로는 높은 비표면적과 Cu의 분산도, 그리고 적절한 Cu와 Zn의 비율에 기인함을 확인할 수 있었다.

Abstract – The comparison work was conducted for the methanol steam reforming among commercial Cu-based catalysts, viz. ICI-M45, which is for the methanol synthesis, MDC-3 and MDC-7, which are for the water-gas shift reaction. The catalytic activity for the water-gas shift reaction was also compared over three catalysts. Among them, MDC-7 showed the highest methanol conversion and formation rate of hydrogen and carbon dioxide at 473 K for the methanol steam reforming. To find out any promotional effect between ICI-M45 and MDC-7, three different packing methods with these two catalysts were examined. However, no synergistic effect was observed. The catalytic activity for water-gas shift reaction decreased in the following order: MDC-7 > MDC-3 > ICI-M45. The highest activity of MDC-7 for the methanol steam reforming as well as the water-gas shift reaction can be due to its high surface area, copper dispersion, and an adequate Cu/Zn ratio.

Key words: Methanol Steam Reforming, Water-gas Shift, Cu Catalyst, Cu/Zn/Al₂O₃

1. 서 론

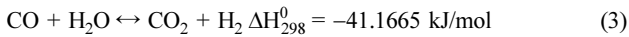
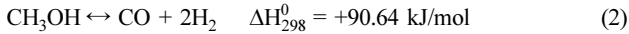
최근 들어 에너지와 환경에 대한 중요성이 부각됨에 따라서 청정 에너지와 고효율 에너지전환기술에 대한 관심이 날로 높아지고 있다. 수소에너지와 연료전지는 이러한 목적에 부합되는 기술로 인지되고 있으며 이들의 연계적용에 대한 다양한 시도가 이루어지고 있다. 현재 활발하게 연구되고 있는 분야는 비교적 저온에서 작동되는 고분자 전해질 연료전지를 에너지 변환장치로 하고 이를 구동하기 위하여 다양한 탄화수소 화합물로부터 수소를 제조하는 수소발생장치를

연계하는 것이다. 탄화수소 화합물로는 액화석유가스(LPG), 액화천연가스(LNG), 디젤(Diesel), 휘발유(Gasoline), 에탄올 그리고 메탄올 등을 들 수 있으며 이중 메탄올은 단위 몰 당 생산할 수 있는 수소의 수율이 높고 낮은 온도(-473 K)에서 완전 개질반응이 잘 일어나며 또한 보관 및 수송이 용이한 장점을 갖고 있어서 수소원으로서 각광 받고 있다[1,2].

메탄올로부터 수소를 제조하는 방법으로는 수증기 개질반응(1)이 대표적인데 다음과 같은 메탄올 분해반응(2)과 수성가스전환반응(3)의 연속적인 반응으로 이루어진다.

† To whom correspondence should be addressed.
E-mail: edpark@ajou.ac.kr





메탄올 수증기 개질반응은 주로 Cu계 촉매가 사용되며 사용되는 촉매의 안정성 때문에 일반적으로 573 K 이하의 온도범위에서 반응을 진행시키는데 대부분 Cu/Zn/Al 조성의 촉매에 대하여 많은 연구가 발표되었다[3]. Peppley 등[4]은 Cu/Zn/Al 촉매를 이용한 수성가스 전환반응, 메탄올 합성, 그리고 메탄올 수증기 개질반응에 관한 표면반응메커니즘에 관하여 규명하였다. 그 결과 촉매의 활성점은 표면에 분산된 Cu이며, Zn와 Al은 Cu와의 상호작용에 의해 입자의 크기를 유지하도록 도와주는 역할을 한다고 주장하였다. Saito와 Murata[5]는 Cu/Zn/Al 계 촉매들이 낮은 온도범위에서 메탄올 합성과 수성가스전환반응에 동일하게 좋은 활성을 보인다고 보고하였다. Cu계 촉매는 473~573 K의 낮은 온도범위에서 수증기 개질반응의 높은 활성과 선택도를 보여주며, Zn, Zr, Mn, Mg, Cr, Ba, W 그리고 Ce 등은 효과적인 촉진제로 보고하였다[3]. 또한 ZnO는 Cu의 높은 분산도 및 안정성을 확보하기 위한 조촉매로 널리 쓰이며, 비표면적이 넓은 Al_2O_3 을 사용하여 상용화된 촉매가 알려져 있다[5-7]. 이러한 Cu/Zn/Al 계 촉매는 저 농도의 일산화탄소를 요구하는 연료전지용 수소발생장치에도 적용되고 있다[8-10]. 본 연구에서는 Cu/Zn/Al로 구성된 상용촉매로 메탄올 합성 촉매인 ICI-M45, 그리고 수성가스 전환반응용 촉매인 MDC-3와 MDC-7을 선정하고 이들 촉매를 대상으로 비교 연구를 수행하였다. 상기 상용촉매를 이용하여 저온 메탄올 수증기 개질반응을 수행해 보았으며 촉매 충전 방법에 따른 영향을 확인해 보았다. 또한 수성가스 전환반응에 대한 실험도 수행하였다. 촉매의 특성을 분석하기 위하여 질소의 흡착 및 탈착실험, 수소승온환원실험, N_2O 흡착실험, X-선 회절실험, 유도결합 플라즈마 분광실험을 수행하였다.

2. 실험

2-1. 촉매

본 연구에서는 상용촉매로 ICI-M45(ICI Inc.), MDC-3(Süd-Chemie), 그리고 MDC-7(Süd-Chemie)를 각각 구매하여 사용하였다.

2-2. 촉매의 특성분석

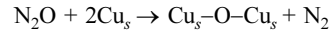
각 상용촉매의 조성비를 확인하기 위하여 ICP-OES(710-ES, Varian) 분석을 수행하였다. 촉매의 기공특성 및 비표면적은 액체 질소의 온도에서 질소의 흡착과 탈착 실험을 통하여 측정하였는데 시료는 473 K에서 진공처리한 후 Autosorb 1(Quantachrome Corporation)을 이용하여 분석하였다.

촉매의 환원성을 파악하기 위하여 수소승온환원(Temperature-programmed reduction)실험을 수행하였다. Autochem 2910(Micromeritics Instrument Corporation)을 이용하여 분석을 수행하였으며, 0.10 g의 촉매를 반응기에 넣은 후 10% H_2/Ar 혼합가스를 30 mL/min 유속으로 313 K에서 1173 K까지 10 K/min으로 승온하면서 열전도 검출기(TCD)를 이용하여 소모된 수소농도를 분석하였다. 소모된 수소에 대한 정량분석은 정해진 질량의 AgO를 대상으로 수행한 수소승온환원실험을 통하여 수행되었다.

촉매의 구조분석은 X-선 회절법을 이용하였는데 $\text{Cu-K}\alpha$ 회절기를 사용하여 50 kV의 전압과 30 mA의 전류조건에서 측정하였다. 측정

된 피크를 바탕으로 PCPDFWIN 소프트웨어를 이용하여 결정상을 지정하였다.

각 촉매 표면에 노출된 구리의 표면적을 측정하기 위하여 N_2O 와 화학흡착실험을 수행하였다. 이는 다음의 반응식과 같이 환원된 Cu 표면에 N_2O 가 화학흡착하는 원리에 기인한 것이다.



이때 흡착된 N_2O 와 생성된 질소의 양을 통하여 구리표면에 흡착된 산소의 양을 구할 수 있고 따라서 구리 표면적도 구할 수 있다. 시료를 523 K에서 4 시간 동안 5% H_2/Ar 을 흘려주면서 환원시킨 다음, 363 K에서 N_2O 를 펄스로 주입하면서 흡착량을 구하였다[11,12].

2-3. 실험방법

본 연구에 사용된 실험 장치는 고정층 연속흐름식 반응기를 사용하였으며, 각 상용촉매를 분쇄와 체질과정을 거친 다음 180~355 μm 의 균일한 크기로 준비하였다. 반응기에 공급되는 가스는 MFC(mass flow controller, Brooks)를 사용하여 유량을 조절하였다. 가스공급관은 373 K로 유지하여 일정한 상태로 액체 반응물이 들어가도록 예열단계를 두었으며, 기화된 반응물이 촉매 층에 주입된다. 반응기에 일정량의 촉매를 충전한 다음, 고순도의 N_2 를 흘려주었다. 상용촉매의 전처리에는 초고순도 H_2 를 30 mL/min으로 공급하였으며, 523 K까지 5 K/min로 승온한 다음 1 시간 동안 환원시켰다. 수소 환원이 끝난 다음, 운반가스는 MFC로 메탄올과 물의 혼합액은 액체펌프를 이용하여 반응기에 주입하는데 이때 반응물의 조성비는 기준가스 He에 50 mol% H_2O , 33 mol% CH_3OH , 2 mol% N_2 이고 총 반응물의 유량은 기상을 기준으로 30 mL(STP)/min이다. 반응기 하단에서 미반응된 액체는 273 K에서 운전되는 응축기를 이용하여 포집하였으며, 공급물과 생성물의 유량변화를 확인하기 위하여 반응기 하단부에 가스 유량 측정기를 장착하였다. 생성물을 측정하기 위하여 TCD가 장착된 GC(6890N, Agilent)를 이용하였으며, 컬럼은 Carboxen을 사용하였다. 측정된 유량과 반응 생성물의 조성을 이용하여 메탄올의 전환율, 수소와 이산화탄소의 수율을 계산하였다.

수성가스전환반응의 경우 각 상용촉매를 앞서와 동일한 조건으로 수소 분위기 하에서 환원한 다음, 0.10 g의 촉매를 반응기에 충전한 다음 반응온도 473 K에서 기준가스 H_2 에 6.7 mol% CO , 6.7 mol% CO_2 , 33.2 mol% H_2O 를 100 mL(STP)/min로 공급하였다. 생성된 가스분석은 GC(HP5890A, Hewlett Packard)를 이용하였으며 Carboxen 컬럼을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 촉매의 특성분석

본 연구에 사용된 촉매는 Cu/Zn/Al 계 상용촉매인 ICI-M45, MDC-3, 그리고 MDC-7이다. 먼저 조성비를 알기 위하여 유도결합 플라즈마 분광실험을 수행하였고 그 결과를 Table 1에 나타내었다. ICI-M45 촉매는 MDC-3와 MDC-7 촉매에 비해 많은 양의 Cu를 포함하고 있으며, MDC-3와 MDC-7은 유사한 Cu 함량을 가지고 있음을 확인할 수 있었다. MDC-3와 MDC-7은 Cu/Zn 몰비가 약 1임을 확인할 수 있다. 이는 Jones 등[13]과 Lindström 등[14]이 주장하는 우수한 Cu/Zn 몰비와 일치하는 경향을 보여주고 있다. 촉매의 비표면적, 기공부피, 그리고 평균기공크기를 질소의 흡착 및 탈착분석을 통하여

Table 1. Catalyst composition and structural parameters of the catalysts

Catalyst ^a	Catalyst composition [wt.%]			Cu ^b surface area[m ² /g]	Cu ^b dispersion [%]	Cu ^c crystalline[nm]	BET surface area [m ² /g]	Pore volume [cm ³ /g]	Average Pore diameter [Å]
	Cu	Zn	Al						
ICI-M45	36.9	23.9	8.68	3.58	1.50	10.1	79.4	0.278	140
MDC-3	29.4	34.3	4.80	5.77	3.04	9.7	83.7	0.301	144
MDC-7	29.1	34.9	4.74	7.72	4.11	8.9	98.2	0.383	156

^aCatalysts were reduced in H₂ for 1 h at 523 K.

^bThe Cu surface area was determined by N₂O titration at 363 K as reported by Evans et al. [12].

^cThe crystalline size of Cu was calculated using the Scherrer's equation.

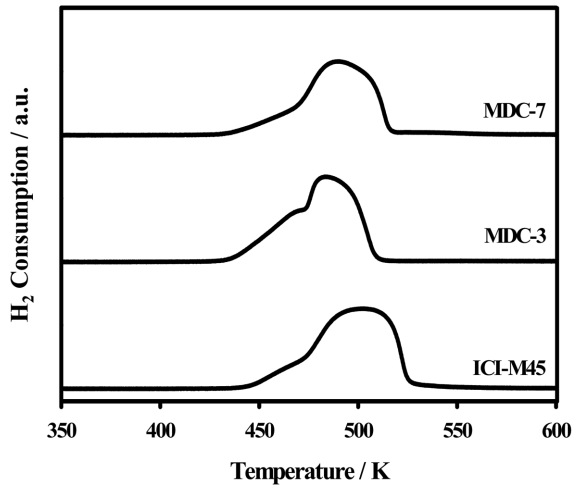


Fig. 1. The temperature-programmed reduction patterns of the fresh commercial catalysts, viz. ICI-M45, MDC-3, and MDC-7.

측정하였고, 이를 Table 1에 나타내었다. 비표면적의 경우 MDC-7 > MDC-3 > ICI-M45의 순으로 감소하는 것으로 나타났다. 촉매의 기공 부피와 평균기공크기 역시 동일한 순으로 감소하는 것으로 나타났다.

Fig. 1은 상온에서 1173 K까지의 온도범위구간에서 수소승온환원 실험을 수행한 결과를 나타낸다. 세 촉매 모두가 523 K에서 환원이 종결됨을 확인할 수 있었다. 즉 세 촉매 모두 낮은 온도범위에서 환원되는 것을 확인할 수 있다. Shen과 Song은 Cu 환원온도와 개질반응에서의 수소생성량은 반비례 관계에 있음을 보고하였다[15]. MDC-3 촉매의 경우 473 K 부근에서 shoulder 피크를 비교적 뚜렷이 확인할 수 있는데, 이는 무결정상태 또는 잘 분산된 CuO의 환원으로 인하여 나타난 것으로 보인다[16]. 세 촉매 모두 초기에 구리가 CuO의 산화상태로 있다는 가정하에 수소승온환원실험을 통하여 정량화된 수소 소모량을 기준으로 환원정도를 계산해 보면 ICI-M45, MDC-3 그리고 MDC-7이 각각 89, 100 그리고 91%가 환원됨을 알 수 있다. 이는 ICI-M45와 MDC-7의 경우 초기에 일부 금속 상태의 구리가 존재하고 있거나 촉매 표면이 아닌 내부에 갇혀서 쉽게 환원되지 못하는 구리산화물이 존재하고 있음을 의미한다.

상용촉매인 ICI-M45, MDC-3, 그리고 MDC-7의 결정상을 확인하기 위하여 초기 시료와 523 K에서 수소로 환원처리한 촉매들에 대한 X-선 회절분석을 수행하여 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2(A)에서 보듯이 환원하지 않은 경우 세 촉매 모두에서 동일하게 CuO[JCPDS No. 04-0973]와 (CuZn)₆Al₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O[JCPDS No. 38-0487]의 결정피크가 확인되었다. MDC-3와 MDC-7는 유사한 결정상을 갖고 있음을 확인할 수 있다. ICI-M45에서는 2θ=14°에서 AlO(OH)[JCPDS No. 21-1307]에 기인한 피크가 관찰되었으며, MDC-3와 MDC-7에서는 이러한 결정상이 거의 존재하지 않음을 확

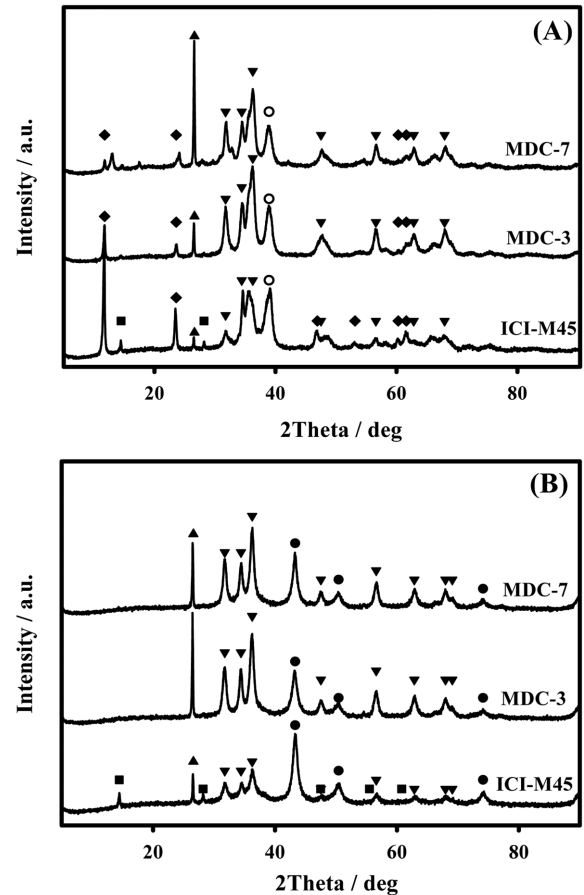


Fig. 2. X-ray diffraction (XRD) patterns of the commercial catalysts as received (A) and reduced at 573 K in H₂ (B). (●) Cu (JCPDS No. 45-0973), (■) AlO(OH)(JCPDS No. 21-1307), (▲) C(JCPDS No. 75-2078), (▼) ZnO(JCPDS No. 47-1019), (◆) (CuZn)₆Al₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O(JCPDS No. 38-0487).

인할 수 있다. 이러한 결과는 Table 1의 성분분석결과에서 알 수 있듯이, ICI-M45가 MDC-3와 MDC-7에 비해 약 두 배 이상의 알루미늄 함유하고 있기 때문이다. 그리고 Al₂O₃ 피크가 아닌 AlO(OH) 피크를 확인할 수 있는데, 이는 Al₂O₃의 입자가 무결정 상태이거나 촉매 상에서 잘 분산되었기 때문이라는 선행연구결과와 일치하는 경향을 보여준다[17]. 또한, Zn 함량이 많은 MDC-3와 MDC-7에서는 비교적 강한 ZnO[JCPDS No. 47-1019] 피크를 확인할 수 있다. 또한 MDC-3와 MDC-7은 ICI-M45에 비해 강한 Graphite carbon[JCPDS No. 75-2078] 피크를 확인할 수 있다. 환원처리 후 촉매들의 결정상 변화를 확인하기 위하여 X-선 회절분석을 추가로 수행하였고 그 결과를 Fig. 2(B)에 나타내었다. 환원처리에 의해 CuO가 모두 금속상

태의 Cu[JCPDS No. 04-0836]로 환원됨을 확인할 수 있다. 환원처리 전에 모든 촉매에서 관찰되는 CuO의 결정크기를 확인하기 위하여 Sherrer's equation을 이용하여 계산을 수행하였다. 그 결과 ICI-M45, MDC-3, 그리고 MDC-7의 CuO의 결정크기는 8.21, 4.63 그리고 4.64 nm로 확인되었다. 이는 구리의 함량이 가장 많은 ICI-M45가 가장 큰 CuO 결정크기를 가지며, 비슷한 Cu 함량의 MDC-3와 MDC-7는 유사한 CuO 결정크기를 가짐을 확인할 수 있다. 환원처리에 의해 생성된 금속 Cu의 결정크기는 마찬가지로 Sherrer's equation을 이용하여 계산을 수행하여 구하였다. Table 1에 제시한대로 ICI-M45, MDC-3, 그리고 MDC-7에서 Cu의 결정크기는 10.1, 9.7 그리고 8.9 nm로 확인되었다. 금속 Cu의 결정크기는 환원 전의 CuO에 비해 세 촉매 모두에서 금속 구리의 결정크기가 증가하였음을 확인할 수 있다. Table 1에서 제시한 N₂O 흡착결과를 보면 촉매 표면에 노출된 구리의 표면적은 MDC-7, MDC-3, 그리고 ICI-M45의 순으로 감소함을 알 수 있다. 이러한 결과는 앞서 제시된 Cu의 결정크기와 일치하는 것을 알 수 있다. ICI-M45의 경우 단위 촉매 질량당 높은 구리 함량을 가짐에도 불구하고 낮은 구리표면적을 가지는 것을 확인할 수 있다. 또한, 구리함량이 비슷한 MDC-3와 MDC-7의 경우에는 표면에 노출된 구리의 입자가 MDC-7이 더 작은 것으로 이해될 수 있다. N₂O 흡착결과로 촉매표면에서 구리의 분산도를 계산하면 MDC-7이 4.11%로 가장 크며, MDC-3 3.04% 그리고 ICI-M45 1.50% 순으로 감소함을 알 수 있다.

3-2. 메탄올 수증기 개질반응

상용촉매인 ICI-M45, MDC-3, 그리고 MDC-7를 대상으로 메탄올 수증기 개질반응을 473 K에서 수행하여 그 결과를 Fig. 3과 4에 나타내었다. Fig. 3에서 보듯이 메탄올의 전환율을 기준으로 볼 때 MDC-7은 초기 전환율뿐만 아니라 20시간의 반응시간 내내 비교한 세 가지 상용 촉매중에서 가장 높은 메탄올 전환율을 보였다. MDC-3는 MDC-7보다 전체적으로 약 3~5% 정도 낮은 메탄올 전환율을 보였으며, ICI-M45 촉매는 가장 낮은 메탄올 전환율을 보였다. Fig. 4에서 보듯이 메탄올 수증기 개질반응의 생성물인 수소와 이산화탄

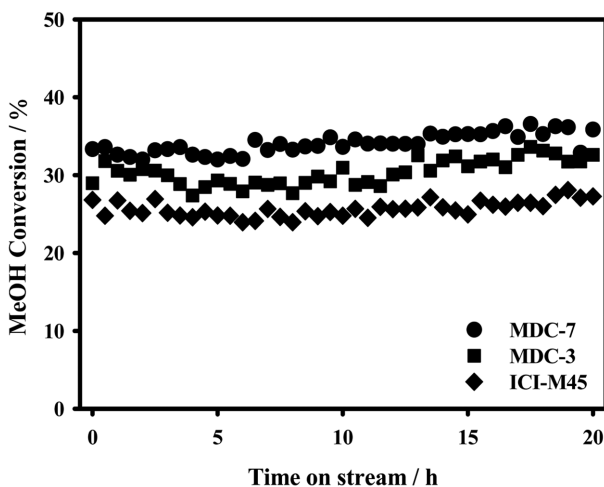


Fig. 3. The variation of methanol conversion with time on stream for the steam reforming of methanol over different catalysts at 473 K. The feed composition: 50 mol% H₂O, 33 mol% CH₃OH and 2 mol% N₂ in He. The gaseous feed flow rate=30 mL(STP)/min. The weight of the catalyst=0.50 g.

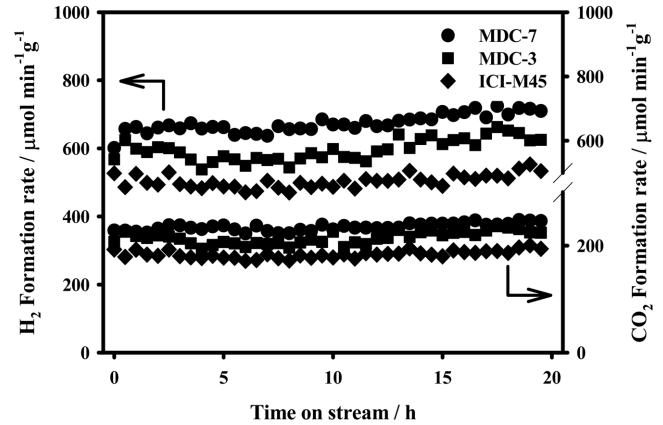


Fig. 4. The formation rates of hydrogen and carbon dioxide with time on stream for the steam reforming of methanol over different catalysts at 473 K. The feed composition: 50 mol% H₂O, 33 mol% CH₃OH and 2 mol% N₂ in He. The gaseous feed flow rate=30 mL(STP)/min. The weight of the catalyst=0.50 g.

소의 생성속도를 기준으로 볼 때에도 동일한 반응성 경향을 확인할 수 있었다. 동일한 Cu/Zn 몰비를 갖는 MDC-3와 MDC-7의 경우 메탄올 수증기 개질반응의 반응성은 촉매의 비표면적과 연관성이 있는 것으로 보이며, 이는 넓은 비표면적을 가진 Cu/Zn/Al 촉매가 높은 메탄올 전환율을 보이는 Agarwal 등[18]의 연구결과와 일치한다. 그리고 Shen와 Song[15]는 Cu/Zn 몰비가 약 1이며, 다양한 비표면적을 가진 촉매중 가장 넓은 비표면적을 가진 촉매의 활성이 가장 높음을 보고하였다. 또한, 유사한 비표면적을 갖는 Cu/Zn 촉매에서 Cu의 분산도와 메탄올 전환율이 비례한다는 Lindström 등[14]와 Alejo 등[19]의 주장은 MDC-7, MDC-3, 그리고 ICI-M45 촉매의 비교실험결과와 동일한 경향을 보여주고 있다. Cu/Zn/Al 조성의 촉매에서 Cu의 큰 표면적과 분산도가 메탄올 전환율에 긍정적인 영향을 준다는 Huang 등[20]의 선행연구결과와 일치하는 것을 확인할 수 있다. ICI-M45는 MDC-3와 MDC-7에 비해서 높은 Cu/Zn 몰비를 갖고 있음에도 불구하고 비교한 세 가지 상용촉매중에서 가장 낮은 메탄올 전환율을 보여 주었는데 이는 적절한 Cu와 Zn간의 상호작용이 중요함을 보여주는 결과라고 볼 수 있다. Huang 등[20]은 Cu/Zn 몰비가 1/2 ~ 2/1 범위의 촉매를 제조하여 523 K에서 메탄올 수증기 개질반응실험을 진행하였다. 그 결과, Cu/Zn 몰비가 1일 때, 우수한 메탄올 전환율과 안정성을 가졌다. 이러한 선행연구는 MDC-3와 MDC-7에서 Cu와 Zn의 조성이 메탄올 전환에 중요한 역할을 한다는 것을 알 수 있다. 또한 Cu/Zn 몰비가 10/0~0/10 범위의 촉매를 비교한 Huang 등[21]과 Wang 등[22]의 연구에서도 4/6~6/4 범위의 촉매들이 메탄올 수증기 개질반응에서 우수한 활성을 보였다. 그리고 Cu/Zn 몰비가 8/2와 10/0인 촉매들의 경우 좋지 않은 활성을 보였다. 이러한 결과는 Cu 함량이 높은 촉매는 별다른 상태의 촉매표면이 형성되어 메탄올 전환율에 부정적인 영향을 끼치기 때문이다[8,23,24]. 또한 Takeguchi 등[25]은 메탄올 수증기 개질반응에서 Cu 함량보다 표면에 분산된 Cu와 수소생성량이 밀접한 관계가 있다고 보고하였다.

N₂O 흡착결과를 바탕으로 TOFs를 계산하기 위한 메탄올 수증기 개질반응 실험을 473 K에서 수행하였다. 앞선 실험방법과 동일한 조건에서 촉매 양을 0.10 g 사용하여 진행하였다. 그 결과 MDC-7 촉매가 12.42%로 가장 높은 메탄올 전환율을 보였으며, MDC-3와 ICI-

M45가 각각 10.87%와 9.75%의 메탄올 전환율을 보였다. 이는 앞서와 마찬가지로 메탄올 전환율이 Cu 표면적과 비례하는 것을 확인할 수 있다. 이를 바탕으로 각 촉매에 대한 TOFs를 계산하면 ICI-M45, MDC-3 그리고 MDC-7이 각각 0.0312, 0.0229, 그리고 0.0197 s⁻¹의 값을 보임을 알 수 있다. Wang 등[26]은 Cu 분산도가 가장 큰 Cu/Zn/Al 촉매가 메탄올 수증기 개질반응에서 높은 메탄올 전환율을 보이나, 동시에 낮은 TOFs 값을 보임을 보고하였다.

메탄올 수증기 개질반응이 메탄올 분해 반응과 수성가스전환반응의 일련의 연속 반응으로 진행된다면 메탄올 합성 반응용 촉매인 ICI-M45와 수성가스전환반응용 촉매인 MDC-7을 적절히 조합하면 각 촉매를 단독으로 사용한 경우보다 높은 반응성의 확보가 가능할 것으로 예상할 수 있다. 따라서 ICI-M45와 MDC-7을 조합한 촉매를 이용한 실험결과와 각각의 상용 촉매 단독의 반응 실험결과를 정상 상태에서 구하여 Fig. 5와 6에 나타내었다. 충전 방법은 먼저 각각의 촉매를 0.25 g씩 측정 한 다음, 두 촉매를 불균일하게 혼합하여 반응물과 접촉시키는 경우 (ICI-M45+MDC-7), MDC-7 촉매를 반응물과

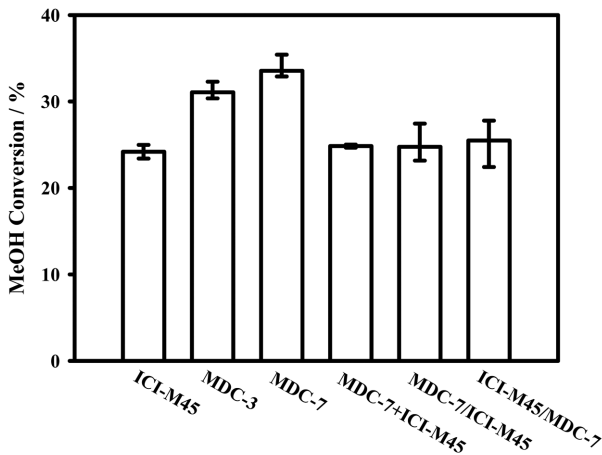


Fig. 5. The steady-state methanol conversion for the steam reforming of methanol over different catalysts at 473 K. The feed composition: 50 mol% H₂O, 33 mol% CH₃OH and 2 mol% N₂ in He. The gaseous feed flow rate=30 mL(STP)/min. The weight of the catalyst=0.50 g.

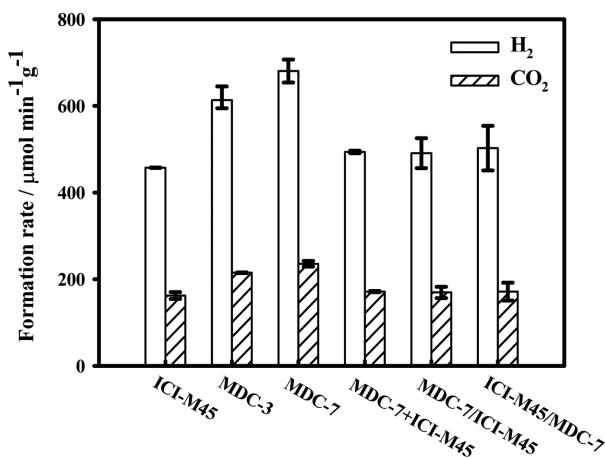


Fig. 6. The steady-state formation rates of hydrogen and carbon dioxide for the steam reforming of methanol over different catalysts at 473 K. The feed composition: 50 mol% H₂O, 33 mol% CH₃OH and 2 mol% N₂ in He. The gaseous feed flow rate=30 mL(STP)/min. The weight of the catalyst=0.50 g.

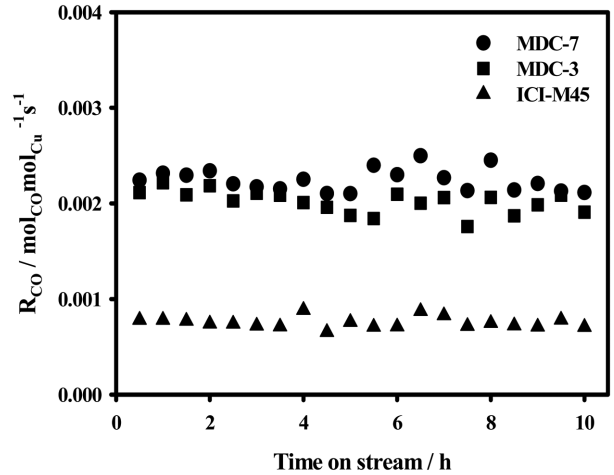


Fig. 7. The reaction rate of CO, R_{CO}(μmol_{CO}·g_{cat}⁻¹·s⁻¹) during the water-gas shift reaction over the commercial catalysts at 473 K. Feed composition: 6.7 mol% CO, 6.7 mol% CO₂ and 33.2 mol% H₂O in H₂. The feed flow rate=100 mL(STP)/min. The weight of the catalyst=0.10 g.

먼저 접촉시킨 다음 ICI-M45 촉매를 접촉시키는 경우 (MDC-7/ICI-M45), 그리고 ICI-M45 촉매에 반응물이 반응한 다음 MDC-7 촉매와 반응하도록 하는 경우 (ICI-M45/MDC-7)로 나누어서 반응성을 확인하였다. 그 결과, 상기 세 방법을 이용한 메탄올 전환율 모두 ICI-M45를 단독으로 사용하였을 경우의 반응성과 유사한 값을 보여주었다.

3-3. 수성가스전환반응

수성가스전환반응은 메탄올 수증기 개질반응에 포함된 주요 반응이면서 일반적으로 고순도 수소제조시에 개질반응기 하단에 위치하여 일산화탄소의 농도를 낮추면서 수소 농도를 높이는 역할을 하는 반응이다. 본 실험에서는 세가지 상용촉매를 대상으로 수성가스전환반응을 동일한 조건에서 수행하였고 그 결과를 Fig. 7에 제시하였다. 정상상태의 반응성을 비교해 본 결과 MDC-7, MDC-3 그리고 ICI-M45가 각각 13.86, 13.20 그리고 5.91%의 CO 전환율을 나타내었다. 즉 Cu의 분산도가 감소할수록 수성가스전환반응에 대한 촉매활성이 감소하는 것으로 나타났다. Cu의 분산도로부터 수성가스전환반응의 TOFs를 계산해보면 MDC-7, MDC-3, 그리고 ICI-M45가 각각 0.055 s⁻¹, 0.068 s⁻¹, 그리고 0.050 s⁻¹ 값을 보였다. 이러한 결과는 Cu 분산도가 증가함에 따라서 수성가스전환반응에서 CO의 전환율은 증가하지만 TOFs와는 연관이 높지 않음을 알 수 있다. Kam 등[27]은 37 wt.% Cu가 담지된 Cu/ZnO/La 촉매에서 수성가스전환반응을 수행하였는데 Cu 분산도와 TOFs간에 큰 상관관계가 없음을 보고하였다. Shishido 등[28]은 Cu 함량에 상관없이 TOFs가 일정한 범위안에 수렴하는 것을 보고하였다.

이상의 결과를 통해서 볼 때 MDC-7이 수성가스전환반응과 메탄올 수증기 개질반응 모두에 가장 높은 활성을 가지고 있는 것으로 나타났다. 이러한 반응성의 차이를 세가지 상용촉매의 분석 데이터와 비교해 보면 Cu/Zn 몰비와 Cu의 분산도가 주요함을 알 수 있으며 동일한 Cu/Zn 몰비를 가지는 경우에는 표면에 노출된 금속 구리의 표면적에 비례하여 메탄올 수증기 개질반응과 수성가스전환반응의 반응성이 증가함을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 메탄올 합성촉매인 ICI-M45와 수성가스전환반응용 촉매인 MDC-3와 MDC-7을 이용하여 메탄올 수증기 개질반응과 수성가스전환반응을 수행하였다. MDC-3와 MDC-7은 비슷한 화학적 조성을 갖고 있는 것으로 나타났으며 ICI-M45와 비교하여 Cu와 Al의 함량이 낮은 것으로 확인되었다. Cu의 금속 표면적은 MDC-7, MDC-3 그리고 ICI-M45의 순으로 감소하는 것으로 나타났다. 이중 MDC-7이 메탄올 수증기 개질반응과 수성가스전환반응 모두에 가장 높은 반응성을 나타내었다. ICI-M45와 MDC-7을 이용하여 촉매의 충전방법에 따른 메탄올 수증기 개질반응에 대한 반응성의 차이를 살펴보았으나 MDC-7 단독으로 사용한 경우보다 낮은 반응성을 갖는 것으로 확인되었다. 이러한 결과는 Cu/Zn의 몰비, Cu의 표면적 및 분산도가 두 반응에 주요한 인자임을 보여준다.

감 사

본 연구는 방위사업청 및 국방과학연구소 지원으로 수행되는 차세대군용전원특화연구센터 사업의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. Matsumura, Y. and Ishibe, H., "High Temperature Steam Reforming of Methanol over Cu/ZnO/ZrO₂ Catalysts," *Appl. Catal. B: Environ.*, **91**, 524-532(2009).
2. Sá, S., Silva, H., Brandão, L., Sousa, J. M. and Mendes, A., "The Catalysts for Methanol Steam Reforming," *Appl. Catal. B: Environ.*, *In Press*.
3. Meshkini, F., Taghizadeh, M. and Bahmani, M., "Investigating the Effect of Metal Oxide Additives on the Properties of Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalysts in Methanol Synthesis from Syngas Using Factorial Experimental Design," *Fuel*, **89**, 170-175(2010).
4. Peppley, B. A., Amphlett, J. C., Kearns, L. M. and Mann, R. F., "Methanol-steam Reforming on Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalysts. Part 2. A Comprehensive Kinetic Model," *Appl. Catal. A: Gen.*, **179**, 31-49(1999).
5. Saito, M. and Murata, K., "Development of High Performance Cu/ZnO-Based Catalysts for Methanol Synthesis and the Water-gas Shift Reaction," *Catal. Surv. Asia*, **8**(4), 285-294(2004).
6. Lee, J. W., Jeon, H. J. and Hong, S. C., "Hydrogen Production by Methanol Steam Reforming over Micro-channel Reactor," *Clean Technol.*, **15**(2), 130-136(2009).
7. Figueiredo, R. T., Andrade, H. M. C. and Fierro, J. L. G., "Influence of the Preparation Methods and Redox Properties of Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalysts for the Water Gas Shift Reaction," *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **318**, 15-20(2010).
8. Kurr, P., Kasatkin, I., Girgsdies, F., Trunschke, A., Schlogl, R. and Ressler, T., "Microstructural Characterization of Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalysts for Methanol Steam Reforming-A Comparative Study," *Appl. Catal. A: Gen.*, **348**, 153-164(2008).
9. Henprasertae, S., Limthongkul, P. and Toochinda, P., "The Role of Urea in Cu-Zn-Al Catalysts for Methanol Steam Reforming," *Monatsh Chem.*, **141**, 269-277(2010).
10. Chen, W. H. and Lin, B. J., "Effect of Microwave Double Absorption on Hydrogen Generation from Methanol Steam Reforming," *Int. J. Hydrog. Energy*, **35**, 1987-1997(2010).
11. Nishida, K., Atake, I., Li, D., Shishido, T., Oumi, Y., Sano, T. and Takehira, K., "Effects of Noble Metal-doping on Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalysts for Water-gas Shift Reaction Catalyst Preparation by Adopting "memory effect" of Hydrotalcite," *Appl. Catal. A: Gen.*, **337**, 48-57(2008).
12. Evans, J. W., Wainwright, M. S., Bridgewater, A. J. and Young, D. J., "On the Determination of Copper Surface Area by Reaction with Nitrous Oxide," *Appl. Catal.*, **7**, 75-83(1983).
13. Jones, S. D., Neal, L. M. and Hagelin-Weaver, H. E., "Steam Reforming of Methanol Using Cu-ZnO Catalysts Supported on Nanoparticle Alumina," *Appl. Catal. B: Environ.*, **84**, 631-642(2008).
14. Lindström, B., Pettersson, L. J. and Govind Menon, P., "Activity and Characterization of Cu/Zn, Cu/Cr and Cu/Zr on γ -alumina for Methanol Reforming for Fuel Cell Vehicles," *Appl. Catal. A: Gen.*, **234**, 111-125(2002).
15. Shen, J. P. and Song, C., "Influence of Preparation Method on Performance of Cu/Zn-based Catalysts for Low-temperature Steam Reforming and Oxidative Steam Reforming of Methanol for H₂ Production for Fuel Cells," *Catal. Today*, **77**, 89-98(2002).
16. Breen, J. P. and Ross, J. R. H., "Methanol Reforming for Fuel-cell Application: Development of Zirconia-containing Cu-Zn-Al Catalysts," *Catal. Today*, **51**, 521-533(1999).
17. Zhang, X. R., Wang, I. C., Yao, C. A., Cao, Y., Dai, W. L., He, H. Y. and Fan, K. N., "A Highly Efficient Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalyst Via Gel-coprecipitation of Oxalate Precursors for Low Temperature Steam Reforming of Methanol," *Catal. Lett.*, **102**, 183-190(2005).
18. Agarwal, V., Patel, S. and Pant, K. K., "H₂ Production by Steam Reforming of Methanol over Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalysts: Transient Deactivation Kinetics Modeling," *Appl. Catal. A: Gen.*, **279**, 155-164(2005).
19. Alejo, L., Lago, R., Pena, M. A. and Fierro, J. L. G., "Partial Oxidation of Methanol to Produce Hydrogen over Cu-Zn Based Catalysts," *Appl. Catal. A: Gen.*, **162**, 281-297(1997).
20. Huang, G., Liaw, B. J., Jhang, C. J. and Chen, Y. Z., "Steam Reforming of Methanol over CuO/ZnO/CeO₂/ZrO₂/Al₂O₃ Catalysts," *Appl. Catal. A: Gen.*, **358**, 7-12(2009).
21. Huang, T. J. and Wang, S. W., "Hydrogen Production Via Partial Oxidation of Methanol Over Copper-zinc Catalysts," *Appl. Catal.*, **24**, 287-297(1986).
22. Wang, Z., Wang, W. and Lu, G., "Studies on the Active Species and on Dispersion of Cu in Cu-SiO₂ and Cu-Zn-SiO₂ for Hydrogen Production Via Methanol Partial Oxidation," *Int. J. Hydrog. Energy*, **28**, 151-158(2003).
23. Seong, K. H., "A Study on Methanol Synthesis Through CO₂ Hydrogenation over Cu-based Catalysts," Master Dissertation, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Daejeon(1996).
24. Kudo, S., Maki, T., Miura, K. and Mae, K., "High Porous Carbon with Cu/ZnO Nanoparticles Made by the Pyrolysis of Carbon Material as a Catalyst for Steam Reforming of Methanol and Dimethyl Ether," *Carbon*, **48**, 1186-1195(2010).
25. Takeguchi, T., Kani, Y., Inoue, M. and Eguchi, K., "Steam Reforming of Methanol on Copper Catalysts Supported on Large-surface-area ZnAl₂O₃," *Catal. Lett.*, **83**, 49-53(2002).
26. Wang, L. C., Liu, Y. M., Chen, M., Cao, Y., He, H. Y., Wu, G. S.,

- Dai, W. L. and Fan, K. N., "Production of Hydrogen by Steam Reforming of Methanol over Cu/ZnO Catalysts Prepared Via a Practical Soft Reactive Grinding Route Based on Dry Oxalate-precursor Synthesis," *J. Catal.*, **246**, 193-204(2007).
27. Kam, R., Selomulya, C., Amal, R. and Scott, J., "The Influence of La-doping on the Activity and Stability of Cu/ZnO Catalyst for the Low-temperature Water-gas Shift Reaction," *J. Catal.*, **273**, 73-81(2010).
28. Shishido, T., Yamamoto, M., Li, D., Tian, Y., Morioka, H., Honda, M., Sano, T. and Takehira, K., "Water-gas Shift Reaction over Cu/ZnO and Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalysts Prepared by Homogeneous Precipitation," *Appl. Catal. A: Gen.*, **303**, 62-71(2006).