

## 메탄올 수증기 개질반응에서 구리가 함침된 하이드로탈사이트 촉매를 이용한 키네틱 연구

이재혁 · 장승수\* · †안호근\*\*

순천대학교 신소재 고분자 화학공학부 화학공학전공 박사수료,

\*순천대학교 고분자 화학 화학공학과 석사, \*\*순천대학교 신소재 고분자 화학공학부 교수  
(2022년 7월 26일 접수, 2022년 9월 29일 수정, 2022년 9월 30일 채택)

### Kinetic Study of Copper Hydrotalcite Catalyst in Methanol Steam Reforming

Jae-hyeok Lee\* · Seung Soo Jang\* · †Ho-Geun Ahn

*Dept. of New Materials, Polymer, and Chemical Engineering, Chemical engineering major  
Suncheon National University, Suncheon Korea*

*\*Dept. of Polymer · Chemical · Chemical Engineering, Suncheon National University, Suncheon Korea*

*(Received July 26, 2022; Revised September 29, 2022; Accepted September 30, 2022)*

#### 요약

메탄올 수증기 개질 반응을 이용하여 수소를 제조하는 촉매의 반응 속도에 대해서 연구하였다. 다공성 및 열적 안정성이 우수하고, 높은 비표면적, 약한 루이스 산점과 염기성을 가지고 있는 하이드로탈사이트를 지지체로 하여 메탄올 합성 시 자주 사용되는 구리를 주 활성금속으로 함침시켜서 제조하였으며, 제조된 촉매의 고유한 활성화 에너지 및 전 지수 인자에 대해서 파악하였다. 본 연구에서는 20wt%의 구리가 함침된 하이드로탈사이트 촉매에서 활성화 에너지는 97.4 kJ/mol, 전 지수 인자는  $5.904 \times 10^{10}$ 으로 계산되었으며, 계산된 값을 이용하여 공정모사를 수행한 결과는 실험결과와 유사함을 보여주었다.

**Abstract** - The reaction rate of a catalyst for producing hydrogen using the methanol steam reforming reaction was studied. It was prepared by impregnating copper, which is often used in methanol synthesis, as the main active metal, using hydrotalcite, which has excellent porosity and thermal stability, high specific surface area, weak Lewis acid point, and basicity, as a support. Activation energy and Pre-exponential factors were identified. In this study, the activation energy of the hydrotalcite catalyst impregnated with 20 wt% copper was calculated to be 97.4 kJ/mol and the Pre-exponential was  $5.904 \times 10^{10}$ . Process simulation was performed using the calculated values and showed a similar tendency to the experimental results.

**Key words** : methanol, steam reforming, hydrogen, copper, hydrotalcite, kinetic

#### 1. 서 론

수소에너지는 청정에너지로서 향후 에너지와 관련된 이슈를 해결하는 대체에너지원으로서 많은 각

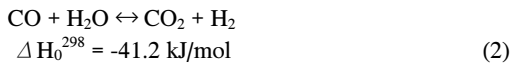
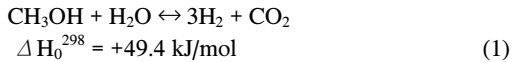
광을 받고 있다. 또한 현재 전 세계적으로 화석연료의 고갈에 따른 대체에너지의 개발이 매우 중요하며 환경오염 및 지구온난화 방지를 위한 환경 친화적 에너지로서 수소는 매우 적합하다고 생각된다. 수소에너지는 높은 에너지 효율성과 청정성을 모두 갖춘 에너지로써 21세기에 예상 가능한 에너지자원 고갈과 환경오염과 관련된 문제를 동시에 해결할 수 있다. 또한

†Corresponding author:hgahn@suncheon.ac.kr  
Copyright © 2022 by The Korean Institute of Gas

메탄올은 석탄이나 천연가스의 개질반응을 통하여 수소와 일산화탄소인 합성가스로부터 대규모로 제조할 수 있으며, 메탄올의 경우 화학공학 전반적인 산업에 대규모로 사용되고 있기 때문에 수송이 쉽고, 미래에는 석유를 대신하는 에너지원으로 사용될 가능성이 높다[1- 3].

수증기와 메탄올을 촉매와 반응시켜 비교적 낮은 온도(200~350 °C)범위에서 합성가스인 수소와 일산화탄소의 제조가 가능하다. 메탄올에는 C-C연결이 없어서 낮은 화학적 결합에너지와 가지고 있기 때문에 메탄올 수증기 개질반응이 전기나 수소생산을 위한 연료전지 부분에 많은 각광을 받고 있다 [4].

메탄올을 이용하여 수소를 제조하는 방법은 아래와 같은 메탄올 수증기 개질 반응식(1), 수성가스 전환 반응식(2) 그리고 메탄올 분해반응식(3)의 반응이 발생한다.



메탄올 수증기 개질반응을 통하여 수소를 생산하는 상용 공정의 설계를 위해 촉매 고유의 활성화 에너지 및 전 지수인자 등을 구하는 것이 필수적이며, 또한 더 상세하게는 메탄올 수증기 반응 모델링을 통하여 촉매와 반응기의 최적설계가 필요하다. 열 및 물질전달 현상의 방정식으로 구성되는 메탄올 수증기 개질 반응 모델에서는 촉매 고유의 반응속도 모델(intrinsic kinetic model)을 통하여 kinetic parameter를 구하는 것이 가장 기본적이며 필수적 단계이다[5].

메탄올 수증기 개질 반응을 이용하여 수소를 제조함에 있어서 하이드로탈사이트를 지지체로 하고 구리를 활성금속으로 사용하였으며, 메탄올 수증기 개질반응의 활성화에너지 및 반응속도 상수 도출을 위하여 실험을 수행하였다. 실험에는 퀴츠 고정층 반응기를 사용하였으며, 메탄올 수증기 개질반응의 온도를 고려하여 200 ~ 400 °C의 온도 범위에서 반응을 수행하였다. 반응속도식 모델은 Power-law 모델을 사용하였으며, 이를 토대로 반응속도상수 및 활성화에너지를 도출하였다.

## II. 실험방법

### 2.1. 촉매제조

본 연구에서는 Sasol社에서 제공한 PURAL MG 70(Hydrotalcite)를 지지체로 사용하였고, Cu를 활성금속으로하여 촉매를 제조하였다. 촉매 제조방법은 함침법으로 제조되었으며, 활성금속의 함량은 20wt%로 설정하였다. 지지체는 함침전에 수분제거를 위하여 약 120 °C에서 전처리 하였으며, 제조 시 사용된 시약은 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O(JUNSEI)을 사용하였다. 정량된 전구체를 일정량의 종류수에 녹인 용액을 지지체에 함침과 건조를 반복하여 수행하여 촉매를 제조하였다. 용액을 다 지지체에 완전히 함침시킨 후 일정시간 건조 후에 소성로에서 500 °C에서 5시간동안 소성하였다.

### 2.2. 촉매 특성분석

질소 물리흡착을 사용하여 지지체와 제조된 촉매의 기공의 크기의 측정하였다. 질소 등온선은 BET Surface Area 측정기인 ASAP-2010 (Micromeritics, USA)를 사용하였다.

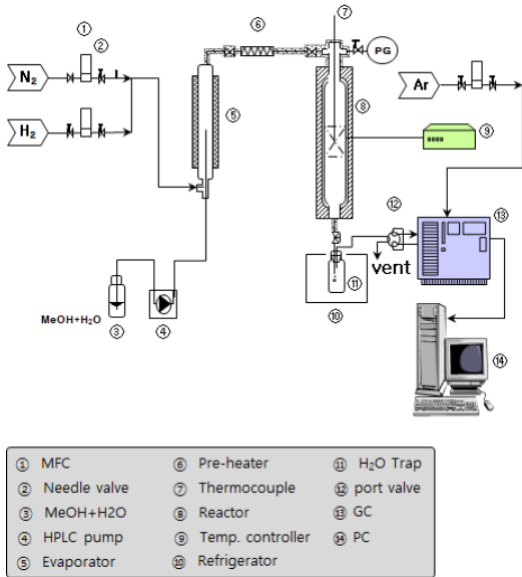
지지체 및 제조된 촉매는 입자상 및 입도의 크기 측정을 위하여 다음과 같이 X선 회절 분석기를 통하여 분석되었다. 분석은 Cu-K α (λ = 1.5404 Å) 회절기를 사용하여 40 kV의 전압과 30 mA의 전류조건에서 측정하였다. X선 회절 분석을 통하여 측정된 값으로 촉매의 평균 입자크기를 Debye-Scherrer식을 통하여 계산하였다.

### 2.3. 촉매활성 테스트

촉매의 반응성테스트를 위하여 아래의 Fig. 1과 같이 반응시스템을 구성하였다. 반응조건은 다음과 같은 조건에서 수행하였다. 반응온도 200~400 °C, 반응압력 상압에서 반응을 수행하였으며, 메탄올과 물은 1:1의 몰비의 용액으로 제조하여 증발시켜 반응시켰다. 또한 반응기 하단에서 미반응물을 응축시키기 위하여 응축기를 이용하여 포집하였다. 그리고 생성물 측정을 위하여 TCD가 장착되어 있는 GC분석기기(Shimadzu)를 사용하여 생성물을 분석하였다. 생성물 분석을 위하여 GC 컬럼은 Carboxen(Supelco)을 사용하였다.

### 2.4. 공정모사

메탄올 수증기 개질반응의 온도, 압력에 따른 평형 전환율을 확인하기 위하여 공정모사 프로그램(Aspen Hysys)을 사용하였다. 개질기 모델은 Gibbs 반응기를 사용하여 메탄올과 물의 몰비에 따라서, 반응온도 및



**Fig. 1.** Schematic diagram of fixed bed methanol steam reforming reaction system.

반응압력에 따라 변환되는 메탄올 전환율을 확인하였다.

또한 본 연구의 실험결과를 토대로 키네틱 데이터를 도출하였으며, 도출된 데이터를 사용하여 공정모사를 수행하였다. 이렇게 얻어진 공정모사의 결과를 실험데이터와 비교하였다.

### III. 결과 및 고찰

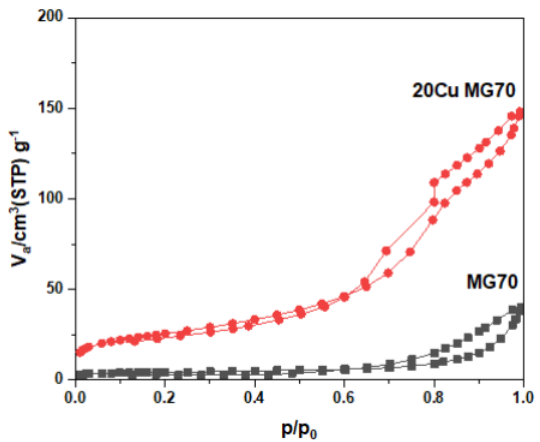
#### 3.1. 지지체 및 촉매의 물리적 특성

지지체 및 제조된 촉매의 질소물리흡착을 통해 측정된 촉매의 비표면적 및 전체 기공의 부피 그리고 평균 기공의 크기를 측정하였다. 아래 **Table 1** 는 촉매를 만드는데 사용된 지지체 및 제조된 촉매의 비표면적, 기공의 부피 및 크기를 측정된 결과를 나타낸 표이다. 하이드로탈사이트(MG 70)에 금속을 함침하였을 경우 촉매에서 비표면적이 및 기공의 부피가 감소하는 것을 확인하였다. 이는 금속의 함침으로 인하여, 기공의 막힘 현상이 발생하여 촉매의 비표면적이 감소하고 지지체의 기공 부피 또한 감소하는 현상이 생긴 것이다.

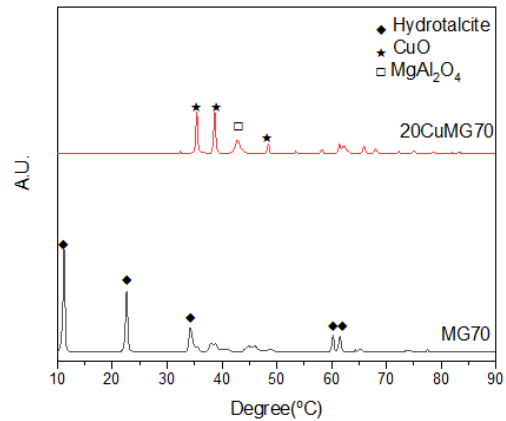
또한 질소 흡탈착 곡선 그래프를 아래 Fig. 2에 도시하였다. 질소 흡탈착 곡선은 IUPAC에 따라서 type IV 히스테리시스를 보여주었다. 이는 지지체 및 제조된 촉매들의 표면이 균일한 모형을 하고 있음을 의미한

**Table 1.** Physical properties of prepared catalysts

Catalysts	N <sub>2</sub> Physisorption			XRD
	BET S.A (m <sup>2</sup> /g)	Total P.V. (cm <sup>3</sup> /g)	Ave. P.D (nm)	Particle Size (nm)
MG70	135	0.25	11.9	-
20Cu MG70	83	0.21	9.5	11.8



**Fig. 2.** Graphs of N<sub>2</sub> adsorption and desorption isotherm of prepared catalyst.



**Fig. 3.** Graphs of XRD patterns of prepared catalyst.

다. 구리가 함침된 촉매의 경우 H3 Type의 hysteresis를 보여주고 있는데 이는 기공의 모양이 slit 형태를 가

지는 것을 알 수 있다[6].

아래의 Fig. 3에는 각각의 지지체 및 촉매의 XRD 곡선을 도시하였다. 그리고 XRD 곡선을 토대로 Debye-Scherrer식을 통하여 각각의 촉매의 활성금속 입자 크기를 측정하여 Table 1에 나타내었다.

### 3.2. 메탄올 수증기 개질반응에서 반응온도, 물비 및 압력에 따른 전환율 영향

공정모사 프로그램(Aspen Plus)을 사용하여 메탄올 수증기 개질반응의 온도 압력에 따른 평형 전환율을 확인하였다. 개질기 모델은 Gibbs 반응기를 사용하였으며, 반응압력을 상압으로 고정했을 때, 메탄올과 물의 몰비 및 반응온도에 따라서 전환율이 어떻게 변하는지, 또한 메탄올과 물의 몰비를 1로 고정하였을 때 반응압력 및 반응온도에 따른 평형 전환율을 확인하였다. 아래에 Fig. 4 와 Fig. 5 는 각각 반응온도별 몰비 및 반응압력 변화에 따른 평형 전환율을 나타낸 그림이다.

반응온도별 몰비 변화에 따른 평형 전환율은 물의 비율이 높을수록 높은 전환율을 보여주고 있다. 이는 물의 비율이 높아질수록, 농도의 변화를 감소시키는 방향(정반응)으로 메탄올 수증기 개질 반응 및 WGS 반응을 촉진시키기 때문인 것으로 추정된다[7].

메탄올 수증기 개질반응 반응식(1), 그리고 메탄올 분해반응 반응식(3)에서 보다시피 두 반응은 흡열반응이다. 흡열 가역 반응에서는 반응속도와 평형 상수가 온도가 증가함에 따라 커지므로 허용되는 최대 온도가 최적의 온도이다. 이에 따라서 Fig. 4 와 Fig. 5 에서 모두 반응 온도가 증가할수록 전환율이 증가하는 추세를 보인다. 하지만 반응식(2)의 경우 발열반응으로 가역 반응에서는 온도가 증가함에 따라 정반응 속도가 증가하나 평형 상수가 감소하므로 온도의 증가는 정반응과 역반응의 효과를 동시에 준다.

그리고 반응온도별 반응압력 변화에서는 반응 압력이 높을수록 낮은 전환율을 보여주고 있는데 이는 열역학적인 영향으로 기인한 것이다[8].

또한 르샤틀리에 원리에 따라서 압력을 높이면 반응기체의 양론계수 합이 적은 쪽으로 반응이 일어나게 되며, 압력을 낮추는 경우에는 반응기체 양론계수 합이 큰 쪽으로 반응이 일어나게 되는데, 메탄올 수증기 개질반응 반응식(1), 그리고 메탄올 분해반응 반응식(3)에서의 경우 생성물의 양론계수의 합이 크기 때문에 반응압력을 높이면 반응기체의 양론계수의 합이 적은 반응물 쪽(역반응)으로 평형이 이루어지게 된다. 이는 Fig. 5 에서와 같이 반응온도 200 °C 에서 반응압력이 1에서 20 bar 로 상승할 경우 역반응으로 평형 상태에 도달하려고 하기 때문에 메탄올 전환율이

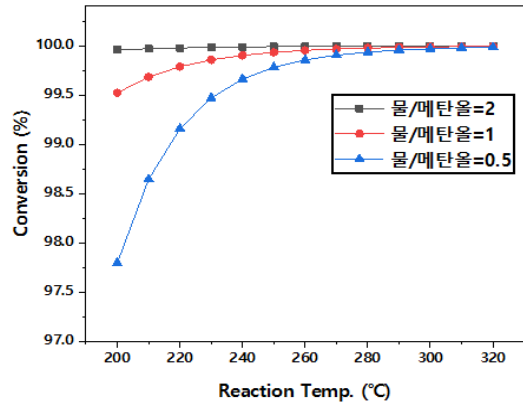


Fig. 4. Simulation result(equilibrium conversion) with changing the reaction temperature and steam carbon ratio.

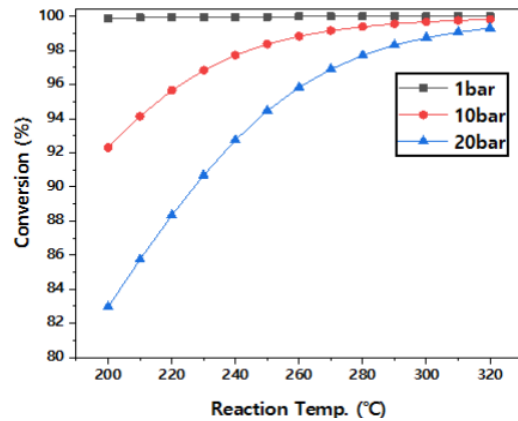


Fig. 5. Simulation result(equilibrium conversion) with changing the reaction temperature and reaction pressure.

100%에서 83%로 감소하는 현상과 일치함을 보여주고 있다.

### 3.3. 메탄올 수증기 개질반응의 반응속도상수 도출 및 공정모사

하이드로탈사이트 구리 산화물 담지 촉매의 겔보기 활성화 에너지 및 전 지수 인자를 구하기 위하여 20Cu MG70 촉매를 사용하여 반응온도별로 수행한 실험데이터를 사용하였다. 정확한 반응속도 상수 도출을 위하여 반응온도가 200 ~ 300 °C 온도 범위의 데이터를 사용하였고, 반응물인 메탄올과 수증기 몰비는

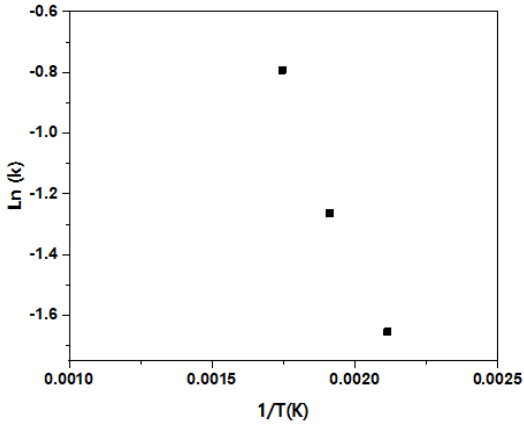


Fig. 6. Arrhenius plot of 20Cu MG70 catalyst for methanol steam reforming.

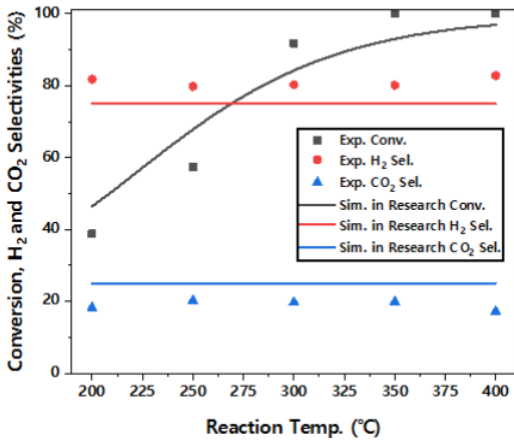


Fig. 7. Comparison graph of the methanol steam reforming experiment and the simulation using the calculated kinetic data in this research.

1:1로 일정하게 유지하여 메탄올 수증기 개질 반응을 수행하였다. 메탄올 수증기 개질반응을 통하여 실험 결과 분석을 통해 반응속도 상수를 도출할 수 있다. Fig. 6은 반응속도 상수 도출을 위하여 아레니우스 선도(Arrhenius plot)를 그린 그림이다. X축은 켈빈 온도(K)의 역수이며, Y축은 반응속도에 자연로그를 씌운 값이다. 이를 통하여 겔보기 활성화 에너지 및 전 지수 인자를 구할 수 있는데, 식(4)에 양변에 자연로그를 취하면 아래의 식(5)과 같이 나타낼 수 있다.

$$k = A \times \exp(-Ea/RT) \quad (4)$$

$$\ln(k) = -(Ea/R)(1/T) + \ln(A) \quad (5)$$

위의 식(5)과 Fig. 6을 이용하여 기울기로부터 겔보기 활성화 에너지, 절편을 통하여 전 지수 인자를 구할 수 있다. 겔보기 활성화 에너지의 경우 97.4 kJ/mol, 전 지수 인자의 경우  $5.904 \times 10^{10}$ 으로 계산되었다. Johan의 논문에 따르면 175 ~ 220 °C 반응온도에서 CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 100.9 kJ/mol 겔보기 활성화 에너지를 갖는다고 보고하고 있으며, 또한 Geissler의 논문에서는 175 ~ 220 °C 반응온도에서 83.9 kJ/mol, Jiang과 Santacesaria의 연구결과에 따르면 각각 170 ~ 260 °C, 160 ~ 200 °C의 반응온도에서 각각 105.1 kJ/mol, 77 kJ/mol로 겔보기 활성화 에너지가 추정되었다[9-13]. 다른 연구 결과를 본 실험과 비교하였을 때, 메탄올 수증기 개질반응의 겔보기 활성화 에너지가 비슷함을 확인하였다.

또한 위의 식(5)으로부터 구한 겔보기 활성화 에너지와 전 지수 인자를 이용하여 Aspen Hysys를 통해 반응온도를 200 ~ 400 °C로 변경하면서 반응압력 1 bar, 메탄올과 수증기 몰비를 1:1로 하여 공정모사를 수행하였다. 공정모사에 반응식은 메탄올 수증기 개질 반응인 반응식(1)만을 공정모사에 입력하였다. 그 이유는 본 논문에서는 H<sub>2</sub>와 CO<sub>2</sub>만 분석이 되었기 때문에 다른 반응은 일어나지 않았다고 가정하였다. Fig. 7은 본 논문에서 구한 겔보기 활성화 에너지와 전 지수 인자를 입력하여 얻은 결과 및 실험을 통한 수증기 개질 반응의 온도별 메탄올 전환율 및 H<sub>2</sub>와 CO<sub>2</sub>의 선택도를 나타낸 그림이다. 메탄올 수증기 개질 반응 실험 결과와 공정모사의 결과(메탄올 전환율 및 H<sub>2</sub>와 CO<sub>2</sub>의 선택도)가 비슷함을 확인할 수 있었다.

## VI. 결론

Sasol Co.의 지지체를 이용하여 각각의 촉매는 합침법을 통하여 성공적으로 제조되었다. 지지체에 금속을 담지하였을 경우 비표면적이 감소하는 현상이 나타났다.

그리고 메탄올 수증기 개질 반응을 온도별로 실험하여 20Cu MG70의 촉매가 가지는 고유한 겔보기 활성화 에너지와 전 지수 인자를 계산하였다. 계산 결과 겔보기 활성화 에너지는 97.4 kJ/mol, 전 지수 인자는  $5.904 \times 10^{10}$ 으로 계산 되었으며, 다른 문헌에서 나타난 값과 비슷한 결과를 나타냈다. 공정모사 결과가 실험결과와 유사함을 보여주었다. 본 연구결과를 토대로 향후 메탄올 수증기 개질 반응기 설계에 기초자료로 적용 및 활용이 가능할 것으로 예상된다.

## 감사의 글

본 과제(결과물)는 2022년도 교육부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 지자체-대학 협력기반 지역혁신 사업의 결과입니다.(2021RIS-002)

## REFERENCES

- [1] International Energy Agency (IEA), "Renewables 2020 Analysis and forecast to 2025"(2020)
- [2] Balat, M., "Potential Importance of Hydrogen as a Future Solution to Environmental And Transportation Problems," *Int. J. Hydrogen Energy*, 33(15), 4013-4029, (2008)
- [3] Demirbas, A., and Dincer, K., "Sustainable Greed Diesel: A Futuristic View," *Energy Sources, Part A*, 30(13), 1233-1241, (2008)
- [4] Roman J., Santhanam, K. S. V., Miri, Massoud J., Bailey, Alla V., Takacs, Gerald A. *Introduction to hydrogen Technology*. John Wiley & Sons, (2008)
- [5] Meshkini, F., Taghizadeh, M. and Bahmani, M. "Investigating the Effect of Metal Oxide Additives on the Properties of Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts in Methanol Synthesis from Syngas Using Factorial Experimental Design," *Fuel*, 89, 170-175, (2010)
- [6] Peppley, B. A., Amphlett, J. C., Kearns, L. M. and Mann, R. F., "Methanol-steam Reforming on Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts. Part 2. A Comprehensive Kinetic Model," *Appl. Catal. A: Gen.*, 179, 31-49, (1999)
- [7] C. Wu, P.T. Williams, "Effect of process conditions on the steam reforming of ethanol with a nano-Ni/SiO<sub>2</sub> catalyst" *Environ. Technol.* 33, 631-638, (2012)
- [8] H.G. Park, S.Y. Han, K.W. Jun, Y. Woo, M.J. Park, S.K. Kim, "Bench-Scale Steam Reforming of Methane for Hydrogen Production" *Catalysts* 9, 615-629, (2019)
- [9] Peppley, B. A., Amphlett, J. C., Kearns, L. M. and Mann, R. F., "Methanol-steam Reforming on Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts. Part 2. A Comprehensive Kinetic Model," *Appl. Catal. A: Gen.*, 179, 31-49 (1999)
- [10] Johan A., Henrik B., Magali B., "Steam reforming of methanol over a CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: a kinetic analysis and strategies for suppression of CO formation" *J. Power Sources*, 106, 249-257, (2002)
- [11] Geissler K., Newson E., Vogel F., Truong T.B., Hottinger P., Wokaun A., "Autothermal methanolreforming for hydrogen production in fuel cell applications" *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3 289-293 (2001)
- [12] Jiang C.J., Trimm D.L., Wainwright M.S., Cant N.W., "Kinetic study of steam reforming of methanol over copper-based catalysts" *Appl. Catal. A*, 93 245-255 (1993)
- [13] Santacesaria E., Carra' S., "Kinetics of catalytic steam reforming of methanol in a cstr reactor" *Appl. Catal.*, 5 345-358 (1983)