

촉매연소 시스템 안정화 : 고온용 열교환기를 이용한 능동제어

유상필, 송광섭, 류인수
한국에너지기술연구원

Catalytic Combustion System Stability : Active Control with High Temperature Heat Exchanger

Sang-Phil Yu, Kwang-Sup Song, In-Soo Ryu
Korea Institute of Energy Research

ABSTRACT Catalytic combustion known as one of the traditional oxidation methods of VOC gas is restricted to its applicable fields because of its reaction characteristics. But recently innovative improvement of catalytic endurance makes its applicable range broader from MEMs to industrial power generation. Therefore, control technologies based on the catalytic combustion characteristics are researched and developed dynamically. Especially, the stable control of catalytic combustion is an essential factor in a view of maximizing its efficiency. In this research, the fuel equivalence ratio and the preheating temperature of mixture gas is controlled by catalytic combustion system enhanced in heat transfer with high temperature heat exchanger. As a result, the combustion characteristics of system was investigated, and both passive and active control type were compared and analyzed.

1. 서론

촉매연소란, 연료와 산화제의 혼합기체가 촉매표면에서 일으키는 연소반응을 말한다. 이러한 특성으로 인해 촉매연소는 일반 화염연소와는 다른 여러 특성을 갖는다. 촉매연소는 주어진 유량에 대해 충분한 촉매표면적이 주어진 경우, 완전연소가 가능하다. 또한, 일반화염이 존재할 수 없는 희박한 당량비 조건에서 200 ~ 500 °C 범위의 단열화염온도를 갖는 저온연소반응이 가능하다. 이와 같은 특성으로 인해 NOx와 같은 고온연소 생성물의 발생량이 극히 적다. 따라서, 촉매연소를 통해 고효율, 초청정 연소를 구현할 수 있다.

그러나, 촉매연소에서는 혼합가스의 온도가 반응개시온도 이상일 때 연소반응이 유지될 수 있다. 반응개시온도는 촉매와 가스의 종류에 따라 다르지만, 대략 150~350 °C의 온도범위를 갖는다. 그러므로, 촉매연소는 고온의 희박한 혼합기체가 발생하는 자동차 배가스 후처리나, 공정 배가스 후처리와 같은 분야에 매우 적합하다. 그러나 역설적으로 이는 촉매연소

장치의 적용범위가 화염연소의 그것에 비해 한정적이라는 의미이기도 하다. 또한, 촉매소재의 내구성 문제는 오랫동안 그 적용범위를 제한해왔다. [1]

하지만, 최근의 대기오염 규제강화와 촉매소재 향상에 따라 촉매연소의 적용이 확산되고 있다. 크게는 美 Catalytica 社에서 GE社과 함께 상용화한 발전용 가스터빈 촉매연소기부터, 작게는 MEMs (Microelectromechanical Devices) 와 수소 배터리 시스템 분야에서 활발한 연구가 진행 중이다. [2]

일련의 연구 중, 산업공정 폐가스 처리에 대하여 기존의 화염연소방식을 대체하는 접근이 이루어져 왔으며, 본 연구도 여기에 초점이 맞춰져 있다. 폐가스 처리 산화과정에서 화염연소방식은 일반적으로 760 ~ 980 °C의 온도범위를 갖는다. 또한 최고온도가 1800 °C에 이른다. 반면에 촉매연소방식에서는 약 200 ~ 500 °C 의 온도범위에서 열적 산화가 가능하며, 최고온도 역시 900 °C를 넘지 않는다.

본 연구에서는 촉매연소로부터 발생한 열을 고온용 열 교환기를 통해 폐가스로 전달하여 연속적인 촉매연소 반응이 가능한 시스템을 설계, 제작하였다. 기존의 열적 처리 방식에서는 화염연소가 주를 이루고, 촉매연소는 부가적으로 연소가스 후처리에 한정되었다. 그러나, 본 장치에서는 화염연소의 기능을 초기시동으로 제한하였고, 전적으로 촉매연소기를 통한 폐가스 열적 산화를 목적으로 하였다. 또한, 일단 정상상태로 들어선 이후에는, 예열과정에 추가적인 연료가 소모되지 않아 경제적인 측면에서 화염연소와의 비교우위를 추구하였다.

본 연구의 범위는 촉매연소를 이용한 폐가스 열적처리 장치의 실제 산업공정 적용에 나타난 여러 문제점들과 이를 해결하기 위한 설계, 운전, 제어 방법들을 제시, 실증해 하는데 있다.

2. 실험장치

본 시스템은 다음과 같은 개략도로 나타낼 수 있다. [Fig.1]

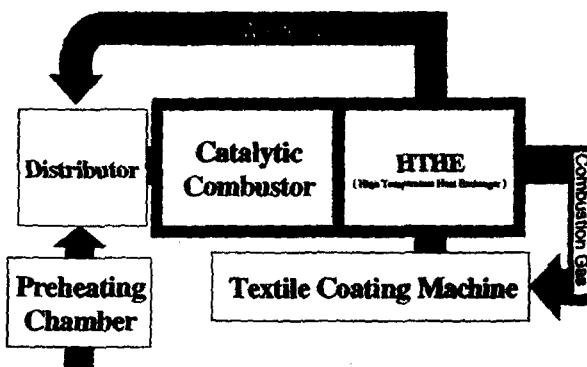


Fig.1 촉매연소시스템 개략

본 실험장치는 촉매연소기, 고온용 열교환기, 분배기, 그리고 예열기의 모듈들로 구성되어 있다. 예열기를 통해 가열된 공기와 분배기에 설치된 연료가스 노즐에서 분사된 LPG 가 촉

매표면에서 연소반응을 시작한다. 촉매표면 온도가 상승하면, 예열공기와 LPG가 차단되고, 공정에서 발생한 폐가스를 순환시켜서 촉매연소를 연속적으로 유지시킨다. 각 모듈들의 내용은 다음과 같다.

2.1 촉매 연소기

촉매연소기는 촉매가 담지되어 있는 촉매 지지체와 이를 장착시키는 보온틀로 구성된다.

촉매는 백금소재를 사용하였다. 공간속도 (s^{-1})를 10,000 으로 가정하고, Safety Factor를 2.0으로 설정하여 촉매지지체의 부피를 계산하였다. 위와 같은 조건에서는 15cm*15cm*10cm의 $inch^2$ 당 200 cell 의 세라믹 하니컴 64개를 사용하였다. 촉매 지지체는 단위부피당 표면적을 극대화하면서 촉매 담지가 수월해야 한다. 세라믹 하니컴은 압력강하와 Hot Spot의 제어, 그리고 유속균일 제어에 있어서 다른 것들에 비해 우수하다. 또한 촉매의 수명 종료시, 탈착이 간편한 점도 고려되었다.

보온틀은 촉매 지지체를 단열시켜서 일시적인 반응의 변화에도 연소과정을 유지시켜주는 역할을 한다. 따라서 열적 용량이 커야 하며 동시에 내구성과 경량성을 가져야 한다. 본 장치에서는 세라믹을 사용하여 촉매 지지체를 삽입할 수 있는 틀을 제작하였다.



Fig.2 촉매 지지체의 모습

2.2 고온용 열 교환기

고온용 열교환기는 촉매연소기에서 발생한 고온의 연소가스의 열을 폐가스로 전달시키는 역할을 하며, 핀 튜브 타입으로 제작되었다. 튜브쪽으로 폐가스가 지나가고, 셸 쪽으로 연소가스가 지나간다. 연소가스의 온도, 유속에 따라 핀 튜브의 개수와 길이가 결정되며, 연소가스의 온도가 높을수록, 유속이 클수록 유리하다. 또한 열팽창에 의한 스트레스를 고려 해주어야 하며, 내열성을 갖는 재질로 제작한다.

2.3 분배기

분배기의 설계에는 유속제어에 대한 고려가 필요하다. 유속의 정상적인 측면에서 표면연소를 극대화하기 위해서는 유속분포와 형태가 평평해야 바람직하다. 유속의 정량적인 측면에서 촉매부피에 대한 공간속도를 만족시키는 유속과 열교환기 내에서의 열전달을 유지시켜주는 유속사이의 범위를 가져야 한다.

분배기에는 내에는 연료가스(LPG) 노즐이 장착되어 있다. 연료가스 노즐의 역할은 두 가지이다. 첫째, 촉매연소 개시를 위한 방아쇠 역할이다. 초기 구동시 노즐로 분사된 LPG와

예열공기가 촉매연소 반응을 일으킨다. 이 때, 촉매층의 온도는 500 °C 이상 상승하게 되고, 발생한 열은 폐가스의 연소를 유지시킨다. 둘째, 촉매연소를 일정하게 유지시켜주는 안정기 역할이다. 산업현장에서 발생한 폐가스는 농도와 온도가 균일하지 않으며, 급격한 조건의 변화가 있다. 이 때, 촉매층에서의 온도값으로 연료가스 노즐을 피드백 제어하면 촉매연소를 안정화 시킬 수 있다.

또한, 분배기의 표면적을 최소화하여 열손실을 줄이는 것이 고려되어야 한다.

2.4 예열기

화염연소를 이용해 가열공기를 발생시켜 촉매표면을 연소개시 온도까지 간접 예열한다. 이 때의 가열공기 유량은 촉매표면 전체에 연소반응을 시작할 수 있는 최소한의 LPG유량에 따라 결정된다. 촉매층의 온도가 충분히 상승하면, 예열기는 차단되어 그 역할을 중단한다. 화염연소를 사용하는 예열기의 역할은 제한되어야 하는데, 내열성의 한계와 폭발의 위험성 때문이다. 특히, 폐가스의 농도 불균일은 화염접촉시 폭발을 일으킬 수 있기 때문에 예열기로부터 본체로의 역압이 걸리지 않도록 한다. 본 실험에서 예열기의 구동시간은 전체 운전시간의 10% 미만이며, 사용열량은 전체 연소열량의 4% 미만이다.

3. 실험방법

3.1 운전순서

상온 500 m³/hr 공기를 예열기를 통해 500 °C 이상으로 가열시킨다. 가열공기에 LPG가 혼합되어 촉매표면에서 촉매연소 반응이 시작된다. 촉매표면의 온도가 충분히 상승하면, (500 °C 이상) 예열기와 LPG 노즐이 닫히고, 가동중인 직물코팅기로부터 발생한 폐가스가 열교환기를 지나 촉매표면으로 주입된다. 폐가스는 열교환기를 지나며 촉매연소 개시온도 이상으로 예열되며, 촉매표면에 이르러 촉매연소 반응을 통해 고온의 연소가스를 발생시켜 열교환기를 가열시킨다. 열교환기를 통해 뒤이어 연속적으로 공급되는 폐가스로 열을 전달한 연소가스는 다시 직물코팅기의 열원으로 쓰여진다. 따라서 직물코팅기에서 발생한 폐가스를 촉매연소를 통해, 배기가스 청정과 폐에너지 재활용을 동시에 구현한다.

3.2 측정방법

장치 각 부위의 온도와 촉매표면 온도를 K-type 열전대를 이용하여 측정하였다. 연소가스는 배기구에서 수집되어 실시간으로 분석되었다. CO₂와 CO의 농도분석에는 NDIR (HORIBA, VIA 501)을 사용하였고, 미연탄소(Unburned Hydro-Carbon)의 분석은 FID 분석기 (HORIBA, FIA 510)을 사용해 측정하였다.

4. 실험결과

4.1 직물코팅기의 특성

직물코팅기는 VOC(Volatile Organic Compound)를 포함하는 산업공정 폐가스의 대표적인 발생원이다. 연속적으로 자동이송되는 코팅액이 발라진 직물을 열풍으로 건조시키는 비교적 단순한 공정이다. 이 때, 코팅액과 직물의 종류에 따라 다르지만, 최대 4000ppm 이상의 톨루엔(C7H8)을 주성분으로 하는 대유량의 폐가스가 발생한다. [Fig.3]은 본 실험에 적용된 폐가스 발생원의 위치와 시간에 따른 미연탄소의 농도를 나타낸 것이다. 코팅액이 코팅되기

시작하는 위치를 기준으로 직물이 Convey 되어 가는 거리에 따라 샘플링한 폐가스의 미연탄소 농도를 나타냈다. 이 때, 코팅액의 종류와 관계없이 기준점으로부터 3m 지점에서 미연탄소의 최대값이 관찰되어진다. 또한, 최대값이 나타나는 3m 지점에서 샘플링한 경우, 코팅 공정 시작시간을 기준으로 약 3분이 경과하면 폐가스내의 미연탄소의 농도변화가 정상상태로 들어섬을 알 수 있다.

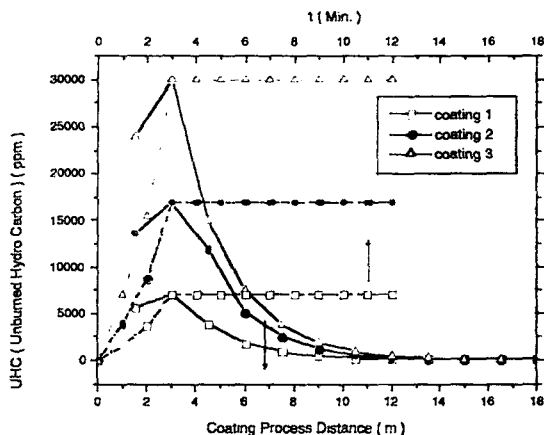


Fig. 3 일반적인 직물코팅기에서 발생하는 폐가스 배출특성. (1) 위치에 따른 미연탄소 농도. (2) 시간에 따른 미연탄소 농도 (3m 지점에서 샘플링.)

4.2 전환율

촉매 열 교환기의 연소특성을 평가하기 위한 목적으로 연소효율과 유사한 특성 전환율 (Characteristic Conversion Rate) 의 개념을 도입한다. 다음과 같은 식(1)으로 가정되어진다.

$$conversion(\%) = \frac{[CO_2]}{[HC] + [CO_2]} \dots\dots(1)$$

4.3 혼합기체를 이용한 수동적 제어방식

4.3.1 혼합기체의 온도에 따른 특성

촉매층 표면에서 촉매연소를 일으키는 공기와 연료가스의 혼합기체의 온도에 따른 전환율의 변화를 측정하였다. [Fig.4] 혼합가스의 당량비 제어를 위해 LPG를 연료가스로 사용하였다. 당량비에 관계없이 촉매연소 개시온도 (350 °C, LPG based) 보다 약 10% 높은 온도 범위에서 완전연소가 이루어졌다. 안정적인 촉매연소 구현을 위해서는 필요계산 열량보다 10% 이상의 열량을 투입시켜야 한다. 이 10%의 초과열량은 열적 버퍼의 역할을 수행하면서 연소의 안정화를 돕는다.

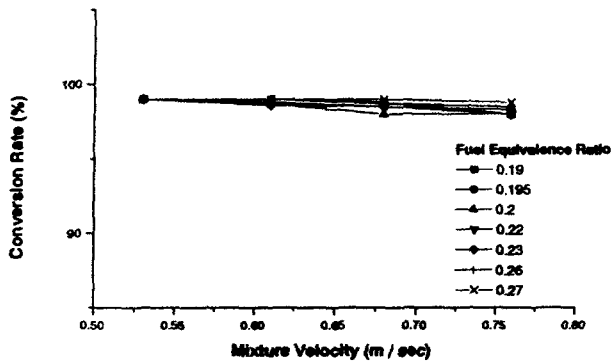


Fig. 2 혼합기체 온도에 따른 특성
(유속 0.675 m/s , 당량비 0.19 ~0.27)

4.3.2 혼합기체의 유속에 따른 특성

혼합기체의 유속에 따른 전환율의 변화를 측정하였다. [fig.5] 유량에 대한 선속도 0.55 ~ 0.75 m/s의 범위에서는 전환율이 100%에 가깝게 나타났다. 유속이 증가함에 따라 전환율이 약간 감소하는 경향이 관찰되어진다.

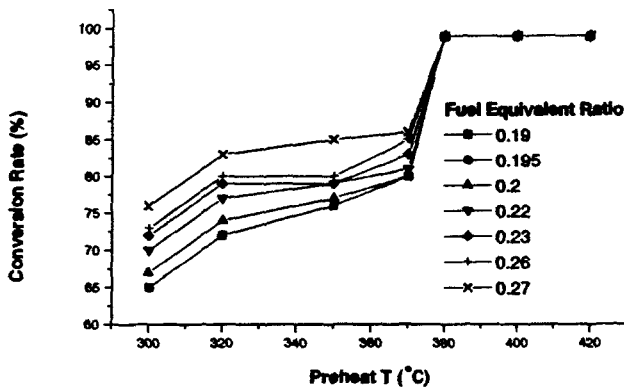


Fig. 3 혼합기체 유속에 따른 특성
(예열온도 380 °C, 당량비0.19 ~ 0.27)

4.4 온도분포를 이용한 능동적 제어방식

4.4.1 가스분사방식과 예열연소방식

촉매표면의 온도를 기준으로 LPG 가스분사와 예열연소를 이용한 피드백 제어를 구현하였다. 촉매표면의 온도가 210 °C보다 하강하면, LPG 노즐을 통해 연료농도를 높여주고, 반대의 경우에는 외부공기를 혼합시켰다.

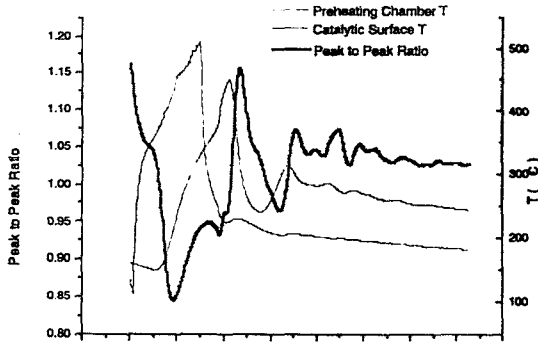


Fig. 4 운전시간에 따른 (1)촉매표면온도와 예열챔버의 온도변화. (2) 촉매표면온도분포 (최고온도/최저온도 비), x 축 큰 눈금 하나 당 5분.

예열연소시 예열챔버의 온도가 최고점을 지난 뒤, 약4분 후에 촉매표면의 온도값이 최고점을 나타내었다. 반면에, 가스분사제어는 거의 실시간에 가까운 응답속도를 얻을 수 있었다. 표면연소의 특성상, 촉매연소는 혼합기 조건에 대해 매우 빠른 응답속도를 가지고 있으며, 일정한 열적용량을 가진 보온틀가 열적 덤퍼의 역할을 함으로써, 응답속도를 지연시킬 수 있었다. 하지만, 가스분사를 통한 당량비 제어방식은 연소반응온도 이하에서는 제어능력을 상실한다. 이러한 경우에는 예열연소를 이용하여 촉매표면의 온도를 제어해준다. 본 실험에서는 촉매표면온도 190 °C가 기준이 되었다.

가스분사 제어용으로 사용한 LPG의 촉매연소 개시온도가 폐가스의 주성분인 톨루엔 가스보다 높기 때문에 제어가 상대적으로 어려웠다. 촉매연소층의 온도를 LPG 반응개시온도 이상으로 유지한 상태에서는 문제가 없으나, 300 oC 이하의 상대적 저온연소에서는 톨루엔 가스의 촉매연소 개시온도와 비슷하거나 더 낮은 온도값을 갖는 가스를 사용해야 제어에 유리하다.

5. 결론

촉매연소기의 실제 산업현장 적용에 있어서 가장 중요한 점은 연소의 안정성 유지이다. 이를 위해서 고온용 열교환기를 이용하여, 예열과정을 최소화시킨 장치를 설계, 실험을 수행하였다. 연소제어방식은 유속과 예열온도의 설정과 같이 유로설계에 관계된 수동적 제어방식과 당량비와 촉매표면 온도분포의 설정과 같이 피드백 제어에 관계된 능동적 제어방식으로 구분된다. 가스분사노즐과 예열연소를 이용한 능동적 제어방식에 있어서, 촉매개시온도에 따른 적절한 기준 온도값의 설정과 가스종류의 선택이 중요하며, 향후 계속적으로 연구되어야 할 부분이다.

후 기

국가지정연구실사업으로 지정된 " 촉매연소를 활용한 고효율/청정 산업응용 장치의 개발" 프로젝트의 후원으로 작성되었습니다.

참고문헌

- (1) Michael M. Ohadi, Steven G. Buckley, Experimental thermal and fluid science, High Temperature heat exchangers and microscale combustion systems : applications to thermal system miniaturization (2001)
- (2) Farrauto, R.M.Heck, Catalyst Today, Environmental catalysis into the 21st century, R.J. (2000)
- (3) R.E. Hayes, S.T.Kolaczowski,Gordon and Breach Science publishers, Introduction to Catalytic combustion, (1997)
- (4) Heck,R.M. Catal.Today,53,519 (1999)
- (5) Kang.S.K., Ryoo,M.Y., Yoo.I.S,Cho, S.J.,Song,K.S. and Seo,Y.S.,Stud.Suf.Sci.Catal.,121,419 (1999)
- (6) Seo, Y.S. Cho, S.J., Kang, S.K. and Shin,H.D.,Catal.Today,59,75 (2000)
- (7) 유상필, 서용석, 송광섭, 류인수, 24th KOSCOsposium, 79, 84,(2001)
- (8) S.P.Yu,Y.S.Seo,K.S.Song,S.J.Cho, 5th IWCC,83,85 (2002)