순차식 촉매연소 시스템

유상필* , 송광섭, 류인수, 정남조

Sequential Catalytic Combustion System

Sang-Phil Yu , Kwang-Sup Song, In-Soo Ryu, Nam-Jo Jeong

ABSTRACT

Catalytic Combustion used to be applied to specific conditions because of the characteristics different from flame combustion. However, many researches are focused on widening the applicant range of catalytic combustion with the competences of catalytic combustion. The development of many catalytic combustion appliances is one of the trials to overcome the restrictions of reaction and maximize the merits. In this research, past developments of appliances are depicted and new conceptual system will be introduced - sequential system. Sequential catalytic combustion system is composed of units - existing catalytic heat exchangers. This system is performed with parallel in composition and serially in operation. First, the burden of the preheating can be dramatically reduced. Second, stable operation control is expected. Lastly, Capacity expansion is flexible.

기 호 설 명

Key Words : Catalytic Combustion, Preheating, Trigger Unit, Sequential Reaction

1. 서 론

1.1 촉매연소의 특성

촉매연소는 촉매표면에서 혼합가스가 연소반응을 일으키는 것을 일컫는다. 일반 화염연소와 비교할 때, 촉매연소는 표면연소와 희박연소의 특징을 갖는다. 충분한 촉매 표면적이 주어질 경우, 대상 연료와 공기의 혼합가스를 완전연소 할 수 있으며, 일반 화염연소에서는 연소될 수 없는 초희박 가스 (LPG 기준, 당량비 0.2 근처)를 직접 연소함으로써 상대적으로 매우 낮은 단열화염온도 (일반 화염온도 1400 °C 전후, 촉매연소 500 °C 전후)를 갖는다. 저온 연소특성은 NOx와 같은 고온 연소 생성물의 발생이 없으며, 장치의 내구성 면에서 유리하다. 고효율, 초청정 연소인 촉매연소는 그 장점들에도 불구하고 실제 적용시 화염연소에 비해 효율성과 안정성이 열등했다. 따라서 일부 한정된 조건에서만 적용되는 한계성을 극복하는 새로운 촉매연소 시스템이 요구된다.

* 한국에너지기술연구원. spyu@kier.re.kr

1.2 촉매연소의 기술적 난제

촉매연소의 장점을 극대화하는 연소기를 개발하기 위해서는 세 가지 기술적 문제를 극복해야 한

다.

첫째, 촉매의 내구성은 최근의 활발한 소재개발을 통해 일정 수준의 경제성과 적용성을 확보했으로 여기서는 논외로 한다.

둘째, 혼합가스 예열문제이다. 촉매연소는 연료가스의 종류에 따라 특정한 촉매연소 개시온도를 갖는데, 그 온도 이상에서 반응이 시작된다.

연료가스	화염연소 착화온도(°C)	촉매연소 개시온도(°C)	촉매 완전 연소온도(°C)
H_2	510	20	20
CH_4	615	370~380	>450
CH_3OH	450~500	20	150
CH_2H_5OH	450	80~100	250~300
MEK	505~516	100~175	300~350
Phenol	700	140~180	320~325
Benzene	700	130~180	250~300
Toluene	540~620	130~160	240
LPG		190~210	>200

Table 1. 연료가스에 따른 촉매연소 개시온도

따라서 촉매연소가 개시되려면 혼합가스를 촉매연소 개시온도 이상으로 예열해 주어야 하며, 이때 일반적으로 화염연소를 이용한 예열방식이 가장 경제적이다. 그러나 그에 따른 추가연료의 공급, 장치 내구성 저하, 폭발 위험, 고온 생성물 발생 등의 문제들이 발생한다. 대용량일수록 예열용 화염연소의 사용이 비례하므로, 이러한 문제들은 촉매연소 적용의 장점을 상쇄하는 수준으로 발전된다.

화염연소를 배제하고 촉매 지지체 자체에 전열작용을 일으켜 촉매표면의 온도를 촉매연소 개시온도 이상으로 가열하는 EHC 방식의 접근이 있으나, 촉매연소시 지지체내의 고온으로 인한 단선이 자주 발생하여 적용에 제약을 받는다.

화염연소 예열부담을 줄이기 위한 또 다른 해결방안으로 촉매 핀 튜브를 이용한 시도가 있다.

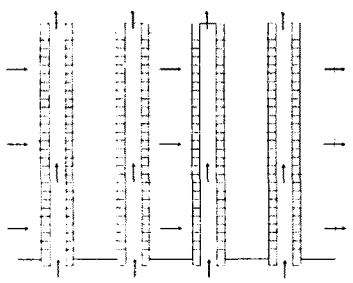

FIg. 1 촉매 핀 튜브 연소기

이 방식은 촉매 핀 튜브 쉘 측면에는 촉매를 담지하고, 핀 튜브 측면에는 혼합가스를 흘려보낸다. 이 때, 쉘 측면에서 촉매연소가 발생, 발열량의 일부가 튜브 측면의 혼합가스를 예열, 발열과 예열이 동시에 구현된다. 그러나 이 방식 역시 화염연소를 이용한 예열 부담이 적지 않고, 촉매 표면에서의 열평형 유지가 어렵다.

최근에는 열 교환 방식의 촉매 연소기를 통한 시도가 있다. 촉매 연소부와 고온용 열 교환기로 구성되어 있으며, 촉매 발열량 일부가 고온용 열 교환기 내부를 흐르는 혼합가스를 예열한다. 따라서 촉매연소가 정상상태에 이르면 재귀적 예열과정을 통해 화염연소를 통한 예열이 필요하지 않다. 핀 튜브 방식에 비해 혼합가스에 독립적이므로 제어가 쉽우나, 촉매연소가 정상상태에 이르기까지 화염연소를 이용한 예열이 필요하며, 특히 대유량의 처리시 예열부담이 크다.

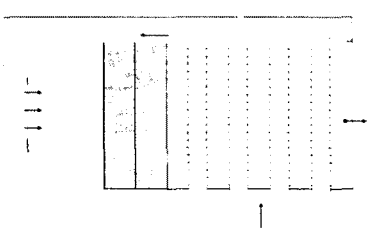

그림 2 촉매연소 열 교환기

셋째, 촉매연소의 혼합가스 종속성 문제이다. 촉매연소는 표면연소로써 혼합가스의 촉매 표면적으로의 접촉을 극대화하며, 이는 곧 혼합가스의 물리적 화학적 변화에 촉매연소가 매우 민감하게 반응하는 것 (Vulnerability)을 의미한다. 즉, 혼합가스의 온도, 유속분포, 당량비 등의 조건에 따라 매우 짧은 응답속도를 갖는다. 화염이 공존하는 고온영역보다는 저온영역에서 특히 민감하다. 혼합가스의 유량이 많을수록, 조건의 변동성이 클수록 연소제어의 난이도가 비례한다. 또한 연소반응 중단 후, 재점화까지 시동시간이 짧아야하며, 촉매표면 온도제어에 대해 변수가 적어 제어가 용이해야 한다.

2. 순차식 촉매연소 시스템

2.1 목적

촉매연소의 장점을 극대화한 연소 시스템을 구

현하는 것을 목적으로 한다. 순차식 촉매연소 시스템은 첫째, 혼합가스 예열과정의 부담을 최소화하는 것과 둘째, 혼합가스에 대해 독립적인 연소를 구현하는 것에 초점을 맞춘다. 최종적으로 일반조건에서 화염 연소기를 대체가능한 촉매연소 열 발생 장치를 구현하려 한다.

2.2 설계개념

대용량 촉매연소 시스템은 시스템 구성 측면에서 병렬연소방식이 유리하다. 대용량의 혼합가스를 하나의 촉매 연소기에서 일괄 처리하는 것은 많은 문제점을 갖는다. 촉매표면이 확대되면서 혼합기체 유속과 당량비 분포의 균일성 유지가 힘들어지고, 초기 촉매연소를 개시하기 위한 혼합기체 예열에 대한 부담이 상승한다. 혼합가스 불균일이 발생하면 촉매표면에서의 제어 안정성이 떨어지고, Blow off가 자주 발생한다. 따라서, 여러 연소기 유닛으로 분산 연소되는 병렬연소방식의 시스템이 촉매연소의 장점 극대화에 이상적이다. 개별 유닛들은 각각 촉매연소 반응과 혼합가스 예열을 동시에 수행하는 촉매연소 열 교환기를 적용한다. 촉매연소 열 교환기는 촉매연소 발생열의 일부를 고온용 열 교환기를 통해 혼합가스의 예열과정으로 연속적으로 전달하므로 초기 시동시 혼합가스 예열 부담이 상당부분 자체적으로 해결된다. 나아가 정상상태에 이르면 혼합가스의 당량비 제어를 통해 화염연소를 배재한 연속적인 혼합가스의 예열이 가능하다.

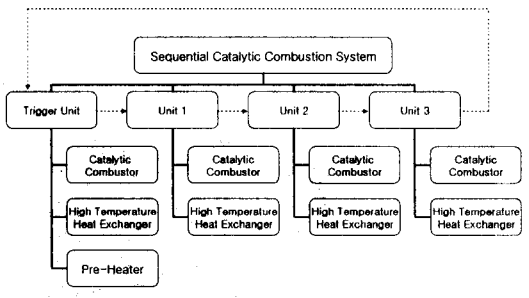

Fig. 3 순차식 촉매연소 시스템의 반응순서 및 구성도

대용량 촉매연소 시스템은 시스템 구동 측면에서 직렬연소방식이 유리하다. 직렬연소방식이란, 초기 구동시 각각의 연소기 유닛에 촉매연소 작용을 순차적으로 유도, 연쇄반응을 일으키는 방식을 말한다. 대용량 혼합가스의 예열과정을 최소화하려면 초기 구동과정과 정상상태 과정을 구분하여 접근한다. 정상상태 과정시 자체 예열은 이미 촉매 열 교환기를 통해 확인되었으므로, 초기 구동시의 예열부담을 최소화 하기 위한 구동방식이 요구된다.

따라서 혼합가스의 유량 중 (전체 유량 / 시스템 구성 유닛의 수) 만큼을 우선적으로 예열한다. 초기 구동시, 트리거 유닛의 촉매연소 반응개시 후, 발생한 열을 이용하여 전체 유닛으로의 연소를 순차적으로 유도한다. 이와 같은 도미노 (Domino)식 연쇄반응을 이용하면 초기 구동시 혼합가스 예열문제와는 상관없이 촉매연소의 처리용량의 무제한 확장이 가능하다.

2.3 시스템 구성

본 시스템은 이론적으로 2개의 유닛으로도 구현이 가능하지만, 실제로는 혼합기체 유동제어를 위해 4개의 유닛조합을 기본으로 한다. 기본 시스템을 기준으로 다수 시스템의 연결조합이 가능하며 이는 곧 혼합가스 처리용량의 무제한을 의미한다. 즉, 처리용량에 따라 case-by-case 로 모든 조건에 대한 유동제어 설계를 해야 했던 기존의 방식과는 달리, 단순한 유닛들의 가감을 통해 처리용량을 커버할 수 있다. 초기 구동시에는 직렬 연소방식으로 반응이 시작되고, 정상상태 운전에는 병렬 연소방식으로 반응이 유지된다. 초기 구동시 트리거 유닛에 대한 예열, 정상상태시 촉매연소 이용 자체예열이 구현됨으로써 대용량 혼합기체 예열에도 화염연소에 독립적이다.

Fig. 4에서 각각의 유닛은 연소부와 열 교환부로 구성된 촉매 열 교환기이다. 연소부는 촉매가 담지된 지지체, 유동제어기 그리고 단열층으로 이

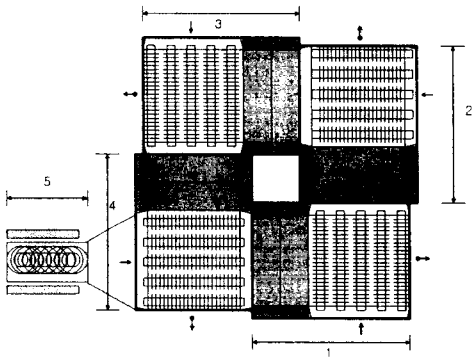

Fig. 4 순차식 촉매연소 시스템 단면도
(1)트리거 유닛 (2) 유닛1 (3) 유닛2 (4) 유닛3
(5) 혼합가스 예열기

루진다. 촉매 지지체는 용량에 따라 계산된 부피의 세라믹 하니컴을 사용한다. 세라믹 하니컴은 보통 200 cell/inch^2 를 사용하고 처리가스의 종류에 따라 적합한 촉매를 일정량 담지 시킨다. 일반적으로 LPG, Toluene 등의 처리에는 백금촉매를 사용한다. 유동제어기는 표면연소의 특성상 균일한 유속분포를 유도하기 위해 촉매 지지체 상류에 위치하며 100~150cell/inch^2 의 세라믹 하니컴이 이용된다. 유동제어기를 통해 유속과 당량비 불균일로 인한 Hot Spot 발생을 억제하며, 축열로 인한 연소안정화 효과를 얻는다. 단열층은 촉매표면부터 열손실을 방지해서 열평형을 유지한다.

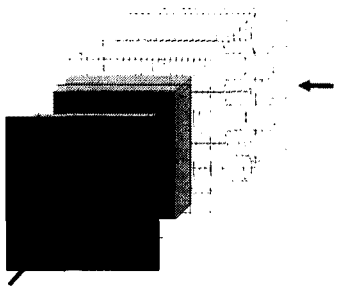

Fig. 5 유닛의 구성

열 교환부는 촉매연소 발생열의 일부를 혼합가스로 전달하여 예열과정을 수행한다. 고온용 핀 튜브로 구성되어 있으며, 핀 튜브의 쉘 측면으로는 고온 연소가스가, 튜브측면으로는 혼합가스가 통과한다. 핀 튜브의 개수와 배열에 관한 설계인자는 혼합가스 유속, 온도, 당량비, 성분에 따른 단열화염온도, 촉매연소 개시온도, 연소가스의 배출온도, 연소가스의 유속, 열손실 등이 고려된 열평형 계산치에 영향을 받는다. 특히 중요한 설계인자인 열전달 계수는 유속에 비례하므로 서로 상관관계에 있는 혼합가스와 연소가스에 종속적이다. 실례를 들면, LPG를 기준으로 20% 정도의 마진를 두어 약 250oC 까지의 혼합가스 예열을 목표로 하며 연소가스 유속범위는 15~30 m/s를 갖는다. 일반적으로 상온기준 동일 유량의 연소가스와 혼합가스의 열 교환에는 2 또는 3패스 핀 튜브 뱅크 배열이 적용된다.

2.4 시스템의 확장

순차식 촉매연소 시스템을 여러 개 연결하여 처리용량을 확장시킬 수 있다. 개념은 다음과 같다. 4개의 유닛이 이루는 순차식 촉매연소 시스템을 중심으로 각각의 유닛이 연결된 다른 시스템의 트리거 유닛의 역할을 하는 것이다.

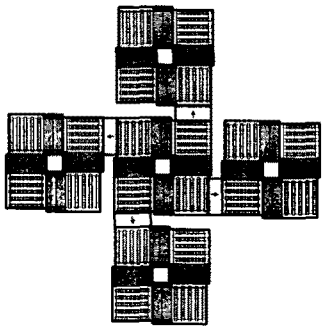

Fig. 6 확장된 순차식 촉매연소 시스템

즉, 4개의 유닛 모두 다른 시스템의 방아쇠 역할을 하는 이 시스템을 트리거 시스템이라 정한다. 트리거 시스템을 통과한 연소가스는 연결된 시스템의 트리거 유닛에서 이중 연소된다. 일단 연결된 시스템의 트리거 유닛이 반응하면, 나머지 3개의 유닛도 순차적으로 반응하게 된다. 이때, 트리거 시스템에서 발생한 연소가스는 전기히터 등의 도움으로 동시에 혼합기체에 LPG와 같은 연료가스를 분사시켜 또 다른 트리거 유닛을 점화시킨다. 정상상태로 접어들면 모든 시스템은 촉매연소의 발열량만으로 스스로 예열되고, 스스로 연소한다. 이와 같은 과정으로 순차식 촉매연소 시스템의 조합을 통해 처리용량을 이론적으로 무한 확장 가능하다. 또한 3차원적 조합을 통한 컴팩트화로 설치공간과 열손실을 줄일 수 있다.

3. 순차식 촉매연소 시스템 예비 실험

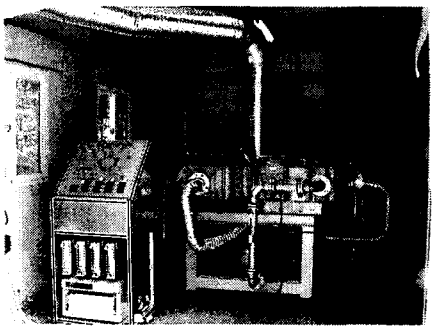

Fig. 7 실제 제작 장치의 모습 (10만 kcal/hr 급)

3.1 유동제어

순차식 촉매연소 시스템을 기본적인 구성유닛을 4개로 정한 중요한 이유 중 하나는 혼합기체 유동제어의 편리성 때문이다. 기존의 촉매연소 시스템은 열 교환부에서 예열된 혼합기체가 촉매연소부로 유입될 때 유로가 곡선을 그리게 되어 있었다. 대용량일수록 촉매 연소부는 촉매 지지체가 매트릭스 형태로 조합되기 때문에 유동과 수직인 면적이 넓어진다. 표면연소의 특성상 혼합기체는 균일한 유속분포를 가져야 촉매 지지체 매트릭스가 균일한 연소반응을 갖는다. 그러나 곡선유로에서 넓은 평면에 균일유속을 구현하는 것은 매우 어려운 일이다. 게다가 고부화하기 위해 유속을 증가시키면 유속분포 왜곡은 가중된다. 곡선유로는 표면적이 넓어 열손실이 클 뿐 아니라, 댐퍼나 다공판 등의 설치로 인해 압력손실이 크다. 그러나 순차식 촉매연소 시스템에서는 4개의 유닛의 유로가 모두 일직선으로 구성되어서 촉매표면에서 균일한 유속분포를 얻을 수 있다.

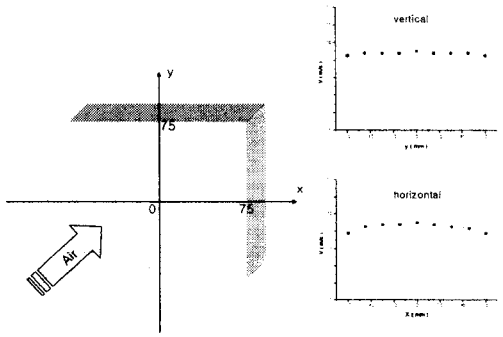

Fig. 9 촉매표면에서 유속분포 측정.

3.2 운전실험 예측

기존의 촉매연소 열교환기 실험 데이터를 기초로 하여 Fig.10 과 같은 모습의 온도/시간 분포를 예상해 볼 수 있다. 트리거 유닛의 촉매연소 개시 후, 순차적으로 다음 유닛의 촉매표면 온도가 연소반응 온도 이상으로 상승할 것으로 예상된다. 기존의 촉매 열 교환기의 실증실험을 토대로 볼 때, 실제 운전시 고온용 열 교환기의 열 교환 성능이 중요하며, 원활한 운전을 위해서는 장치의 열평형 유지가 필수적이다.

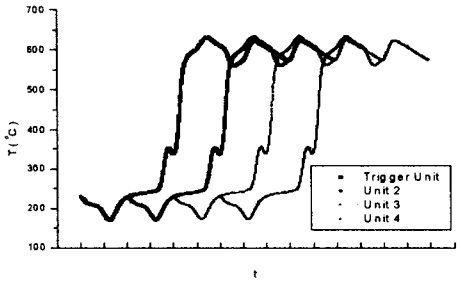

그림 8 각 유닛의 촉매표면 온도분포 예상

4. 결 론

순차식 촉매연소의 개념은 총 처리유량의 25% 이하만 직접예열해서 촉매연소를 순차적으로 유도, 100% 예열과 100% 연소를 촉매연소로 구현하는 시스템을 제공한다. 기존 촉매연소 시스템이 지녔던 예열과정과 유동제어의 약점을 극복하고, 촉매연소의 장점을 극대화할 수 있다.

후 기

이 연구는 2003년 국가지정연구실 사업을 통해 수행되었으며 이에 감사의 뜻을 전합니다.

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.Kolaczkowski,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 KOSCOsysposium, 79, 84,.(2001)
[8] S.P.Yu,Y.S.Seo,K.S.Song,S.J.Cho, 5th IWCC, 83,85 (2002)
[9] S.P.Yu,Y.S.Seo,K.S.Song,S.K.Kang, "Develo -pment of a Catalytic Combustor with Heat Exchanger" ,K.J. Chem.Eng. , 20(3),(2003)