

저공해형 촉매연소식 소형 콘덴싱보일러 개발

† 김 호 연 · 이 승 호 · 조 원 일 · 백 영 순
한국가스공사 연구개발원
(2001년 2월 20일 접수, 2001년 3월 24일 채택)

Development of the Catalytic Combustion Condensing Boiler of Lower Emission Type for Domestic Use

Hoyeon Kim · Seungho Lee · Wonihl Cho and Youngsoon Baek
Korea Gas Corporation R&D Center
(Received 20 February 2001 ; Accepted 24 March 2001)

요 약

촉매연소는 근래들어 산업용 및 가정용의 다양한 분야에 적용되고 있는 환경친화적인 기술로서 본 연구는 고온용 촉매제조기술과 촉매연소기 개발을 중점적으로 수행하여 이를 상용화된 콘덴싱 보일러에 적용하는 데 그 목표를 두었다.

고온용 촉매로는 귀금속 팔라듐(Pd)을 사용하여 담체인 알루미나(Al_2O_3)와 지르코니아(ZrO_2)에 일정 중량비로 담지하였고, 천연가스 연소시 촉매의 활성을 비교 분석하였다. 그 결과 $Pd/Al_2O_3 = 4$ 가 활성이나 내구성에서 우수한 것으로 나타났다. 그리고 기존의 콘덴싱 보일러에 적용되고 있는 판형 연소기(Plate-type combustor)를 시험모델로 촉매성능 및 연소성능을 파악하였고, 이를 토대로 연소면적을 증가시킨 원통형 촉매연소기(Cylindrical-type catalyst combustor)를 개발하였다. 또한, 원통형 촉매연소기를 적용한 콘덴싱 보일러의 촉매연소 성능실험을 통하여 결정한 노즐 5.95mm와 오리피스 21mm로 최적의 연소상태를 갖는 25,000 kcal/hr급 촉매연소식 콘덴싱 보일러를 개발하였다.

Abstract - Catalytic combustion is the environmental-friendly technology, which has been applied to a variety of areas for industrial and domestic use in recent years. Accordingly, this study performed the development of the catalytic manufacturing technology for the high temperature and of the catalytic combustor in priority, which were aimed to be applied to a commercialized condensing boiler.

Palladium(Pd) of a noble metal was used as a catalyst for the high temperature and supported on alumina(Al_2O_3) and zirconia(ZrO_2) in constant weight ratio. Activity of Pd catalysts is compared and analyzed in the catalytic combustion of natural gas. The ratio of $Pd/Al_2O_3 = 4$ was found to be better than any other weight ratios in activity and durability. The performance examination of catalysts and of combustion through the plate-type combustor made it possible to be developed the cylindrical-type combustor which has increased combustion area. Catalytic combustion condensing boiler of 25,000 kcal/hr class was also developed, which had the optimum combustion condition at the nozzle of 5.95mm and the orifice of 21mm. This condition was determined through the performance experiments of catalytic combustion condensing boiler to which the cylindrical-type catalytic combustor was applied.

Key words : catalytic combustion, catalytic combustor, condensing boiler, Pd catalysts, plate-type combustor, cylindrical-type combustor, optimum combustion condition

I. 서 론

촉매연소기술은 고체 촉매를 이용해서 비교적 저온 또는 저농도에서 연료를 산화시키는 기술로 무화염 연소기술이라고 하며, 연소시 발생하는 질소산화물의 생성을 크게 줄이고 저온영역에서 화염연소시 갖는 에너지를 이용하는 기술이다. 특히, 연소시에 미연소 생성물인 일산화탄소와 질소산화물의 생성을 제어함으로 연소효율을 증가시킨다. 따라서, 최근들어 대두되고 있는 대기환경문제 및 부존자원의 에너지 이용차원에서 각광을 받고 있는 신기술로 국내외에 연구가 활발히 진행되고 있는 분야중의 하나이다.

촉매연소에 대한 연구는 1970년대 초 이후로 시작되었으며 주 연구대상은 가스터빈 연소기의 thermal NO_x를 저감시키는 데 제한되어 있었다. 초기 Pfefferle 등은 귀금속 촉매를 사용하여 희박연소조건에서 상당한 양의 thermal NO_x를 저감시키는 데 기여를 하였다[1]. 그후 Prasad는 귀금속 촉매들의 촉매활성에 대한 특성연구를 수행하였고, 또한 팔라듐(Pd) 촉매가 천연가스의 주성분인 메탄과 일산화탄소의 산화작용에 좋은 특성을 지니고 있다는 것을 밝혔다[2]. 그리고 Lyubovs ky 등은 메탄의 완전산화에 대한 팔라듐 촉매의 활성을 실험적으로 연구한 바 있다[3].

근래들어 이런 촉매기술을 통한 항공기, 자동차 등의 산업용 및 가정용 연소기 등의 다양한 분야에 응용이 이루어 지고 있다. 특히, Acurex사는 촉매연소기술을 보일러에 적용하기 시작하여 그 가능성을 전망하였고[4,5], Vaillant 등은 촉매의 완전연소를 구현한 안정화된 촉매보일러를 개발하여 NO_x, CO의 발생량을 각각 5ppm, 0ppm 낮추는 데 성공하였다[6].

따라서, 본 연구에서는 천연가스의 수요창출을 위하여 국내 시장규모가 100만대로 예상되는 가정용 보일러 시장[7]을 선점하는 것을 목표로 천연가스를 사용하는 중·고온 연소용 촉매기술을 개발하고 이를 메탈화이언 소기를 사용하는 콘덴싱보일러에 적용하여

촉매연소특성과 주요 설계과라미터들을 결정 하므로써 기존 보일러보다 성능이 우수한 저공해형 촉매연소식 소형보일러를 개발하게 되었다.

II. 촉매제조

촉매연소식 보일러에 적용하기 위한 촉매체의 기본 구성은 기존 콘덴싱 보일러의 판형연소기에 들어가는 메탈화이버(metal fiber)를 지지체로 사용하고, 담체로는 알루미늄(Al₂O₃)과 지르코니아(ZrO₂)를 사용하였다. 그리고 귀금속인 전이금속계열의 팔라듐(Pd)을 촉매로 사용했다.

지지체(substrate)로 사용하는 메탈화이버는 소결 메탈화이버와 편물 메탈화이버 두 종류가 있으나, 본 연구에서는 편물 메탈화이버를 사용했다. 편물 메탈화이버는 통과성이 우수하고 직물처럼 유연하여 크거나 작은 여러가지 형태의 버너에 적용이 가능하다는 장점을 가지고 있다. 특히, 절단성과 용접성이 뛰어나 연소기 하우징에 적용하기가 매우 좋고 촉매활성에 크게 영향을 주는 촉매의 활성면적을 극대화할 수 있다. 기존 판형 연소기에 적용된 메탈화이버의 주요성분은 Fe(74%), Cr(20%), Al(5%)과 기타 Y, Si, Mn, Cu, C가 미량 함유된 합금으로 구성되어 있다[8].

촉매로 사용한 팔라듐은 금속상태에서 증기압이 낮고 저급탄화수소에 대해 높은 활성을 가지는 것 이외에 알루미늄과의 상호작용에 의해 내열성이 향상되는 등의 이점을 가지고 있기 때문에 고온 연소용 촉매로 많이 사용되고 있다.

본 연구에서는 담체로 알루미나와 지르코니아를 사용하여 Pd/Al₂O₃와 Pd/ZrO₂ 두가지 촉매를 제조하였다. 두 촉매의 제조과정은 Fig. 1에 보여주고 있다.

Pd/Al₂O₃ 촉매의 제조는 연소기 크기로 제단된 메탈화이버를 소성로에서 500℃로 6시간 소성하여 알루미나상으로 만든 후, 촉매로는 팔라듐 전구체(precursor)인 팔라듐 질산수화물(Pd(NO₃)₂xH₂O)를 사용하여 담지한다.

그리고 100℃에서 두 시간 건조한 후, 500℃에서 4시간 소성함으로써 Pd/Al₂O₃ 촉매제조를 완료한다.

Pd/ZrO₂ 촉매의 제조는 제단된 메탈화이버를 소성로에서 900℃로 6시간동안 소성한다. 그리고 지르코늄(IV) 프로폭사이드용액(propanol(70%), C₁₂H₂₈O₄Zr), 증류수, 질산용액(65%)을 혼합하여 지르코니아 졸(sol)을 만든다. 그리고 이때, 질산(HNO₃)과 지르코늄의 질량비를 2~3으로 하고 증류수와 지르코늄의 질량비는 4가 되도록 한다. 여기에 지르코니아를 졸용액에 넣고 약 50%의 졸이 되도록 증류수를 넣는다. 그리고 나서 소성된 메탈화이버에 지르코니아졸을 얇게 입힌 후, 대기중에서 24시간 건조시킨다. 지르코니아가 피막되고 건조된 메탈화이버를 800℃에서 소성한 후, 팔라듐을 담지한다. 마지막으로 100℃에서 건조하고 500℃에서 4시간 소성하게 되면 Pd/ZrO₂ 촉매의 제조가 완료된다.

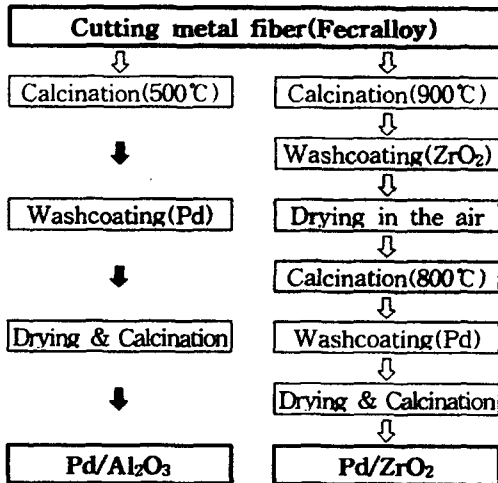


Fig. 1. Manufacturing process of Catalysts.

여기서 제조된 Pd/Al₂O₃, Pd/ZrO₂ 두 촉매의 활성은 Sekizawa에 의해서 순수한 Pd촉매를 사용하는 것 보다 더 효과적인 활성을 갖는다고 발표된 바 있다[9].

III. 촉매 연소실험 및 결과

3.1. 촉매활성실험

제조된 두 촉매 Pd/Al₂O₃, Pd/ZrO₂의 활성

실험은 별도의 촉매활성실험장치인 마이크로 반응기를 통하여 장시간 연속실험이 수행되었다. 연료로는 순수메탄 99.99%를 사용하였고 유량조절기를 사용하여 일정유량을 공급하였다. 실험조건은 촉매 0.1g에 대하여 메탄과 산소의 몰비를 1 : 2.54로 하고 반응가스 유량은 100cc/min(GHSV=13,000hr⁻¹), 반응온도는 500℃와 800℃로 하였다. 여기서, 가스의 시간당 공간속도(GHSV)는 다음과 같이 계산하였다.

$$GHSV = \frac{Q_v}{V_r} \quad (1)$$

반응후의 생성물은 가스크로마토그래피의 열전도형 검출기(TCD)를 사용하여 Chromaxen 1000 칼럼으로 분석하였다. 그리고 여기서 분리된 메탄, 일산화탄소, 이산화탄소를 정량화하였고 특히, 반응후 메탄의 농도는 메탄의 전환율을 계산하는 데 사용했으며 다음과 같다.

$$\text{메탄의 전환율} = 1 - \frac{[CH_4]_p}{[CH_4]_r} \quad (2)$$

식(2)의 메탄의 전환율은 Pd/Al₂O₃, Pd/ZrO₂ 두 촉매의 산화 및 환원 반응시 특성 및 활성정도를 나타내는 중요한 파라미터로 사용했다.

3.2. 촉매연소실험

기존의 상용화된 콘덴싱보일러에 적용된 촉매연소기의 실험은 촉매특성실험과 연소특성실험 두가지로 수행하였다. 촉매특성실험은 Pd/Al₂O₃, Pd/ZrO₂ 두 촉매를 중량비별로 담지시킨 관형 촉매연소기를 가지고 콘덴싱보일러에 적용하여 촉매특성을 실제 시스템에서 관찰하였다. 또한, 여기서 선택된 촉매를 가지고 기존 콘덴싱보일러의 화염연소사양에 맞게 설계된 연소기의 연소부하량을 촉매연소사양에 맞도록 연소면적을 증가시킨 원통형 촉매연소기를 제작하여 연소사양을 결정하기 위한 연소특성실험을 수행하였다.

Fig. 2는 촉매특성 및 연소특성을 파악하기 위한 촉매연소식 콘덴싱보일러 실험장치의 개략도를 보여주고 있다. 본 실험의 장치구성은 크게 촉매연소식 콘덴싱보일러, 배가스 분석기, 가스공급 및 조절장치, 공기급기관의 회전수 변환기, 그리고 PC에 의한 데이터 저

장장치로 되어 있다. 여기서 보일러의 연료로는 천연가스를 사용하였고, 가스공급은 정압기를 통해서 가스압력을 200-250mmHg로 유지하도록 하였다. 가스유량계는 Sinagawa사의 습식 W-N 모델을 사용하였으며, 가스유량은 펄스파를 카운트해서 유량을 환산하도록 Intouch S/W에 코딩되어 있다. 가스유량 조절은 회전수 변환기를 사용하여 공기비례 제어를 하도록 되어 있고, 공연비는 가스조절 밸브의 비례제어변 포트와 오리피스, 노즐을 사용하여 공연비를 조절하도록 하였다.

의 냉각을 위한 시수 공급장치로 구성되어 있다. 촉매특성에 대한 실험방법은 판형 촉매연소기를 콘덴싱보일러에 조립하고 보일러 제작시 화염연소로 설정된 공연비를 그대로 이용하고 공기급기팬의 회전수를 회전수 변환기를 사용해서 500에서 3,200 RPM까지 단계적으로 증가시키면서 그때의 배가스를 가스분석기로 측정하였다. 여기서, 공기급기팬의 회전수 증가는 제어판의 마이콤에 기록된 공연비에 의해서 비례적으로 가스공급량을 증가시키도록 되어 있다.

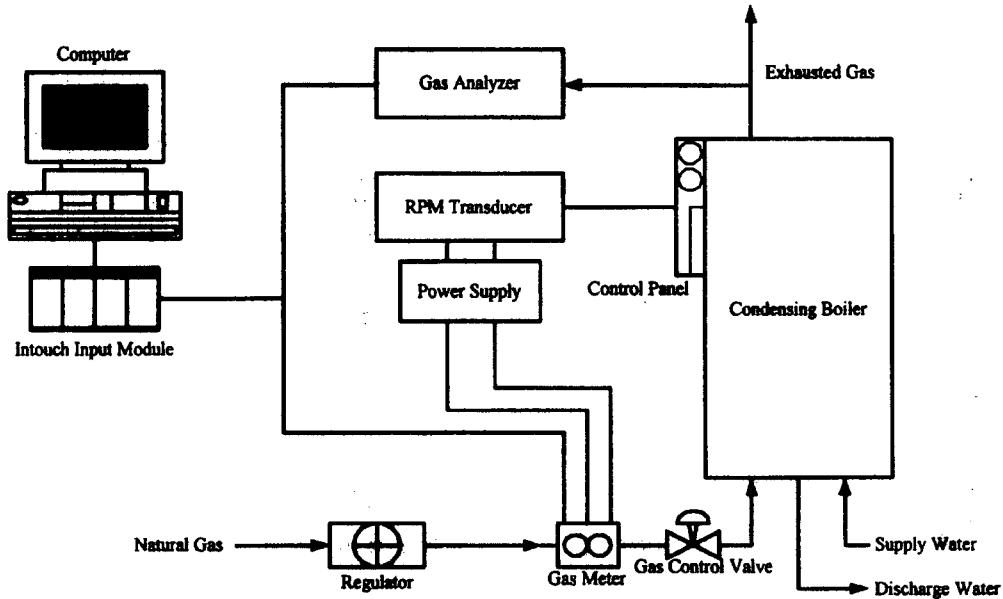


Fig. 2. Schematic of experimental apparatus on a catalytically supported condensing boiler.

가스분석기(Gas analyzer)는 Eurotron사의 Greenline MK2를 사용하여 보일러 연도로 나가는 배가스를 실시간으로 측정해서 직렬 포트인 RS-232포트로 컴퓨터에 전송하도록 하였다. 컴퓨터내에는 가스분석기와 통신할 수 있는 별도의 통신프로그램이 내장되어 있고 Intouch S/W와 링크가 되도록 코딩되어 있다. 따라서, 보일러에서 배출된 배가스성분은 모니터상의 출력뿐만 아니라 파일로 저장 이 동시에 되도록 실험장치가 구성되어 있다. 기타의 주변장치로는 가스유량계 및 회전수 변환기의 직류전원 공급을 위한 장치와 콘덴싱보일러

연소특성에 대한 실험방법은 촉매특성실험에서 선택된 Pd/Al₂O₃=4를 적용한 원통형 촉매연소기를 콘덴싱보일러에 조립하여 실시하였다. 가스공급량 증가는 촉매특성실험과 동일한 방법으로 수행하였다. 공연비는 가스조절밸브를 사용하여 대략적으로 1.1에서 1.55까지 조절하였다. 그리고 이때의 배가스를 측정하였다. 본 실험에서 원통형 촉매 연소기가 부착된 콘덴싱보일러의 최적연소조건을 찾기 위해서 노즐과 오리피스는 경험에 의한 실험적인 방법으로 접근하였다. 오리피스 17mm에는 노즐 4.55mm와 4.95mm를 교체하면서

실험을 수행하였고 오리피스 21mm에는 노즐 5.6mm와 5.95mm를 교체하면서 동일한 방법으로 공연비와 가스공급량을 변화시키면서 실험을 수행하였다. 여기서 사용한 노즐과 오리피스와의 관계는 콘덴싱보일러 공연비의 한계범위를 조정하기 위해서 필요한 것이다.

3. 실험결과

Pd/Al₂O₃, Pd/ZrO₂ 두 촉매의 활성실험에 대한 결과는 Fig. 3에 보여주고 있는 것으로 (A)는 500℃, (B)는 800℃ 반응온도에서의 장시간 연속실험 결과이다. 그림에서 a는 산화처리시이고 b는 환원처리시를 나타낸다.

반응온도 500℃에서 Pd/Al₂O₃ 촉매의 활성은 5시간후에 60%이상 감소하는 것으로 나타났고 Pd/ZrO₂ 촉매의 경우는 60시간 이후에 나타났다. 그리고 반응온도 800℃의 경우에는 Pd/Al₂O₃ 촉매나 Pd/ZrO₂ 촉매가 거의 유사한 활성을 보여주고 있으며 20시간 이후에 두 촉매 모두 60%이상의 활성감소가 되는 것을 관찰할 수 있었다. 또한, 단기적으로 지르코니아를 사용하는 것이 비활성화 방지에 도움이 되는 것으로 나타났으나 100시간 경과후에는 활성에 있어 거의 차이가 없는 것으로 나타났다.

Pd/Al₂O₃ 촉매는 반응온도 500℃에서 환원 처리시가 산화처리시보다 활성회복이 높은 것으로 나타났고 반응온도 800℃에서도 동일하게 나타났다. 반대로 Pd/ZrO₂ 촉매의 경우 500℃의 반응온도에서는 산화처리시가 환원 처리시보다 활성회복이 더 높게 나타났으며 800℃의 반응온도에서는 거의 활성회복이 되지 않았다.

Fig. 4는 판형 연소기에 중량비별로 담지된 Pd/Al₂O₃, Pd/ZrO₂ 두 촉매의 가스입열량에 대한 콘덴싱보일러 배가스중의 일산화탄소와 NO_x 발생량을 보여주고 있다. 10,000kcal/h 이하의 저부하 운전에서는 Pd/ZrO₂=2가 일산화탄소나 NO_x 발생량에서 모두 낮은 것으로 나타났으나 10,000kcal/h 이상의 고부하 운전에서는 촉매 Pd/Al₂O₃=4가 일산화탄소나 NO_x 발생량에서 훨씬 낮게 발생하는 것으로 나타났다. 본 결과를 통해 Pd/Al₂O₃=4가 촉매의 연소 성능에 있어 가장 우수한 것으로

나타났고 이를 촉매연소식 콘덴싱보일러의 촉매로 채택하기로 결정하였다. 그러나 본 촉매의 단점은 저부하 운전에서 일산화탄소 발생량이 다른 촉매에 비해 높다는 것이지만 일산화탄소의 발생량은 촉매이외의 공연비 조정을 통하여 부분적으로 감소시킬 수 있는 점을 감안하여 선택하였다.

Fig. 5는 Pd/Al₂O₃=4를 담지한 원통형 연소기를 콘덴싱보일러에 적용하고 가스연료량과 공기공급량을 조절하기 위하여 선택한 오리피스 21mm와 노즐 5.95mm를 가지고 연소 실험한 결과를 보여주고 있다. 본 결과는 다른 오리피스와 노즐에 비해서 일산화탄소나 NO_x 발생에 있어 상대적으로 낮은 것으로 나타났다. (A)의 일산화탄소 발생량은 비용량에 의해서 영향을 크게 받는 것으로 나타났고 (B)의 NO_x 발생량은 공연비에 크게 좌우되는 것으로 나타났다. 일산화탄소의 경우 비용량 18W/cm²이상이고 1.2이상의 공연비 조건에서 10ppm이하의 낮은 발생량을 보여주었다. 그리고 NO_x 발생량의 경우 비용량이 18W/cm²이하이고 공연비가 1.35이상일 때 10ppm이하로 떨어졌다. 대체적으로 NO_x 발생량은 회박연소조건으로 갈수록 낮아진다는 것을 알게 되었다.

실제조건 결정시 일산화탄소와 NO_x 발생량은 서로 상반된 현상을 보인다. 일반적으로 비용량이 증가하면 일산화탄소는 감소하는 반면 NO_x 발생량은 증가한다. 또한 특정범위에서 공기비 변화에도 동일한 현상을 보인다.

본 결과를 토대로 촉매연소식 콘덴싱보일러에 적용하기 위한 설계조건은 오리피스 지름이 21mm, 노즐 지름이 5.95mm, 비용량이 20W/cm², 공연비 1.4로 결정하게 되었다.

Fig. 6는 Pd/Al₂O₃=4 촉매를 담지한 원통형 촉매연소기가 적용된 콘덴싱보일러를 가지고 약 1,000시간에 걸쳐 촉매의 내구성을 시험한 결과로 일산화탄소의 발생량은 300시간 이후에는 약 4ppm까지 떨어지는 경향을 보여 주었고 NO_x 발생량은 초기에 3ppm에서 시간이 경과함에 따라 점차적으로 증가하여 900시간 이후에는 12ppm이상으로 증가하였다. 이 실험의 결과로 아직도 Pd/Al₂O₃=4 촉매의 활성이 내구성 및 안정성부분에서 개선의 여지가 있는 것으로 나타났다.

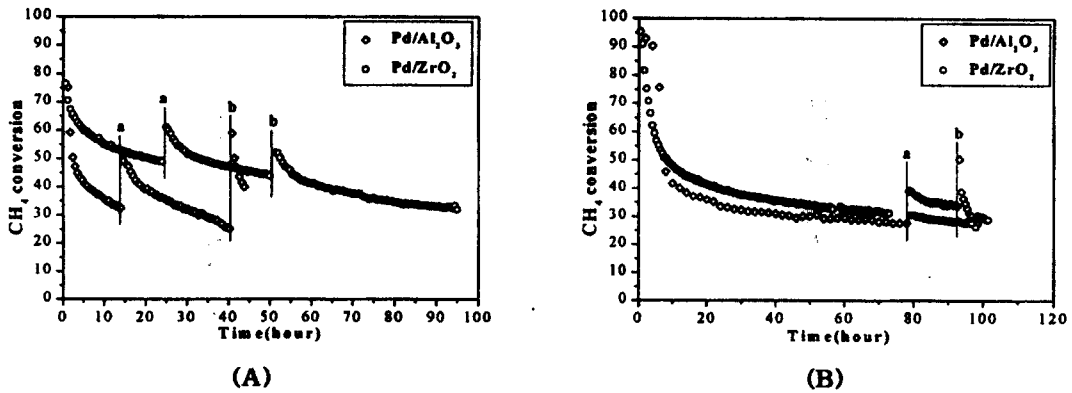


Fig. 3. CH₄ conversion of Pd/Al₂O₃ & Pd/ZrO₂ on catalyst durability at (A): 500°C & (B): 800°C of reaction temperature - a: oxidation, b: reduction, GHSV=13,000hr⁻¹.

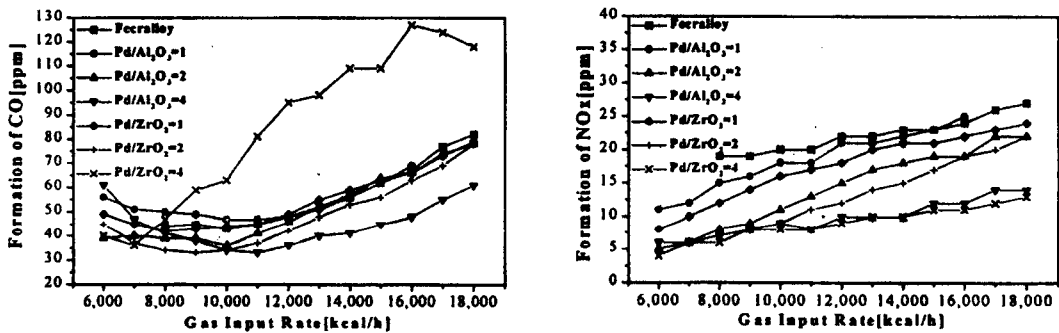


Fig. 4. Influence of Pd/Al₂O₃ & Pd/ZrO₂ catalysts applied to plate-type combustor with gas input rate change.

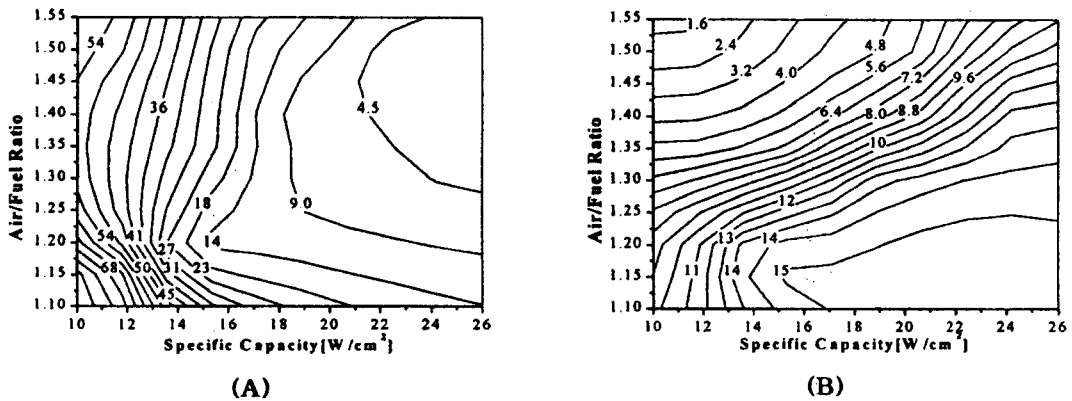


Fig. 5. Contours of measured (A)CO and (B)NO_x formation [ppm] of catalytic combustion condensing boiler with orifice of 21mm and nozzle of 5.95mm.

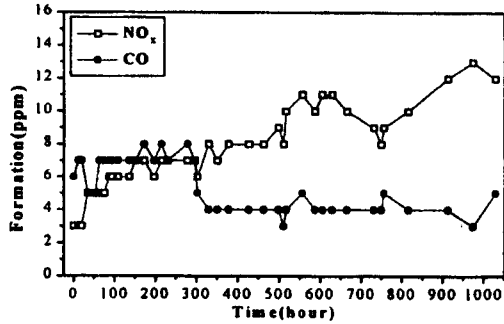


Fig. 6. Durability test results of Pd/Al₂O₃=4 applied to catalytic boiler.

IV. 결 론

본 연구는 중·고온용의 연소기에 사용할 수 있는 촉매 Pd/Al₂O₃=4의 개발과 더불어 그 기술을 상용화된 콘덴싱보일러에 적용함으로써 배가스로부터 발생될 수 있는 환경오염의 주범인 일산화탄소 및 NO_x 발생량을 각 5ppm, 15ppm이하로 줄일 수 있는 촉매연소기술뿐만 아니라 가정용 가스기에 적용할 수 있는 응용기술을 확립하게 되었다.

따라서, 본 연구를 통하여 개발한 촉매연소식 콘덴싱 보일러는 Pd/Al₂O₃=4 촉매를 담지한 원통형 촉매연소기가 사용되었고 공연비 1.4의 희박연소조건에서 단위 cm²당 20W의 연소부하를 낼 수 있는 25,000kcal/hr급 소형 콘덴싱보일러이다.

감 사

본 연구는 한국가스공사의 연구개발비 지원으로 수행되었으며 이에 관계자 여러분께 감사드립니다.

사 용 기 호

- Q_v : Volumetric flowrate [cm³/h]
 V_r : Volume of reactor [cm³]
 $[CH_4]_p$: CH₄ concentration in product [vol %]

$[CH_4]_r$: CH₄ concentration in reactant [vol %]

참 고 문 헌

- [1] W.S. Pfefferle, R.V. Carrubba, R.M. Heck and G.W. Roberts, "Catalytic Combustion: A New Process for Low Emissions Fuel Conversion", ASME, #75-WA/FU-1.
- [2] R. Prasad, L.A. Kennedy, E. Ruckentein, Catal. Rev. 26, 1, 1984.
- [3] M. Lyubovsky and L. Pfefferle, "Complete methane oxidation over Pd catalyst supported on α -alumina. Influence of temperature and oxygen pressure on the catalyst activity", Catalysis Today 47, pp.29-44, 1999.
- [4] M.A. Friedman, "A catalytic combustion water tube boiler system, Presented a fifth workshop on catalytic combustion", San Antonio, Texas, Sep. 15-16, 1981.
- [5] E.B. Merrick, "Development of a low-NO_x combustion for gas-fired firetube boilers", Presented at fifth workshop on catalytic combustion, San Antonio, Texas, Sep. 15-1, 1981.
- [6] S.R. Vaillant, A.S. Gastec, "Catalytic combustion in a domestic natural gas burner", Catalysis Today 47, pp.415-420, 1999.
- [7] 유승연, "2000년 가스보일러 시장전망", 가스석유기기, 20권, 28호, pp.47-51, 2000.
- [8] <http://www.acotech.com/mefibu03b.htm>.
- [9] K. Sekizawa, H. Widjaja, et al., "Catalytic materials for combustion of methane", Proceedings of the 5th Korea-Japan Symposium on Catalysis, Taejon, Korea, pp.191-194, 1995.