

PS41(CT20) 촉매 열교환기를 이용한 정유공장의 Off-gas 처리기술 개발

Development of Catalytic Heat Exchanger for Treatment of Off-gas from Oil Refinery Plant

유인수^{1), 2)} · 조성준²⁾ · 강성규²⁾ · 정진도¹⁾

¹⁾호서대학교 환경공학과, ²⁾한국에너지기술연구소 촉매연소연구팀

1. 서론

근래 여천과 울산 석유화학 단지에서의 유해가스 및 폐수에 의한 환경공해는 심각하여 이제 본격적으로 규제에 진입하였다. 국내외의 환경에 대한 관심이 고조되고 생산 환경 변화에 따라 기존 생산 공정에서도 공해물질 배출과 사용 에너지를 최소화하는 공정 개선이 시급하게 되었다. 특히 기존의 제철 공장이나 석유화학 공장 등에서 배출하였던 가연성 악취 공해 부생가스들은 재처리를 의무화하고 있어 이를 효율적으로 이용 또는 처리할 수 있는 공정 개선이 꼭 필요하다.

정유 화학 공장에서 배출하는 부생 가스를 무화염의 촉매 연소식 열교환기의 연료로 다시 사용하여 증류에 사용한다면 에너지절약은 물론 환경공해 저감의 이중적 효과를 거둘 수 있어 보다 효율이다. 특히 증류 공정과 같이 비교적 저온의 열원이 다량 필요한 경우에 연소가스를 직접 공정에 사용한다면 에너지 전환에 따른 효율 감소를 줄일 수 있어 전체 효율도 크게 개선됨으로서 에너지 효율의 극대화를 이룰 수 있다. 본 연구에서는 감압증류 공정에서 발생하는 Off-gas를 사용한 증류탑의 Reboiler 대체용 촉매 연소식 열교환기의 개발을 위하여 내피독촉매 개발과 열교환기의 설계 및 성능 실험을 실시하였다. 본 연구의 1차년도와 2차년도에서 촉매 충전식 열교환기를 구성하여 대체키 위한 연구를 계속한 결과 연소율에 제한적임을 밝혔다.

2. 연구 방법

메탄과 프로판의 연소용 촉매로 개발된 팔라듐 담지 감마알루미나 촉매의 내구성 증진에 주안점을 두었다. 팔라듐이 담지된 감마알루미나 촉매에 titanium butoxide를 sol로 만들어 촉매의 표면을 코팅하는 방법으로 촉매의 내구성을 증진하였다. 본 연구에서 연소촉매의 개발 목적으로 사용된 촉매의 지지체는 (주)쌍용 중앙연구소에서 제조한 알루미나(γ -Al₂O₃)로, 질소흡착 BET 비표면적이 약 190 m²/g 이고, 평균 세공 크기가 100 Å이며, 입자의 직경이 약 1.8 mm인 구형 입자이다. 촉매의 적절한 활성 물질과 연소 반응에서 내구성이 있는 물질을 조사하기 위해 감마알루미나에 대해 모두 2 mol%가 되도록 Pd, Pt, Gd, Mn, Co, Zr, Sn, Ti가 각각 담지된 촉매를 제조하였다. 촉매의 모두 함침법을 이용하여 금속을 담지하였다. 담지를 위한 시약은 모두 nitrate form으로 구성된 시약을 2차 증류수에 녹여 사용하였으며, Pt와 Sn은 각각 H₂PtCl₆ (40 wt%)와 SnCl₂를 사용하였다. 또 Ti는 titanium(IV)isopropoxide(97%)를 사용하였으며, 물과 접촉시 쉽게 TiO₂ 침전물을 생성하므로 무수에탄올에 녹여 담지하였다.

담지된 시료는 60°C 항온조에서 6시간 동안 밀봉되어 충분히 지지체의 내부까지 담지되도록 방치한 후, 산소 분위기의 120°C 건조기에서 24시간 동안 건조하고, 500°C 산소분위기에서 4시간 소성, 질소와 수소가 혼합된(수소 약 5 vol%) 가스를 흘려주면서 4시간 환원 시켜 제조하였다. 제조된 촉매는 메탄연소반응을 실시한 후 금속 촉매의 내구성을 평가하였다. 이원금속 촉매의 제조는 위의 방법과 동일하게 palladium-nitrate(회성엔겔하드, Pd(NO₃)₂, 19.96 Pd wt% in solution)를 이용하여 2 mol%의 Pd 담지 시료를 제조하고, 120°C에서 24시간동안 건조한 시료에 단일 금속으로 내구성이 우수한 전이금속을 지지체에 대해 각각 5 mol%가 되도록 담지하였으며, 건조와 소성 과정을 거친 후 메탄 연소반응에 사용되었다.

촉매충전식 열교환기를 Shell-Tube형 열교환기로 제작하여 열교환 특성을 연구하기 위하여 촉매층에서 일어나는 온도변화, 촉매연소특성 등을 조사하였다. 본 실험용 열교환 장치는 촉매 충전량을 최소화

할 수 있게 소형화하고, 유체 흐름은 향류 및 병류 흐름이 모두 가능하도록 설계하였다. 이때 연소가스 입구 온도는 600℃이내가 되도록 하고, 관 벽면 근처의 촉매층 온도는 200℃ 이상 될 수 있도록 설계 운전하도록 하였다.

3. 결과 및 고찰

LPG의 연소 실험 결과와 황 피독후 반응 특성을 그림 1 (a)에 나타내었다. 반응 초기 250℃이하의 낮은 온도에서는 연소활성이 피독되지 않은 촉매에 비해 많이 떨어지나, 촉매층의 온도가 높아짐에 따라 그 차이는 점차 감소하여 50%전환율을 보이는 온도는 피독하지 않은 촉매에 비해 약 30℃ 높은 온도에서 형성되었다. 연소반응에 사용되는 촉매는 연소반응에 의해 발생하는 열에 의해 장기간 사용할 수 없는 경우가 많다. 특히 LPG나 CH₄와 같이 열량이 큰 물질을 장시간 또는 반복적으로 사용하는 경우에서 촉매의 노화는 활성물질의 sintering 이나 고온에서의 증발 그리고 지지체의 상변화로 인한 비표면적 감소가 많이 발생된다. 그림 1(b)는 촉매연소 열교환기에 사용될 Ti(5)-Pd(2)/ γ -Al₂O₃ 촉매의 장기 성능 실험은 결과를 정리하였다. 촉매층 온도 변화를 시간대별로 보. 반응 초기에는 촉매층 중간의 온도가 촉매층 하단부, 즉 가스 배출부의 온도보다 높았으나, 1000시간이 지난 후에는 촉매층 가스 배출부의 온도가 더 높게 나타났다. 반응 1500시간 이후에 급격하게 나타나는 온도 변화는 연료가스인 LPG 저장 탱크의 압력이 대기중의 온도 변화로 인하여 조금씩 차이가 있기 때문에 반응기로 공급되는 LPG의 양이 조금씩 바뀌기 때문으로 생각된다. 본 연구의 장기실험은 3200시간이상 진행되었다.

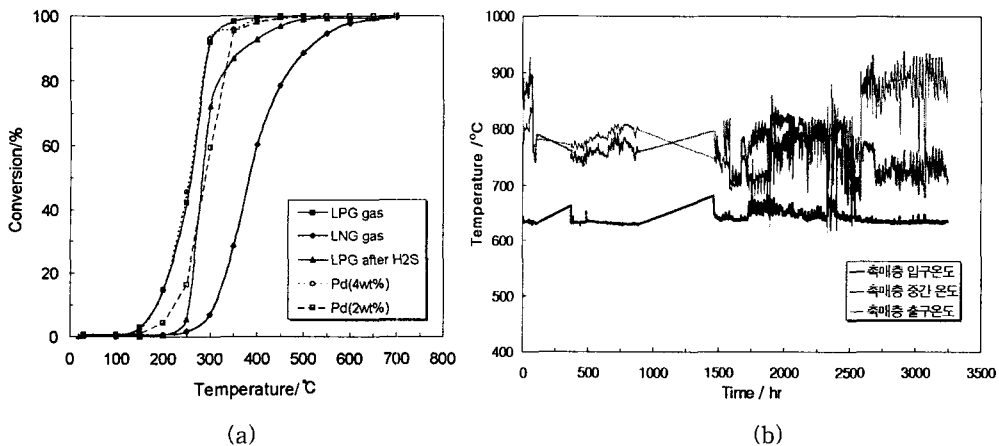


Fig. 1. (a) Pd/ γ -Al₂O₃ 촉매에서 LPG 연소특성과 H₂S 피독 영향, (b) Ti-Pd/ γ -Al₂O₃ 촉매의 장기성능실험

Shell-Tube type 충전식 촉매연소 열교환기를 특수 스텐레스계 합금을 사용하여 fin type 열교환기를 제작하였다. Pd 촉매는 표면에 wash coating하여 건조, 소성, 환원하였다. 공기 주입량 변화와 열매체의 주입조건에 따른 촉매 열교환기 운전 특성을 조사하였다. 실험결과, 연료가스의 농도와 유량에 따라 민감한 반응 특성을 보이며, 이론공기비가 약 1.5 정도일 때 가장 높은 촉매층 온도 상승을 보였다. 또한 촉매연소 열교환기의 촉매층 온도는 열매체의 유량 변화보다 유입되는 온도에 훨씬 민감하게 변화되었다.

참고 문헌

- 강성규 외 (1996) 「충진형 촉매연소식 열교환기 개발 연구(I), KIER-961163, 한국에너지기술연구소
 조순행 외 (1997) 「공해저감 에너지공정 기술개발(석유화학공장)」, KIER-971260, 한국에너지기술연구소