

# 촉매연소 열교환기 개발

정남조 · 강성규 · 서용석 · 조성준 · 유인수

## Development of a Catalytic Heat Exchanger

Nam Jo Jeong, Sung Kyu Kang, Yong Seog Seo, Sung June Cho  
and Ryou In Su

**Key Words:** 촉매연소, 열교환기, 전환율, 부생가스(Off-gas)

### Abstract

The heat exchanger using the catalytic combustion can be applied to petrochemical processes and to VOC incineration facilities. In this work, the experiment for a new fin typed catalytic heat exchanger was conducted. Catalysts for the heat exchanger were determined by testing their catalytic activities over LPG in a micro-reactor. Based on experimental results of the fin typed catalytic heat exchanger, a small scaled heat exchange system was made to test its feasibility as a reboiler used in petrochemical processes. The results showed that the catalytic heat exchanger could combust off-gases effectively and at the same time could recover completely heat produced by catalytic combustion.

### 1. 서 론

촉매연소식 열교환기는 주로 가정용 보일러 및 폐가스를 이용하는 산업용 열교환기에 적용하기 위한 목적으로 미국과 일본등지에서 많은 연구가 진행되어 오고 있다.

본 연구는 무화염의 저온 촉매연소 기술을 열교환기에 적용코자 국내에서는 처음으로 정유공장의 부생가스(Off-gas)를 공정의 열원으로 재이용하려는 목적으로 시작되어, 정밀화학 제품의 저온가

열 설비 대체, 저농도의 가연성가스 물질 제거 설비 및 청정 난방용 기기 등에 까지 확대 활용코자 하는 신기술이다. 특히 촉매 반응에 의해 발생한 열을 직접 또는 간접적으로 이용할 수 있어 전체 시스템의 소형화 및 열원에서의 직접적인 열교환이 가능해 시스템의 열손실을 최소화 할 수 있다는 장점을 가지고 있으며, 공정 폐가스를 연료로 공정에 재사용할 수 있어 에너지 절약과 연소공해 방지를 동시에 추구할 수 있는 기술이기도 하다. 또한 기상의 연료에 국한된 기존의 촉매연소 기술에 비해 액상의 폐연료에까지 적용이 가능하며, 첨단 소

재에 대한 계속적인 발전 기술로서 타 산업에까지 파급 효과가 큰 새로운 연소 기술의 하나로 세계가 경쟁적으로 연구하고 있는 필수 기술이다.

본 연구에서는 적용 공정의 열교환기에 적합한 촉매 활성물질을 제조하고, 독자적인 모델의 새로운 핀형 촉매 연소식 열교환기 설계 및 실증용 소형 촉매 연소 열교환기에 대한 운전 자료를 얻고자 하는데 그 목적이 있다.

## 2. 실험용 촉매 열교환기 제작 및 장치 구성

### 2.1. 촉매열교환기

본 연구에 사용된 열교환기의 핀형 튜브는 SUH409(IICr-Ti-0.06C,Fe balance) 재질로써 실험에 사용한 열교환기의 외형적인 치수는 <Table 1>에서와 같다. 한편, 촉매 지지를 위한 washcoat로서는 독일 Condea사의 감마-알루미나(186 m<sup>2</sup>/g)를 사용하였으며, 그 위에 촉매를 담지하였는데, 한국 앵겔하드에서 생산된 제품 Pt (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>), Pd (PD-CA), Rh (RH-CA), Ru(RuCl<sub>3</sub>) 등 4종류의 귀금속을 Incipient wetness 방법으로 제조하였다. 연료는 LPG와 공정 발생가스의 의사 혼합가스를 제조하여 연소실험을 수행하였다.

<Table 1> Dimension of fin type tube

관부(mm)		
외경	두께	
37-38.1	3.2-5	
핀부(mm)		
두께	높이	길이
1.27	13.5-19	110-360

### 2.2. 촉매연소 열교환기 실험장치 및 분석 시스템

Fig.1은 핀형 촉매 열교환기의 실험장치 개략도이다. 공기와 반응가스는 수직으로 세워진 촉매 열교환기의 상단으로 주입되어 촉매가 코팅된 핀의 표면에서 반응을 일으킨 후 하단부로 배기되어진다. 열교환기로 유입되는 열매체로는 오일을 사용하여 상단 또는 하단으로 방향을 바꾸어 가며 실험하였으며, 촉매층에서 발생된 열을 흡수하여 배출되도록 하였다. 열매체의 순환은 기어펌프를 이용하여 공급하고 흐르는 양은 유량계로 확인하였다. 또 열매체의 유입 온도는 전반적인 촉매층에서의 연소 반응에 큰 영향을 줄 수 있으므로, 오일 탱크에 있는 가열기를 통해 온도를 조절한 이후에 공급하는 방식을 택했으며, 오일 탱크내의 온도를 균일하게 하기 위해 교반기를 설치하여 탱크내에서 국부 가열에 의한 oil의 증발현상이 발생하지 않도록 하였다. 연소 반응 중 촉매 층의 온도 분포와 열매체의 온도는 열전대를 설치하여 측정하였으며, 측정된 열전대의 온도는 컴퓨터에 연결된 데이터 로거(Data Logger)를 사용하여 반응중 매 시간대별로 저장하였다. 또 촉매층의 표면 반응온도는 센서를 통해 감지하여 위험 온도에 도달하면 차단되도록 하는 가스차단밸브 장치를 설치하여 실험의 안전을 기하였다. 연소반응 중 촉매층 각 부위에서 생성되어지는 반응물 및 생성물에 대한 성분과 조성은 온라인으로 연결된 GC(Shimadzu사의 A10)를 이용하여 연속적으로 분석하였다.

연소반응에서의 전환율은 연료의 성분을 기준으로 하여 다음과 같이 정의하였다.

$$Conversion(\%) = \frac{CO_2}{TotalCarbon} \times 100$$

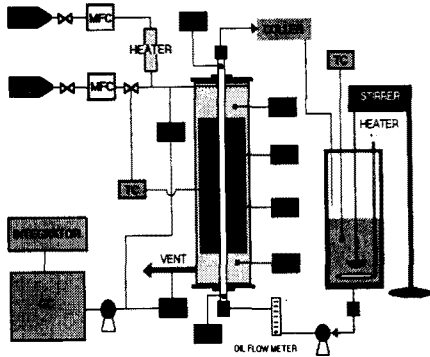


Fig.1 Schematic of experimental apparatus for a fin type catalytic heat exchanger

### 2.3. 증류탑 Reboiler 적용의 실증용 소형 촉매 열교환기

SM 증류탑에 적용하기 위한 실증 실험으로, 열교환 용량이 비교적 작고, 열전달 표면에서의 온도가 높지 않아 실제 증류탑에 적용 가능한 열교환기의 방식은 촉매층이 직접 가열의 열교환 방식보다는 촉매연소 배기가스에 의한 간접적 열교환 방식이 바람직하다고 할 수 있다. 이 방식은 혼합기를 통해 유입된 혼합가스가 Honeycomb 촉매가 있는 연소기에서 촉매 연소 반응을 일으킨 후 그 배기가스에 의해서 내부 관을 흐르는 열매체에 열 전달이 이루어지는 열교환 방식이다. 연소기로 유입되어지는 예열된 공기와 연료는 annular 방식으로 분사되며, 세라믹 폼을 통해 혼합되어진다. 혼합된 가스는 다단식으로 구성되어 있는 연소기 내부의 Honeycomb 촉매에서 2차 촉매 연소 반응을 일으킨다. 열매체로는 물을 사용하였으며, 전체 시스템에 대한 열교환 성능 및 연소 특성을 실험하였다. 이에 대한 전반적인 시스템의 개략도는 Fig.2와 같다.

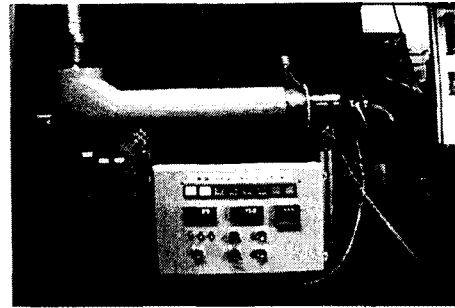


Fig.2 Schematic of small scale catalytic heat exchanger to apply to reboiler

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 촉매 특성분석 및 활성물질 선정

감마-알루미나에 Pt, Pd, Rh, Ru를 각각 0.5 wt% 담지한 촉매에 대한 LPG 혼합가스의 연소 실험결과는 Fig.3과 같이 보였다. Ru을 담지한 촉매가 가장 낮은 온도에서 50%의 전환율( $T_{50}$ )을 보이거나 온도를 내리면서 조사한  $T_{50}$ 은 약 80 °C 높은 온도에서 형성되었다. 이는 담지된 Ru이 감마-알루미나의 표면에 잘 고착되어있지 않고, 온도가 올라감에 따라 소결되었거나 증발하였기 때문으로 생각된다. 한편 같은 무게 기준으로 담지하여 다른 촉매의 절반 정도로 담지된 Pt 촉매는 온도를 올리면서 조사한 전환율보다 온도를 내리면서 조사한 반응 결과가 더 활성이 보다 나은 전형적인 hysteresis 현상을 보여 동일한 몰 기준으로 하였을 경우 보다 우수할 것으로 판단된다. 또한, Pd를 사용한 촉매에서는 온도를 올리면서 조사한 반응 결과와 온도를 내리면서 조사한 반응 결과가 크게 차이가 없고, Ru 담지 촉매보다 높은 온도에서  $T_{50}$ 이 형성되었으나, 장기적으로 사용할 경우 좋은 활성을 오랫동안 유지

할 수 있을 것이라는 예측을 할 수 있다.

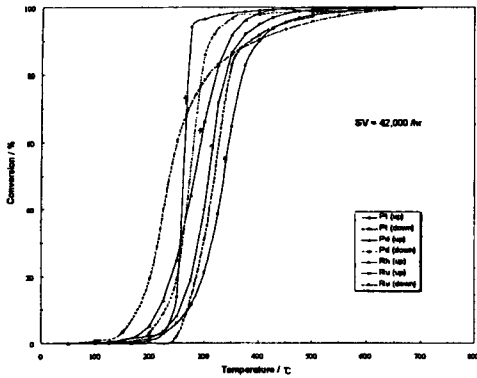


Fig.3 Catalytic activities of Pd, Pt, Ru, Rh over LPG

Fig.4는 LPG 혼합가스에 대한 Pd와 Pt의 담지량에 따른 연소촉매 활성에 대한 실험 결과이다. Pt의 경우 담지량의 증감에 따라 크게 변동된 값을 보이지 않았으며, 같은 mole%에 상당하는 담지량에 대한 Pd(wt%)와 Pt(wt%)의 전환율 및 활성 온도를 비교하였을 때 Pd가 더 낮은 온도에서 50%의 전환율( $T_{50}$ )을 보이고 있음을 알 수 있다.

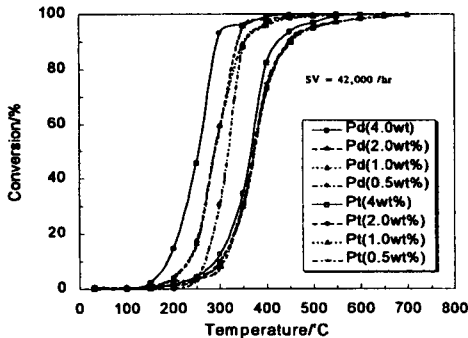


Fig.4 Catalytic activities of Pd and Pt over LPG as a function of wt%

본 연구에서 선정된 실험조건에서 LPG 혼합가스에 대한 실험결과 Pd가 담지된 촉매의 활성이 우수한 것으로 판단되어, 다음의 촉매 열교환기의 실험에는 편에 Pd가 담지된 촉매를 사용하였다.

### 3.2. 연료성분 및 연료가스의 특성

공정 폐가스는 여러가지 다른 성분들이 있으며, 각 공정마다 차이가 크므로 여기서는 감압 정유공정의 폐가스에 대해서만 적용하기로 하며 이에 대한 가스의 조성은 <Table.2>에 나타났다.

<Table.2> Composition of Off-Gas(%)

H <sub>2</sub>	Ch <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> h <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> h <sub>8</sub>
54.7-64.3	14.0-18.8	10.3-13.8	5.4-7.1
C <sub>4</sub> h <sub>10</sub>	C <sub>5</sub> +	C <sub>6</sub> +	H <sub>2</sub> S
4.0	1.3	0.2	45ppm-0.2

<Table.2>에서와 같이 감압 정유공정의 폐가스중에는 수소가 많이 포함되어 있어, 본 실험에서는 이러한 폐가스의 재이용 목적으로 연소기 내부로 유입되어지는 연료(LPG)에 폐가스의 과량 성분인 수소를 첨가한 의사가스를 촉매열교환기의 연소 반응에 적용하였으며, Fig.5와 Fig.6.에서와 같은 실험결과를 얻었다.

Fig.5는 촉매열교환기로 유입되는 가스의 조성과 과량 공기량 변화에 따른 실험 결과를 나타낸다. 과량의 공기 조건에서 연료가스중 수소의 양이 많을수록 촉매층의 온도가 높아져 LPG 전환율은 점차로 커졌으나, 수소를 과량으로 주입하여도 95%이상의 LPG 완전 연소에는 도달하지 못하였다. 이는 연료가스가 지나가는 공간에서 촉매가 담지된 판과 커버의 간격이 약 5mm 이상으로 많이 떨어져있기 때문으로 생각되어, 이러한 단점을 보완하기 위해서는 가능한

핀과 커버의 간격을 더 줄일 필요성이 요구되어지며, 연소되어지지 않고 배기구로 배출되어지는 연료의 후처리 장치가 필요하다.

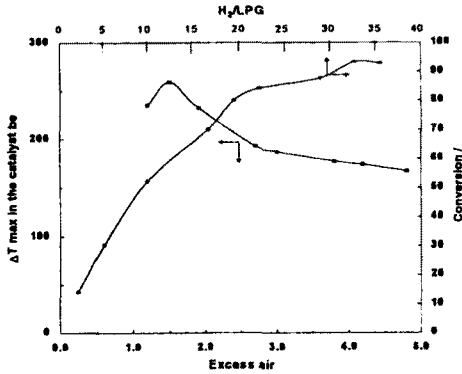


Fig.5 Effects of excess air ratio and H<sub>2</sub>/LPG

### 3.3. 예열온도 변화에 의한 특성

Fig.6은 오일의 입구 온도가 130℃이고, 0.3 L/min로 흐를때, 공기와 LPG의 혼합비에 따른 전환율을 나타낸 그림이다. 혼합비가 증가함에 따라 미소한 전환율의 향상을 보이고 있으나, 2.36이상에서는 전환율의 향상을 보이고 있지 않음을 알 수 있다.

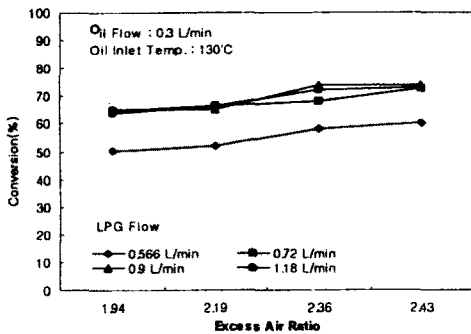


Fig.6 Influences of excess air ratio on conversion

이와 같이 전환율의 향상이 이루어지지 않는 이유는 오일로의 열전달 영향으로 인해 핀 표면의 촉매 반응온도가 낮아지는 원인과 예혼합된 가스가 촉매 표면과 접촉할 수 있는 충분한 시간을 갖지 못하고 핀과 외관과의 간극을 통해 배기구로 배출되기 때문으로 판단되어진다.

Fig.7은 오일의 입구 온도가 130℃이고, 0.3 L/min로 흐를때, 공기와 연료의 혼합비가 2.36인 경우 예열온도에 대한 연소반응의 특성을 나타낸다. 예열온도가 실제 시스템에서의 촉매반응 개시온도 부근인 370-380℃에서는 촉매층의 불안정한 온도 변화로 인하여 예열온도에 따른 전환율의 변화폭이 다소 크게 나타나고 있으나, 400℃ 이후에서는 비교적 안정된 값을 보이고 있다.

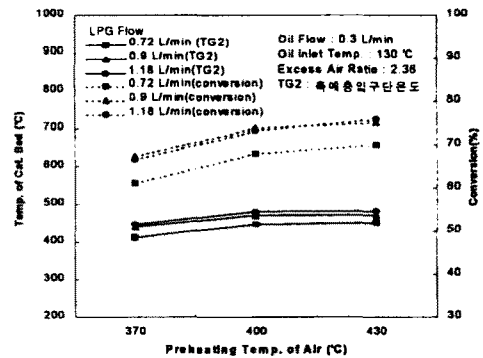


Fig.7 Effects of the preheating temperature of air on conversion and temperatures of the catalytic bed

Fig.8은 오일의 입구 온도가 130℃이고, 공기와 연료의 혼합비가 2.36인 경우 유입되는 오일의 량에 대한 연소반응의 전환율과 촉매층의 입구단온도를 나타낸다.

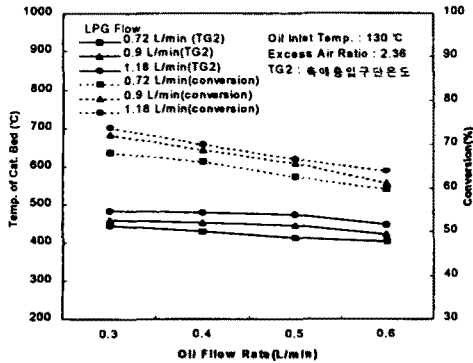


Fig.8 Effects of oil flow rate on conversion and temperatures of the catalytic bed

Fig.9는 유입되는 오일량이 0.3 L/min 이고, 공기와 연료의 혼합비가 2.36인 경우 유입되는 오일의 온도에 대한 연소반응의 특성을 나타낸다.

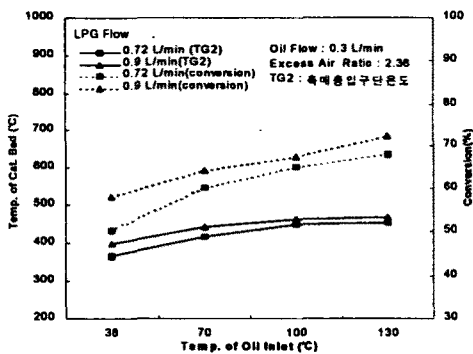


Fig.9 Effects of oil inlet temperature on conversion and temperatures of the catalytic bed

그림에서와 같이 유입되는 오일의 온도와 양은 열원인 핀의 표면에서 전달되어지는 열전달량에 많은 영향을 미치고 있음을 알 수 있다. 특히 동일한 오일의 입구온도 조건하에서 오일량을 변화하면서 실험한 결과 오일의 양이 많아질수록

촉매층의 온도 및 전환율에 많은 영향을 미치고 있음을 알 수 있다. 이것은 오일의 양이 증가함에 따라, 즉 오일의 유입 속도가 빨라짐에 따라 튜브내의 열전달 표면의 온도가 급속히 낮아져, 촉매층의 반응온도에 영향을 미친 것으로 판단되어진다. 또한 Fig.9에서 오일의 입구 온도가 70°C 이하에서는 촉매층의 온도가 반응 개기온도까지 떨어져 전환율의 급격한 감소에 영향을 주고 있어, 오일의 입구 온도 역시 촉매층의 반응 온도에 큰 영향을 미치고 있음을 알 수 있다.

Fig.10은 오일의 흐름 방향에 따른 연소반응 특성을 나타낸다. 오일의 흐름 방향이 예혼합가스의 흐름 방향과 같은 경우 촉매층의 온도 하락에 의해 전환율이 저하되는 현상을 보이는데, 이것은 예열된 혼합가스에 의한 초기 촉매 반응이 일어나는 부근에서의 열전달량이 많아 그 하단부의 촉매 반응에도 영향을 미치게 되므로 전반적인 시스템의 성능 저하 요인이 될 수 있음을 알 수 있다. 또한 공급되어지는 오일량이 증가할수록 이러한 영향이 더 크게 나타나고 있음을 알 수 있다.

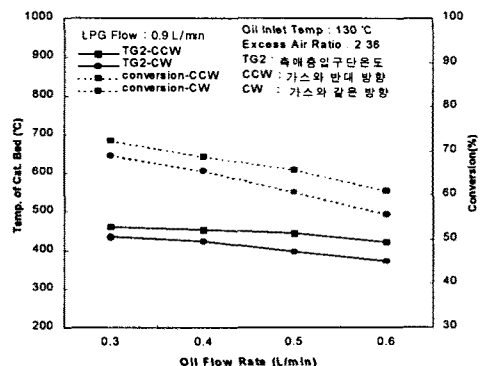


Fig.10 Effects of the oil inlet direction

### 3.4. 증류탑 Reboiler 적용의 실증용 소형 촉매 열교환기의 실험결과

공기량이 60L/min이고, LPG가 0.38L/min, 물이 0.15L/min으로 흐르는 조건하에서 실험한 결과, 95% 정도에 가까운 연료의 연소 전환률과 0.84의 효율(Effectiveness)을 얻을 수 있었으며, 최적의 운전자료를 얻기위해 계속 연구를 수행하고 있다.

## 결 론

1. 본 연구에서 선정한 실험 조건에서 LPG 혼합가스에 대한 촉매연소는 결과 Pd를 담지한 촉매의 활성이 우수하였다. Pd 담지 촉매는 0.5~4 wt%로 담지량이 많아질수록 분산도는 저하되었으나 활성은 증가하였음을 알 수 있었다.
2. 과량의 공기 조건에서 연료가스중 수소의 양이 많을수록 촉매층의 온도가 높아져 LPG 전환율이 상승하였다.
3. 오일의 입구 온도와 오일량의 변화는 열전달 성능에 많은 영향을 주고 있음을 알 수 있다. 특히 동일한 입구 온도 상에서 오일의 량 변화는 촉매층의 온도와 전환율 및 오일로의 열전달이 일어나는 튜브의 표면 온도를 결정짓는 중요한 인자임을 알 수 있다. 또한 오일의 방향이 혼합가스의 방향과 같을 경우에는 예열된 혼합가스에 의해 초기 촉매 반응이 일어나는 부근에서의 열전달량이 많아 충분한 예열 효과를 기대하기가 힘들뿐 아니라 그 하단부의 촉매 반응 온도에도 영향을 미치게 되므로 연소 전환율 및 전반적인 시스템의 성능 저하 요인이 될 수 있

음을 알 수 있다.

4. 촉매 반응열이 직접적인 열교환의 원인이 되는 경우에 비해 촉매연소후 배기가스에 의한 간접적 열교환 방식은 더 안정된 촉매층 온도 및 향상된 전환율을 얻을 수 있었다.
5. 전환률의 향상을 위해 촉매활성물질의 개선 및 간극을 통해 배기구로 배출되어지는 연료의 후처리 장치가 요구되어지며, 앞으로 수치해석을 통한 연소기 내부의 온도 및 유동장 특성을 계산하여 실험결과와의 비교를 통해 촉매 열교환기의 연소 및 열전달 특성을 파악하려고 한다.

## 참고문헌

- (1) 강성규 외 5인 1996. '충진형 촉매 연소식 열교환기 개발 연구(I)' KIER-961163 한국에너지기술연구소
- (2) 조순행 외 '공해저감 에너지공정 기술개발(석유화학공장)', KIER-971260, 한국에너지기술연구소
- (3) R.A. Clyde "Catalytic heat exchanger", US Patent No.4, 420, 462, Dec.13, 1983