

촉매산화연소법

1. 서두

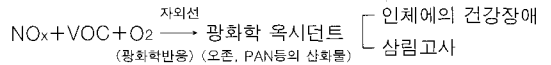
「성층권오존층파괴」, 「지구온난화」, 「국경을 초월한 대기오염」 등 지구환경보호에 관한 국제적 협력이 21세기를 향해서 착실히 진행되고 있다.

고정 발생원으로부터 배출되는 대기오염물질의 제어라고 하는 관점에서 볼 때, 일본은 1972년 5월에 악취방지법이 시행된 이래 20여년 동안 좋은 성과를 얻고 있다. 한편 유럽과 아메리카에 있어서는, 광화학 스모그발생에 따른 동식물에 악영향의 원인이 되는 질소화합물과 휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compounds : VOCs)을 중시하고, 특히 VOC배출억제강화를 위해 미국에서는 1990년 대기정화수정법(The Clean Air Act Amendments of 1990 : CAA's), 독일에서는 1986년에 대기정화관리기술 지침 (TALUFT), 또한 유럽에는 1992년 국가연합유럽경제위원회(ECE)의정서에 의해 「국경을 초월한 대기오염 방지와 VOC삭감계획」 등으로 엄격한 VOC규제방침을 세워놓고 있다.

일본의 경우 탄화수소류는 국가에 의해 일원적인 범규제가 시행되고 있지 않지만, YOKOHAMA시, CHIBA현, SAITAMA현에 이어 OSAKA가 1994년 11월부터 구체

적인 탄화수소 배출제어를 강화했다.
VOCs 규제 배경은 아래와 같다.

(1) 광화학 스모그 발생원인과 동식물에의 영향



(2) 유해화학 물질의 억제

- 발암성
- 성층권 오존층 파괴 (할로젠화 탄화수소류)
- 악취공해(악취화학물질)
- 지구온난화(대류권 오존, 염소계용제의 증가)

고정 발생원에 의해 발생된 악취물질이나 VOCs억제기술은 다음의 두가지로 크게 구분할 수 있다.

- (1) 대체기술 : 사용원재료의 변환(유기용제 → 수용성화) 도장방법의 개선
- (2) 처리기술 : 배출가스의 처리방법

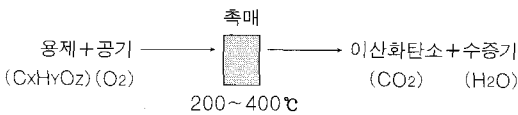
상기 (2)항의 처리기술로 현재 채용되고 있는 주요한 방법에는,

- 직접연소법(축열식 연소법을 포함)
- 촉매산화연소법
- 약제세정법
- 생물탈취법

등이 알려져 있다. 이것들은 배기가스중에 포함된 성분과 그 농도에 따라 적용의 적합, 부적합이 판정되기 때문에 여러가지를 충분히 검토한 후 경제성을 고려해서 선택할 필요가 있다. 아래에서는 악취물질류 및 VOCs를 저에너지 소비로 높은 효율을 발휘하는 촉매산화연소법을 소개한다.

2. 촉매산화연소기술

촉매산화연소법은 배기가스중에 포함되어 있는 가연성 물질을 촉매에 의해 연소시키는 방법으로, 화학적으로는 통상 연소와 동일한 산화반응이며, 가연물질이 탄화수소인 경우 완전연소에 의하여 무해, 무취의 CO₂와 H₂O로 된다.



직접연소법은 700℃~800℃의 고온을 필요로 하는 것에 반해, 촉매산화연소법은 200℃~400℃의 저온에서 운전되기때문에 많은 Energy 절감효과를 기대할 수 있으며, 또한 저온으로 접촉산화됨으로써 직접연소에 의해 생성되는 질소산화물(Thermal NO_x)이 없는 등의 특징이 있다.

2.1 산화연소촉매

촉매는 통상 백금(pt), 파라듐(pd)을 활성금속으로 한 귀금속촉매가 주류를 이루고 있으나, 일부에서는 망간(Mn)계 촉매 또는 복합산화물의 일종인 Perovskite型촉매((ABO₃)의 조성을 가지고 있는 결정구조의 하나)도 사용되고 있다. 산화활성의 차이에 따라 필요촉매량, 사용온

도, 내피독성 및 열안정성 등을 종합적으로 고려하면 귀금속촉매가 유리하다고 할 수 있다. 촉매의 구조로서는, 반응속도가 빠른 촉매의 표면부근에서 반응이 진행되기 때문에 활성금속을 담체의 표면부분에 담지시킨 표면형촉매이다. 촉매의 형상은 다공질입상알루미나를 담체로 하는 입상촉매, Cordirite조성의 하니컴촉매 및 금속을 담체로 한 금속촉매가 주류를 이루고 있으며, 기타 섬유상 CROSS촉매도 있다. Nikki-Universal사가 개발한 NM 촉매(catafoam)는 니켈크롬(Ni-Cr)합금의 발포금속을 담체로 한 금속촉매이며, 종래의 금속촉매를 개량한 것이다. 이 촉매는 반응율이 높고, 기계적, 열적충격에 내구성이 있는 등 많은 우수성을 가지고 있어 여러분야에서 사용하고 있다.

이러한 촉매의 특성비교를 [표 1]에 나타내었다.

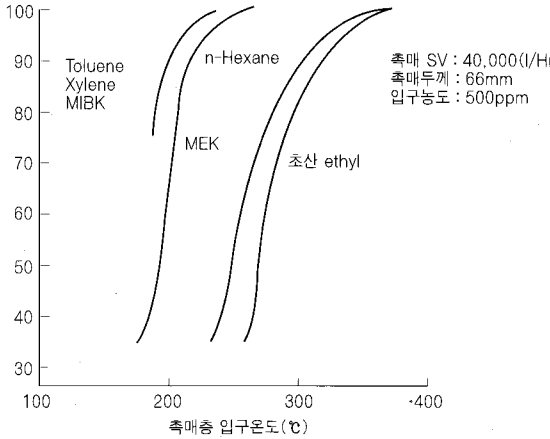
[표 1] 촉매특성비교

항목	NM촉매	Honeycomb촉매	입상촉매
담체성분	발포상금속 (Ni-Cr)	코지라이트 (SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -MgO)	알루미눔 (γ-Al ₂ O ₃)
표준SIZE(mm)	440×590×11'	150□×50' 50□×30'	φ 2.5~4.0 φ 4.0~6.0
충진비중	0.5~0.7	0.6~0.7	0.4~0.8
기계적강도	大	小	中
내열충격성	大	小	中
압력손실	中	小	大
반응효율	大	中	大
표준SV처(1/Hr)	4万~5万	3万~4万	2万~3万

상기의 산화촉매는 가연성가스를 낮은 온도에서 산화연소시키는 기능을 가지고 있으나, 그 선정기준은 대상가스의 종류, 온도, SV등의 처리조건에 따라 다르며, [그림 1]에 주요한 유기용제에 관한 반응율과 온도의 관계를 나타내었다. 또, 촉매의 사용량은 SV를 표준으로 해서 결정하고 있다. SV(공간속도-Space Velocity)라고 하는 것은 1시간당 처리가스량(촉매통과량)을 촉매량으로 나눈 수치(단위, 1/Hr)이므로, 처리가스량을 공간속도로 나눈 것에 따라 촉매량을 구할 수가 있다.

$$\text{공간속도 : SV(1/Hr)} = \frac{\text{처리가스량(Nm}^3\text{/Hr)}}{\text{촉매량(m}^3\text{)}}$$

[그림 1] NM-12 촉매의 반응율



2. 2 적용분야와 실적

공장에서 배출되는 가스조성은 가지각색이다. 특히 도

장, 인쇄건조공정 또는 석유화학공장에서 발생하는 가연성 물질을 포함한 배기가스는 산화연소에 의해 반응열을 생성하고 촉매출구의 온도가 상승하므로 단순한 탈취처리 뿐만이 아닌 열회수를 할 수 있어 중요한 에너지원으로 이 용할 수 있다.

[표2]에 대표적인 적용분야와 실시예를 표시한다.

3. 촉매성능저하의 촉매독대책

촉매의 성능을 저하시키는 주요 요인은 열에 의한 영향과 촉매독에 따른 것이 있다. 촉매는 통상 300℃~400℃에서 사용되는 경우가 많으나, 가연성물질의 농도가 높은 경우에는 500℃이상에서 사용하게 되어 열노화가 일어난다. 열노화의 원인은 주로 촉매상의 백금입자가 고온일수록 활발하게 이동하며 응집·성장함에 따라 활성의 정도가 감소함과 동시에 담체 알루미나의 표면적이 감소하는

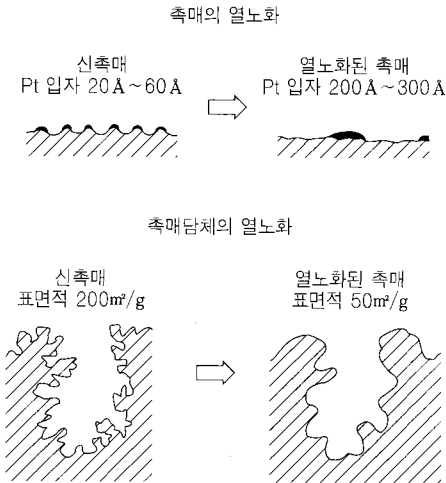
[표 2] 촉매산화법의 적용분야와 실시예

분야	배기가스성분	처리용량 (Nm ³ / min)	처리온도		사용시간 (재생포함)	비고
			촉매입구	촉매출구		
OFFSET인쇄	알데히드, 케톤류 등	30~120	350~380	380~450	5~7	Tar분 많음. 전처리제사용
그라비아인쇄	톨루엔, 초산에틸, MEK등	50~200	280~300	400~500	5~7	△ T가 높아 자연연소됨 Silicone에 주의
자동차 도장	(하도)Cation전착도장 알데히드, 세로솔브등	100~200	350~380	380~400	5~7	Tar분 많음, 자극적 냄새많음 전처리제 필요
제 판	(외연도장) 크실렌, 세로솔브등	60~150	350~380	380~450	5~7	Silicone사용 전처리제 필요
	(내연도장) 크실렌, MIBK등	60~150	350~380	400~450	5~7	촉매독은 적음 인피독에 주의
석유화학공장	프로판, 프로필렌, CO등	200~1000	250~280	450~600	2~4	△ T가 높아 자연연소됨 열회수 가능
에나멜전선	크레졸, 페놀등	5~30	300~400	450~600	2~4	열회수가 주목적. 탈취가 불충분한 경우 개선 가능
Coater	톨루엔, 초산에틸, MEK등	100~300	300~350	450~500	5~7	△ T가 높아 자연연소됨 Silicone에 주의
커피등 식품가공	식물유, 단백질 등	150~300	350	400~450	6~10	NOx의 생성 촉매독은 없음

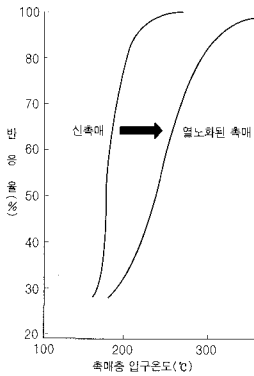
것으로 생각된다. 따라서 가연성물질농도가 높은 경우에는 외부의 공기로 희석함으로써 촉매출구온도를 500℃ ~ 550℃이하가 되도록 조절할 필요가 있다.

[그림 2]에 촉매열노화의 예를 표시한다.

[그림 2] 촉매의 열노화



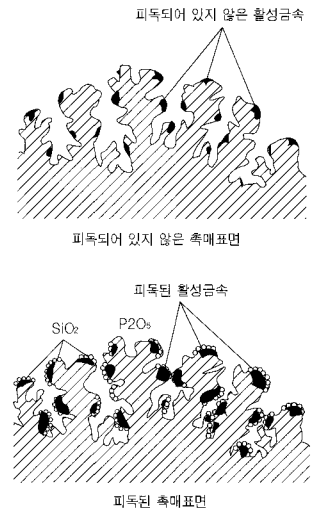
열화에 따른 촉매성능저하



다음에 촉매성능을 저하시키는 물질을 총칭하여 촉매독이라고 하는데, 이것은 촉매표면에 외부로부터 화학적 또는 물리적인 영향을 주어 일시적 또는 영구적으로 촉매활성을 저하시킨다. 촉매독과 그 대책에 관해서는 표3.에 표시된 바와 같다. 이 중에서 실리콘 및 유기인화합물이

배기가스중에 극히 미량 포함되어 있으면 촉매에 의해 산화된 그림3.과 같이 불휘발성인 SiO₂또는 P₂O₅를 생성하고, 백금입자나 담체표면이 피독되어 촉매수명이 단축되는 것이다.

[그림 3] 촉매독에 의한 촉매의 피독 모식도



이 경우에는, 촉매독을 배기가스의 발생원으로부터 제거한다면 최선의 대책이겠으나, 공정상의 필요성과 발생원이 불명확하기 때문에 제거가 그리 용이하지는 않다. 따라서, 촉매독성분을 촉매의 상류층에서 제거하는 것이 효율적인 방법이다. Nikki-Universal社에서는 이러한 촉매독을 분해, 제거하는 우수한 전처리방법을 개발, 공업화에 성공하여, 금속인쇄, 자동차 도장, 기타분야에서 다수의 성공사례를 가지고 있으며, 이러한 촉매산화연소법의 적용분야가 더욱 더 넓어지고 있다.

[표 3] 촉매독 LIST

촉매독	피독성	대책	재생법
찌꺼기·먼지 기타 유기고형물	일시피독	상류에 FILTER 장착	AIR-BLOW 수세
Tar, Oil-Mist	일시피독	촉매입구온도를 승온 Duct의 충분한 보온	500℃에서 공소

유기실리콘화합물	영구피독	전처리제사용	화학세정
유기인화합물	영구피독	전처리제사용	촉매교환
유기금속화합물	영구피독	전처리제사용	촉매교환
할로겐 및 할로겐 화합물	회박-일시피독	촉매입구온도를 승온	해당물질이 없어 지면 성능회복
(Cl ₂ , HCl, HBr 등)	농후-영구피독 (백금, 담체를 상하게 함)	특별히 없음	촉매교환
유황화합물	회박-일시피독	촉매입구온도를 승온	해당물질이 없어 지면 성능회복
(SO ₂ , H ₂ S 등)	농후-영구피독 (백금, 담체를 상하게 함)	특별히 없음	촉매교환

[표4]에 전처리제의 LIST, [그림4] [그림5]에 전처리제의 성능과 실제 배기가스의 Test결과를 나타냈다. 이러한 전처리제를 300℃이하의 저온에서 사용하면, 야니등 탄소분이 전처리제에 축적되어 전처리효과가 감소함과 동시에 막힘이나 발화의 위험이 발생하므로 350℃이상의 분위기에서 사용하는 것이 요구된다. 특히 Tar분이 많은 배기가스의 경우에는 500℃에서 15~20분정도의 「공소」를 정기적으로 실시함으로써 충분한 전처리효과를 기대할 수 있다.

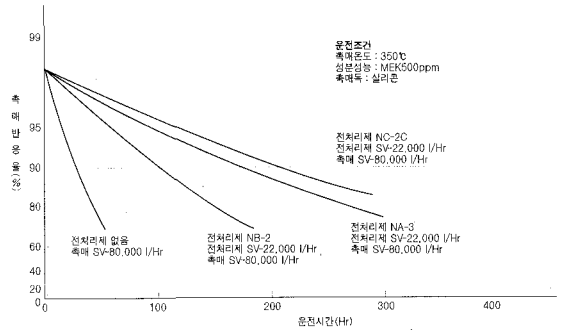
전처리제의 적용에도 불구하고 촉매독을 완전히 제거하는 것은 어렵기 때문에, 장기적인 사용에는 촉매의 성능저하가 일어나게 된다. 실리콘이나 인에 의해 피독된 촉매는 화학세정을 통하여 성능의 회복이 가능하며, 전체적인 촉매의 수명이 통상 5~7년이상이라고 하는 것이 지금까지의 경험으로 확인되고 있다.

[표4] 전처리제의 LIST

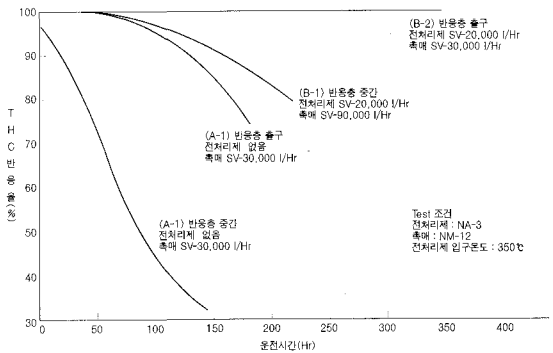
Type	NA-3	NB-2C	NC-2C
항목			
형상	구형	발포체	Honeycomb
담체	알루미나	세라믹	세라믹
표준 SIZE(mm)	φ 3.0~3.5	430×580×40' 430×580×60'	150□×50' 140×190×40' 140×190×50'
입구온도(℃)	350~400	350~400	350~400
압력손실	大	中	小

전처리 효과	大	中	小
사용표준 SV (1/Hr)	5千~2万	3万~5万	2万~4万
가격비	1	3	4

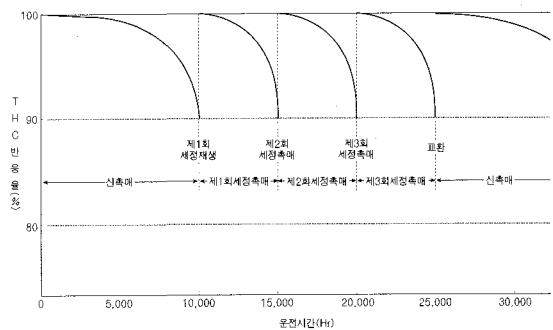
[그림4] 전처리제의 성능



[그림 5] 제관 process로부터의 배기가스 Test결과



세정·재생의 예



4. 촉매연소장치

촉매를 사용하는 장치로서 그림6에 표시한 것과 같은 flow가 일반적이다. 배기가스의 온도는 일반적으로 상온 200℃, 압력은 거의 없는 것이 많으므로 올바른 촉매의 사용을 위하여는 한층 더 압력과 온도를 올려 주는 것이 필요하다. 이를 위하여 사전에 filter로 먼지 등을 제거한 후에 blower로 100~300mmH₂O정도로 송압시키고 이어서 예열용 열교환기로 촉매출구가스와의 열교환에 의하여 온도를 올려 준 후 burner로 필요한 촉매입구온도를 가열승온한다.

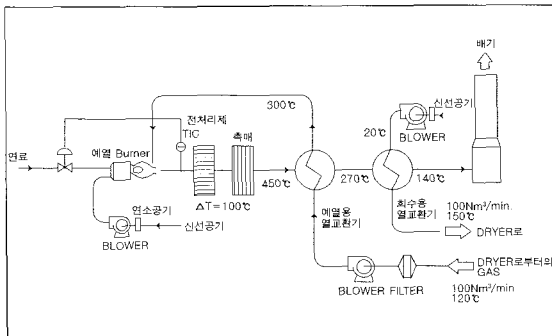
가연성물질농도가 높은 경우에는 열교환기의 저온측의 출구온도가 촉매반응에 필요한 온도까지 승온되기 때문에 burner를 끈 상태로 계속운전되는 자연운전이 가능하게 된다.

이어서 촉매층에서 용제 등의 가연성물질이 연소되어 승온되지만, 승온의 정도는 가연성물질의 종류, 농도에 따라 다음의 식으로 계산할 수 있다.

$$\Delta T(^\circ\text{C}) = \text{가연물질 kg/Hr} * 1/\text{분자량 Kmole/kg} * \text{산화반응열 Kcal/mol} * 10^3 \text{ mol/Kmole} * 1/\text{처리가스량 Hr/Nm}^3 * 1/0.33 \text{ Nm}^3\text{C/Kcal}$$

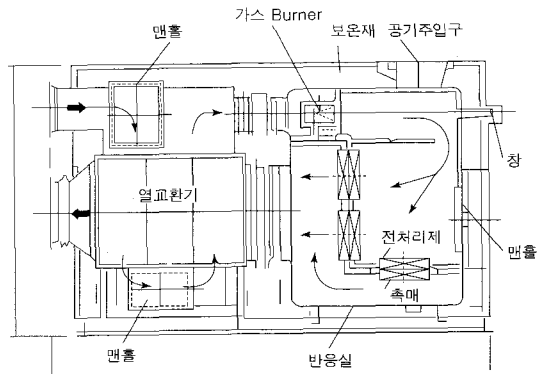
촉매층의 출구가스는 예열용 열교환기에서 들어오는 가스에 열을 방출하여 온도를 낮추어 내보내거나, 또는 열풍과 온수회수를 위하여 한번 더 열교환기를 통과한 후 배출된다. 또한 건조열원으로서 직접사용되는 경우도 있지만, 이 flow는 사용자 개개인의 사정에 의하여 다양한 선택이 가능하다.

[그림6] 촉매산화법 process flow의 대표적인 예.



촉매연소장치는 처리가스의 온도, 조성, 풍량 등의 변동에 대응하여 촉매를 적절한 조건에서 사용할 수 있도록 설계, 제작되어 있다. 따라서, 각종의 이상상태에 대하여 안전을 유지할 수 있는 계측설비가 설치되어 있기 때문에 통상적으로 운전시의 무인화가 가능하며 보수작업도 거의 필요하지 않아 장기간 양호한 기능을 발휘할 수 있다.

촉매연소장치(80~100Nm³/min 용)



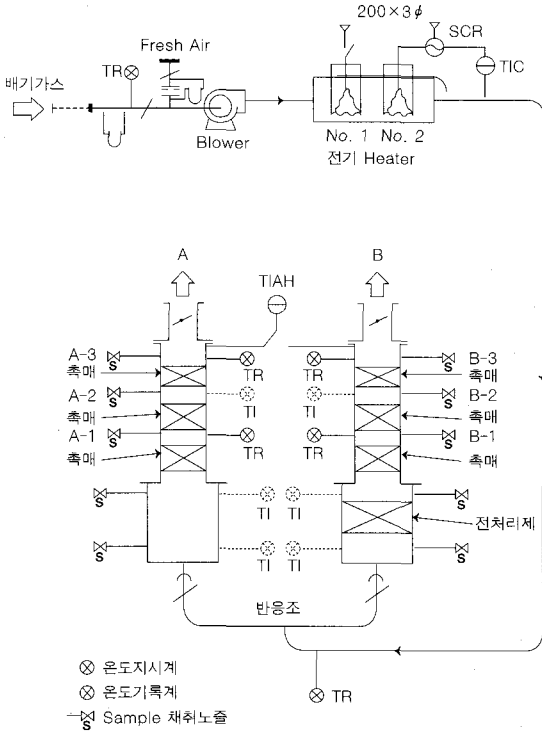
5. 촉매산화연소법의 이점

지금까지 촉매산화연소법에 의한 처리기술에 대하여 그 요점을 소개하였는데, 그 이점은 다음과 같다.

- (1) 높은 처리효율
- (2) 저연비
- (3) 운전이 용이
- (4) 보수관리가 용이

상기와 같이 많은 이점을 지니고 있지만 먼지와 촉매독이 많은 배기가스 또는 염소화합물과 유황화합물을 수백 ppm 함유하고 있는 배기가스등은 대규모의 전처리 설비가 필요하여 경제성이 결여된 경우가 있다. 용제함유농도가 200ppm이하와 같은 저농도의 배기가스에 대하여 활성탄 또는 제올라이트 등을 이용한 농축기로 농축한 후 풍량을 축소시킨 상태에서 촉매산화연소법으로 처리하는 방식이 다수 채용되고 있다. 만일 대상 배기가스가 전혀 알 수 없는 물질로 탈취효율 또는 촉매독 등이 명확하지 않은 경우에는 [그림7]에 표시한 것과 같은 촉매연소식 시험기

를 사용하여 확인시험을 실시하거나 사전의 상세한 조사를 실시하는 것이 촉매산화연소법에 의한 탈취처리를 성공시키는 중요한 요소이다.



(그림7) 촉매산화연소법시험기

6. 촉매산화연소법을 이용한 가전기기 탈취에의 응용

6.1 조리기 및 석유 난방기의 탈취

Oven Range 및 fish roaster 등의 조리기로부터 배출되는 연기와 냄새에 대한 대책으로서 NM촉매와 Honeycomb촉매 등의 산화촉매를 내장한 것이 각 가전 maker로부터 발매되고 있다.

또한, 등유를 연료로 하는 석유난로는 착화 및 소화시의 불완전 연소에 기인하는 냄새와 미량의 일산화탄소를 생

성한다. 이에 대한 대책으로서 방사식 난로의 경우, 연소통의 상부에 촉매를 설치하고 연소가스를 통과시키는 것으로 간단히 탈취가 가능하다. 특히 소화시에는 촉매의 온도가 고온으로 유지되어 있기 때문에 효과가 크다.

6.2 냉장고의 탈취

냉장고내의 탈취방법은 활성탄을 충전시킨 cartridge를 내부에 설치하는 흡착법이 주류였지만, 수년전부터 탈취시스템을 내장하여 적극적으로 탈취하는 이른바 탈취냉장고가 발매되어 현재 완전히 정착되어 있다

이 탈취시스템에는 다음과 같은 촉매가 사용되고 있다.

흡착형 가열분해(ATC) 탈취시스템

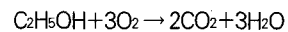
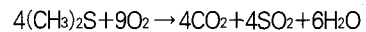
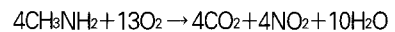
강한 가스흡착력을 지닌 다공질담체의 표면에 산화력이 뛰어난 백금을 고분산시킨 촉매(흡착형가열촉매)를 이용하여 다음과 같은 2단계의 반복공정에 의하여 탈취한다.

(악취가스흡착공정)

악취가스를 함유한 공기를 저온(상온이하)에서 촉매로 접촉시켜 악취를 흡착시킨다.

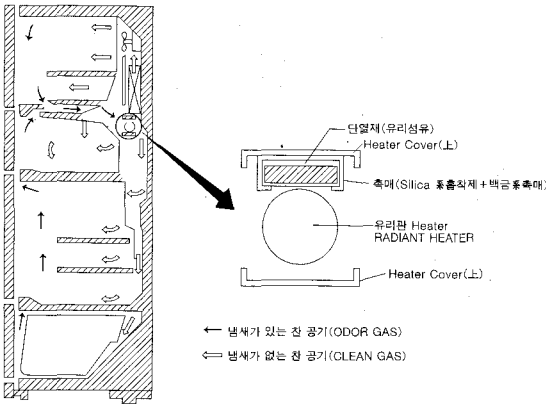
(산화반응공정)

일정한 간격을 두고 촉매를 가열(통상200℃이상)하면 백금의 촉매작용에 의하여 악취성분을 산화분해한다.



촉매의 가열은 본래 냉장고내에 들어 있는 제상용의 유리관 전기 Heater가 이용되고 있으며 (그림8)에 그 구조를 나타내었다.

탈취시스템은 모 가전 maker와 Nikki-Universal社가 공동개발한 방법으로 비용이 적게 들며 탈취효과가 뛰어나기 때문에 그 수요가 확대되고 있다. 또한 본 시스템의 응용으로 유리관Heater에 촉매를 직접 Coating한 Heater관 촉매도 사용되고 있다.



[그림8] ATC탈취시스템 (ATC-DEODORIZING SYSTEM)

하다. [그림9]에 나타낸것과 같이 촉매연소식 탈취장치 (CCS : Catalytic Combustion System)가 적용되고 있는 산업분야를 소개하였으며, Nikki-Universal社와 두영 M&T는 보다 우수한 기술력과 품질보증제도로 그 시장을 개척해 가고 있다.

- 제조업체 : Nikki-Universsal社
- 공급업체 : 두영 M&T (02)557-9227

7. 결론

촉매 산화 연소법은 이상과 같이 악취 및 VOCs를 함유한 배기가스처리에 사용되며 촉매독이 특별히 많지 않은 경우라면 이러한 종류의 대부분의 탈취법으로서 적용가능

[그림 9] 촉매산화연소법이 적용되고 있는 분야

