HWAHAK KONGHAK Vol. 35, No. 5, October, 1997, pp. 791-798
(Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers)

납사 탈황 공정의 상세 모델링 및 동적모사

오 민† · 장의종

LG엔지니어링(주) 공정부
(1997년 6월 14일 접수, 1997년 8월 22일 채택)

Rigorous Modelling and Dynamic Simulation of an Industrial Naphtha Hydrodesulfurization Process

Min Oh† and Eui Jong Jang

LG Engineering Co. Ltd., Process Department
(Received 14 June 1997; accepted 22 August 1997)

요 약

상업 운전 중인 납사 탈황 공정의 상세 모델링을 2차원 공간(축 방향과 반경 반향)에 대하여 수행하였다. 탈황 반응식은 Gate 등이 제안한 반응식을 사용하였으며 실험 상수들은 설계 데이터와 운전 데이터로부터 구하였다. 탈황 반응기의 수학적 표현은 편미분식과 비 선형 대수식의 조합으로 이루어져 있다. 개발된 수학적 모델식에 기초하고, *gPROMS* 소프트웨어 패키지를 이용하여 상업 탈황 반응기의 동적모사를 수행하였다. 동적모사를 위한 수치해석법은 orthogonal collocation method on finite elements를 사용하였다. 동적모사를 위한 여러 파라미터들은 실공정 건설을 위한 설계 데이터를 이용하였으며 동적모사 결과를 설계 및 운전 데이터와 비교하였다. 이때 그 편차는 3 % 미만으로 나타났다. 위의 결과를 바탕으로 하여 납사 탈황 공정에 대한 모델식 및 동적모사의 여러 응용에 관하여 논하였다.

Abstract—A rigorous mathematical model of an industrial naphtha hydrodesulfurization(HDS) reactor is developed in two dimensional spatial fields. Reaction kinetics proposed by Gate et al. is used for HDS reaction and the values of empirical parameters are calculated from design and operation data. The resulting mathematical statement of the HDS reactor is described in terms of a mixed set of partial differential and non-linear algebraic equations. Based on the mathematical model, dynamic simulation of a commercial HDS reactor is carried out using *gPROMS* software package. Orthogonal collocation method on finite elements is employed as a numerical solution method to solve the problem. Actual design data are utilized for dynamic simulation and the results are compared with design and operation data. The deviation between them is less than 3 %. Considering the achievements of this work, some applications of model-based dynamic simulation of the naphtha HDS are discussed.

Key words: *Naphtha HDS, Dynamic Simulation, Modelling, Orthogonal Collocation on Finite Element*

1. 서 론

석유정제 공정 중 탈황 공정에 대한 운전 및 관심은 오래 전부터 가져왔고 환경규제의 정도가 높아짐에 따라 필요성은 점점 증가하고 있다. 현재 전세계적으로 많은 탈황 공정 시설이 건설되어 운전되고 있고 앞으로도 이와 같은 시설은 더욱 늘어날 전망이다.

탈황 공정은 크게 원료에 포함된 황 성분을 다음 단계에서 분리가능한 황 화합물로 반응을 시키는 반응 부분과 반응된 황 화합물을 목적물과 분리하는 분리부분의 두 부분으로 나눌 수 있다(Mcketta [1]). 화학 반응 부분은 촉매가 충진되어 있는 반응기에서 일어나며 원료는 수소가스와 함께 반응기에 유입되어 반응을 일으키는 수첨탈황 반응이 일반화되어 있다. 분리부분은 반응물 중 황화 수소가스를 분리시킴으로써 반응물로부터 황성분을 제거해 준다.

여기서 촉매가 충진되어 있는 반응기에서의 화학 반응 부분은 탈황 공정의 핵심이며 선진 외국에서는 원료의 변화에 따른 여러 종류의 탈황촉매가 개발되어 상용화되어 있으며, 많은 실험적 자료도 축적되어 있는 상태이다. 그러나 국내 산업 현장에서의 촉매관련 연구는 촉매 자체의 설계보다는 촉매의 특성 및 성능을 확인하고 현장 조업시 운전 데이터를 수집 및 분석하는 정도이며 촉매 자체의 상세 연구 또는 신 촉매 개발 등 적극적인 기술 개발 상태는 미흡한 실정이다.

석유정제 공정에 대한 국내에서의 설계 수준은 분리부분에서는 일정 수준의 기술력 및 경쟁력을 확보하고 있는 상태이다. 그러나 촉매반응이 수반된 화학 반응 부분에서의 기술축적은 매우 부족하며 거의 외국 라이센서의 기술을 도입해와 그대로 사용하는 실정이다. 국내 엔지니어링업계에서 해외 플랜트 수주시 입찰방식은 일괄수주방식이 증가하는 추세며 외국업체와의 수주 경쟁은 점점 더 치

열해 질 것이라 예상된다. 외국업체들이 국내사와의 경쟁을 우려하여 보유하고 있는 화학 반응 부분에서의 기술 자체를 판매하지 않을 경우도 생각해 볼 수 있다. 이런 경우에는 국내 엔지니어링업계의 해외 플랜트 수주 능력은 분리 부분에서만 입찰할 수밖에 없는 절름발이일 수밖에 없으며 경제성 또한 매우 낮을 것이 확실하다. 앞으로 분리 부분은 더 강화하고 화학 반응 부분에서도 일정한 기술력을 확보해야만 현 수준보다 한 걸음 더 나아간 기술 경쟁력이 확보될 것이다.

화학 반응 부분에서의 기술 축적 및 설계 능력 확보를 위해서 먼저 선행되어야 할 연구는 실험실에서 얻어진 많은 자료들을 이용하여 촉매 반응식, 물질수지 및 에너지 수지에 근거한 동특성 연구 등을 수행하는 것이다. 이와 같은 연구 결과를 응용하면 외국 라이센서사에서 제공한 조업 조건 등을 확인하고 조업 조건 변화시 새로운 조업 조건을 예측 및 제시할 수 있는 기술력 확보가 가능하다. 이에 더하여 촉매 라이센서사의 기본 자료를 바탕으로 하고 모사 결과 및 동특성 파악을 응용하여 기본 설계 및 상세 설계를 적절히 수행할 수 있다.

이와 같은 산업계의 당면 과제를 고려하여 본 연구는 납사 탈황 공정의 반응 부분에 대하여 상세 모델링을 하고 동적모사를 수행하였다. 반응 부분의 수학적 모델식은 물질 수지식과 에너지 수지식이 포함된 편미분 방정식과 반응식을 나타내는 비선형 대수 방정식이 혼합된 형태로 이루어져 있다. 반응식은 탈황 공정에 대한 여러 문헌(Frye와 Mosby[2], Satterfield와 Roberts[3], Gates 등[4])들을 참조하고 설계 데이터와 비교하여 가장 적절한 것으로 사용하였다.

수지식과 반응식이 포함된 모델식은 Partial Differential Algebraic Equations(PDAEs)로 표현되며, 이와 같은 수학 모델과 이산 변수를 다루기에 적절한 *gPROMS*모델링 패키지(Oh와 Pantelides[5], 박선용 등[6])를 사용하여 동적모사를 수행하였다. 동적모사 수행시 반응식과 관련된 여러 파라미터들은 상업 공정 설계시 사용되었던 여러 데이터들과 실제 운전 데이터들로부터 구해졌다. 설계 조건 및 여러 운전 조건에서 동적모사를 수행하여 보았으며 운전 중 여러 주요 요소들의 변화(예, 수소가스의 분압)에 대하여 동적응답을 검토해 보았다. 또한 이를 바탕으로 응용될 수 있는 분야 및 방향에 대하여 기술하였다.

2. 탈황반응

2-1. 원유에서의 황 및 황 화합물

원유에는 황, 질소, 산소 등의 유기 화합물과 니켈, 바나듐, 철, 비소 등을 포함하는 organometalic 화합물 등이 미량 포함되어 있다. 원유중에 황은 약 2-3 wt% 포함되어 있지만 함량은 원유의 종류에 따라 변화하며 황 화합물의 종류도 변화한다. 원유에 포함되어 있는 여러 황 화합물의 종류는 여러 문헌에 보고되어 있다(예, Meyers [7]). 황화 수소와 황은 원유에 녹아있는 형태로 존재하는데 이 화합물들이 석유정제 공정의 운전시 발생하는 부식 문제를 유발시킨다. 수첨 탈황 반응에서 제거하기 어려운 황은 아스팔텐과 결합된 형태이다. 아스팔텐은 분자량이 대략 10,000정도이고 황뿐만 아니라 질소도 포함되어 있고 니켈과 바나듐 등도 미량 존재한다.

2-2. 탈황 촉매

탈황 반응에서 가장 일반적으로 사용되는 촉매는 코발트/몰리브덴(CoMo) 또는 니켈 산화물/몰리브덴(NiMo) 형태이며 넓은 표면적을 갖는 알루미나 담체를 사용한다. 몰리브덴은 일반적으로 활성 탈황 성분(active desulfurization component)이고 코발트 또는 니켈은 촉매의 활성도를 증가시키는 촉진제로 작용한다(Twigg[8], Tarhan[9]). 코발트/몰리브덴촉매는 직류(straight-run) 석유 유분인 경우에 많이 사용되며, 니켈 산화물/몰리브덴촉매는 polyaromatics saturation 또는 질소 제거 등이 필요한 경우에 자주 사용된다. 니켈-텅스텐(NiW) 촉매도 황, 질소 제거 및 방향족 포화를 위하여 높은 활성도가 필요한 경우에 사용된다. 가벼운 석유 유분의 탈황에 사용되는 대부분의 촉매는 니켈 산화물, 코발트 산화물, 몰리브덴의 형태이며 담체는 알루미나이다. 코발트-몰리브덴(CoMo) 촉매는 납사 탈황 공정을 위하여 산업체에서 광범위하게 이용된다. 촉매는 일반적으로 구형 또는 펠렛 형태로 이루어져 있다.

2-3. 탈황 반응

탈황 반응기에서는 탈황 반응외에도 탈질소 반응, 탈산소 반응, 올레핀 포화 반응 등의 부반응도 동반한다. 가벼운 석유 유분에는 다양한 황 화합물들이 존재한다. 이들에 대한 기본 반응 메커니즘을 살펴보면 탈황 반응은 수소가 첨가되고 탄소-황 결합이 끊어져 일어남을 알 수 있으며 탄소-황 결합은 S-H와 C-S결합으로 바뀐다. 유사한 방식으로 질소와 산소도 C-N과 C-O의 결합이 끊어지면서 반응시 제거되며 기본 반응식은 다음과 같이 나타낼 수 있다(Mcketta[1], Gates 등[4]).

$$\text{Nitrogen-containing compound}+H_2 \rightarrow \text{nitrogen-free compound}+NH_3$$
$$\text{Oxygen-containing compound}+H_2 \rightarrow \text{oxygen-free compound}+H_2O$$

C-N과 C-O결합은 C-S결합보다 끊어지기 어렵기 때문에 탈 질소 반응과 탈 산소 반응은 탈황보다 상대적으로 반응이 적게 일어난다. 다른 부반응인 올레핀 포화반응은 불포화 탄화수소 분자에 수소가 첨가되어 일어난다. 예를 들면,

$$R-CH=CH-R'+H_2 \rightarrow R-CH_2-CH_2-R'$$

올레핀 포화반응은 쉽게 일어나며 상당한 발열반응이다. 또한 방향족 링은 상당한 가혹 조건하에서만 수소첨가 반응이 일어난다.

3. 수첨 탈황 공정

3-1. 공정개요

납사의 수첨 탈황 반응은 촉매 개질 및 이성화 반응 공정의 전처리 단계로서 광범위하게 이용된다. 반응은 높은 온도 및 압력하에서 납사 원료를 수소와 함께 고정 촉매층을 통과시켜 이루어 진다. 주 목적은 황 성분 제거에 있으며 탈질소 반응, 탈산소 반응, 올레핀 포화반응도 동시에 일어난다. 이런 부반응들은 개질 반응 및 이성화 반응시 사용되는 귀금속 촉매들을 피독시키는 질소, 산소, 올레핀 등을 제거시키는데 유용하다. 황과 질소는 반응기에서 대부분 제거되며 반응기 출구에서 0.5 ppm 또는 그 이하를 나타낸다. 탈황 반응 공정의 대략적인 흐름을 Fig. 1에 나타내었다.

수소가 과량 포함된 가스(70 % H_2 이상)가 납사 원료와 합쳐져 완전히 기화되어 주어진 반응조건으로 고정 촉매층을 통과하며, 이 과정동안 탈황 반응이 이루어진다. 반응기 유출물은 열교환되어 분리탑으로 유입된다. 분리탑에서 플래시되는 가스는 수소가 과량 포함되었으며 메탄, 에탄, 미량의 황화수소, 암모니아 등이 약간 포함되어 있다. 수소를 과량 포함한 가스는 보충 수소 가스와 합쳐져 납사 원료와 함께 반응기로 재순환되어 유입된다. 분리탑에서 액체 유출물은 스트리퍼로 보내져 액체에 녹아있는 황화수소 또는 암모니아를 제거하며 납사제품과 C_3와 C_4로 분리하는데 이용한다. 스트리퍼는 다음 단계인 촉매 개질 반응에서 사용되는 귀금속 촉매를 보호하기 위하여 납사에 포함된 황 함량 규격을 맞추도록 운전된다.

3-2. 주요 공정운전 변수

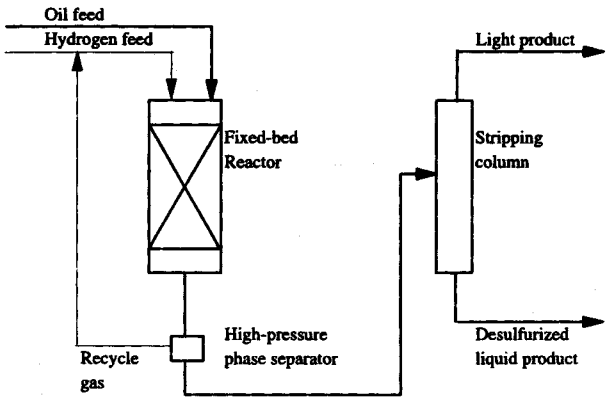

Fig. 1. Typical flow diagram of naphtha HDS process.

수첨 탈황 반응에서 운전 조건을 결정하는 제일 중요한 인자는 (1) 원료의 특성, (2) 제품의 규격이며 이들 인자에 따라 운전 모드가 결정된다. 원료의 특성에 따라 제품의 규격을 맞추기 위하여 운전조건들을 변화시키며, 이때 고려해야 할 주요 공정 운전 변수들은 다음과 같다.

3-2-1. 공간속도

공간속도(LHSV)는 다음과 같이 나타낸다.

$$\text{공간속도} = \frac{\text{원료의 시간당 유속}\,(m^3/\text{hour at } 15℃)}{\text{촉매 충진량}\,(m^3)}$$

다른 모든 운전 조건들이 일정하게 유지될 때 공간속도의 증가는 제품의 황 성분 증가를 초래하며 이 상태에서 일정한 제품 규격을 만족시키려면 반응온도/수소분압을 높여서 반응 가혹도를 증가시켜야 한다. 납사 탈황 반응시 공간속도는 원료의 종류에 따라 변화될 수 있다. 버진(virgin) 납사의 경우 공간속도는 7-15의 범위이며 분해(cracked) 납사는 3-6의 범위이다.

3-2-2. 수소 분압

탈황 반응은 원료에 수소가 첨가되어 일어나는 수첨반응이기 때문에 수소 분압을 증가시키면 다른 운전 조건들이 일정하게 유지될 때 탈황 반응, 탈질소 반응, 올레핀 포화반응, 탈산소 반응도 증가한다. 탈화 반응 정도는 일반적으로 수소 분압에 대해서 1차로 나타난다(Gates 등[4]). 수소 분압은 (1) 전체 압력, (2) 가스 순환율, (3) 순환 가스 중의 수소 농도 항으로 표현될 수 있다. 버진납사의 경우 일반적으로 순환가스 중의 수소분압은 4-10 kg_f/cm^2의 압력으로 유지시켜 준다.

3-2-3. 온도

반응기내의 반응 온도를 높이면 탈황 반응 및 다른 부반응이 증가한다. 반응 온도는 설계시 정해진 초기 운전모드와 말기 운전모드에서의 반응온도 범위내에서 운전되며, 이런 온도 변화는 촉매의 활성도에 따라 변화한다. 반응기가 지속적으로 운전되면 촉매는 점차적으로 활성도를 상실하며 이를 보상하고 제품 규격을 맞추기 위해서는 서서히 반응온도를 높이면서 운전한다.

4. 수학적 모델

납사 탈황 공정의 수학 모델을 수립함에 있어 다음과 같은 가정이 사용되었다.

a. 모든 공정변수의 특성치는 반응기의 2차원 공간(축방향 및 반경방향)에 따라 변화한다.

b. 모든 공정변수의 특성치의 시간에 대한 변화 역시 고려하였다.

c. 반응기내의 물성치는 상수로 가정하였다.

d. 반응기내에서의 유속은 일정하다.

e. 가상의 균일모델(pseudo homogeneous)을 사용하였다.

f. 탈황 반응만 고려하고 나머지 부반응은 무시하였다.

g. 원료납사에 포함된 황 화합물은 황의 형태로만 존재한다.

4-1. 물질수지

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial z}(v_z c_i) + \frac{\partial}{\partial z}\left(\varepsilon D_z \frac{\partial c_i}{\partial z}\right) + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(\varepsilon D_r \frac{\partial c_i}{\partial r}\right) + v_i r \rho_b$$

$$\forall z \in (0,\ L),\ r \in (0,\ R)$$

경계 조건 :

1) $-\varepsilon D_z \dfrac{\partial c_i}{\partial z} = v_z (c_{i0} - c_i)$ @z=0, r∈[0, R]

2) $\dfrac{\partial c_i}{\partial z} = 0$ @z=L, r∈[0, R]

3) $\dfrac{\partial c_i}{\partial r} = 0$ @z=0, z∈(0, L)

4) $\dfrac{\partial c_i}{\partial r} = 0$ @r=R, z∈(0, L)

여기에서 t, z, r은 각각 시간과 축방향, 반경방향의 위치를 나타내며 c_i는 성분 i의 몰농도(mol/m^3), v_z는 축방향의 유속(m/s), ε는 반응기의 총 공극률, D_z와 D_r은 각기 축방향, 반경방향의 확산도(diffusivity) (m^2/s), v_i는 성분 i의 양론 상수, γ은 반응률, ρ_b는 bulk density(kg/m^3), L은 반응기의 길이, R은 반응기의 반경, c_{i0}는 성분 i의 초기 몰농도이다

4-2. 에너지 수지

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_f c_{Pf} T) = -\frac{\partial}{\partial z}(v_z \rho_f c_{Pf} T) + \frac{\partial}{\partial z}\left(k_z \frac{\partial T}{\partial z}\right) + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(k_r r \frac{\partial T}{\partial r}\right) + \rho_b r(-\Delta H) \qquad \forall z \in (0, L), r \in (0, R)$$

경계 조건 :

1) $-k_z \dfrac{\partial T}{\partial z} = \rho_f c_{Pf} v_z (T_{fi} - T)$ @z=0, r∈[0, R]

2) $\dfrac{\partial T}{\partial z} = 0$ @z=L, r∈[0, R]

3) $\dfrac{\partial T}{\partial r} = 0$ @r=0, z∈(0, L)

4) $-k_r \dfrac{\partial T}{\partial r} = h_w (T - T_w)$ @r=R, z∈(0, L)

여기에서 ρ_f는 유체밀도(kg/m^3), c_{Pf}는 열 용량(J/mol-K), T는 온도(K), k_z와 k_r은 축방향, 반경방향의 열 전도도(J/m-K-s), (−ΔH)는 반응열(J/mol), h_w는 총괄 열전달 계수(J/s-m^2-K)이며 T_w는 반응기 밖의 외부 온도(K)이다.

4-3. 반응식(Gates 등[4])

$$\gamma = \frac{\alpha k_1 P_1 c_s}{k_1 P_1 + k_2 P_2 + k_3 \sum_{j=3}^{nc} P_j}$$

$$k_i = A_i \operatorname{Exp}\left(-\frac{E_i}{RT}\right)$$

α와 k_2는 원료 및 촉매의 특성에 따라 조절되는 경험적인 값들이

Table 1. Values of kinetic parameters

Variables	Value	Unit
α	7.08E-04	-
A_1	1.44E-18	-
A_2	1.43E-05	-
A_3	2.56E-09	-
E_1	-129700	J/mol
E_2	13820	J/mol
E_3	-41100	J/mol

며 α는 일반적으로 원료의 끓는 점이 높아질수록 증가하며 반대로 k_2는 감소한다. j=3이하는 방향족 성분들의 항이다. 반응식의 반응차수 결정은 수소분압에 따라 일반적으로 결정되어 지는데 분압이 낮으면 1차이고 높은 값을 가지면 0차로 나타내어 진다. 위 반응식은 원료 변화에 따라 파라미터들을 경험적으로 결정해야 하는 어려움이 있으며 원료의 밀도가 높을 경우에는 조성분석이 상대적으로 가벼운 원료보다 어려우므로 정확한 반응식 예측이 어렵다. 여기서 황은 원료 성분에 포함되어 있으며 반응 가혹도에 따라 제거율이 변화한다. 본 연구에 사용한 파라미터 값은 Table 1에 나타내었다.

5. 수치해법

앞 절에서 논의된 바와 같이 납사 탈황 공정에 대한 수학적 모델식은 물질수지와 에너지 수지가 포함된 편미분 방정식과 반응식을 나타내는 비선형 대수 방정식이 혼합된 형태이다. 본 논문에서 논의된 모델 식은 아래와 같은 특성으로 인하여 수치적 해를 구하는 방법이 매우 복잡하다.

- 온도, 농도와 같은 시스템의 주요 변수들이 시간에 따른 변화뿐만 아니라 2차원 공간 영역(반응기의 축방향과 반경방향)에서 동시에 변화한다.
- 반응식에 지수항이 포함되어 있어 높은 비선형성을 보여준다.
- 모든 모델링 식은 식들 각자가 개별적, 순차적으로 풀리는 것이 아니라 동시에 연립하여 해를 구하여야 한다.

위의 문제점들을 해결하기 위해서, method of lines기법을 사용하여 Partial Differential Algebraic Equations(PDAEs)를 Differential Algebraic Equations(DAEs)로 변환시킨다(Carver[10], Schiesser[11]). 이 기법은 여러 응용분야에 걸쳐 적용하여 정확한 수치해를 얻을 수 있는 것으로 알려져 있다. Method of lines의 잇점은 많은 변수를 포함한 DAEs에 대하여 빠르고 정확하게 시간에 관한 수치적 적분을 수행할 수 있는 이미 개발된 고급 컴퓨터 프로그램을 사용할 수 있다는 것이다. Method of lines 일련의 군은 유한 차분법, 유한 요소법, weighted residual methods 등을 사용하여 공간 및 시간에 대한 미분항을 포함하는 PDAEs을 시간에 관한 DAEs로 변환시킨다. 이와 같이 변환된 DAEs는 backward differentiation formula에 기초한 시간에 관한 수치적 적분코드(예, Petzold[12], Jarvis와 Pantelides[13])를 이용하여 해가 얻어진다. 예와 같이 많은 DAEs Solver들은 수치해석적으로 많은 문제를 야기하는 stiff한 식들을 포함한 DAEs도 처리할 수 있으며 사용자가 정한 오차 범위내에서 자동적으로 적분 구간 조절과 적분차수를 결정하는 정교한 알고리듬을 사용한다. 납사 탈황 공정을 비롯한 주요 화학공정의 경우에 있어 DAEs의 시스템 크기가 매우 크고 sparse하므로 수치해법 및 컴퓨터 자원의 효율을 극대화시킬 수 있는 sparse matrix technique(Duff[14])이 함께 사용된다. Method of lines를 이용한 전체 수치해법의 과정을 도식적으로 나타내면 Fig. 2와 같다.

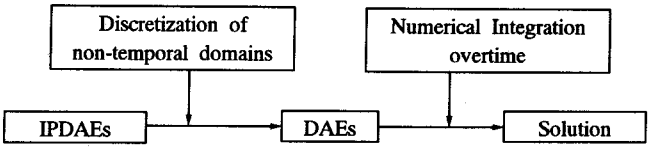

Fig. 2. Two phases approach of the method of lines.

많은 화학공정의 경우 시스템 변수들이 시간 및 공간축에 대한 특정 구간에서 급격한 변화를 보인다. 이에 적절히 대처하기 위해서는 높은 차수의 근사식을 사용한 전체 근사법보다 유한 요소법과 같은 부분 근사법을 사용하는 것이 효율적이며 각 구간별로 낮은 차수의 근사식을 사용할 수 있다. 이와 같은 방법의 또다른 장점으로는 동적모사에 소요되는 계산시간을 현저히 줄일 수 있으며 실제로는 나타나지 않는 수치적 oscillation을 방지할 수 있다. 각 구간에서의 근사 방법으로는 반응공학을 포함한 여러 분야에서 정확한 결과를 나타내는 orthogonal collocation method(Finlayson[15])를 사용하였다. Orthogonal collocation method는 collocation method의 일원으로 collocation points를 근사함수의 보정(normalized)된 근으로 선정하여 임의로 선택된 collocation points에 비해 훨씬 정확한 수치해를 유도해낼 수 있다. 이와 같이 orthogonal collocation method를 각 요소에 사용하는 것을 orthogonal collocation method on finite elements라고 하며 본 연구의 동적모사를 위하여 이 방법이 사용되었다.

여기서 논의된 수치해석법은 영국의 임페리얼 칼리지에서 개발된 *gPROMS*모델링 패키지(Oh와 Pantelides[5])에 이미 구현되어 있다. *gPROMS* 모델링 패키지에서의 해법절차는 위에서 설명된 사항을 고려하여 개발되었으며 *gPROMS*내에서 자동으로 수행되며, 이에 따라 사용자는 해를 구하는데 필요한 3가지 정보, 즉 (1) 수치해법 종류(여기서는 orthogonal collocation method on finite elements), (2) 요소의 갯수, (3) 근사차수만을 결정함으로써 근사해를 구할 수 있다. 따라서 본 연구에서 논의된 납사 탈황 공정의 모델링 및 동적모사는 *gPROMS*패키지에서 수행되었다.

6. 동적모사 및 고찰

본 연구는 LG엔지니어링에서 상세설계를 수행하고 현재 상업 가동 중인 납사 탈황 공정을 고려하였다. 납사원료는 약 30개의 성분으로 구성되었으며 각 성분의 물성치는 상업화된 물성치 프로그램으로부터 구하였으며 Table 2에 요약하였다. 동적모사를 위하여 사용된 설계 변수 및 운전 조건 등은 실 상업 공정의 조건으로부터 구해졌으며, 이 데이터들은 Table 3과 4에 나타내었다. 비선형 PDAEs 시스템의 수치적 해를 구하기 위해 orthogonal collocation method on finite elements가 사용되었으며 축 방향과 반경 방향으로 각기 6개 유한 요소와 3차 근사 함수를 사용하였다. 시간에 따른 샘플링은 60초 간격으로 실시하여 시간에 따른 급격한 변화를 모니터링할 수 있도록 고려하였다.

Table 2. Transport and physical properties

Variables	Value	Unit
D_z	1.00E-04	m^2/s
k_z	5.08E-02	J/m-K-s
h_w	3.97E+02	J/m^2-K-s
D_b	670.0	kg/m^3
D_f	43.96	kg/m^3
C_{Pf}	2753.072	J/mok-K

Table 3. Conditions for design and operation

		Values	Unit
Reactor dimensions	length	3.9	m
	diameter	3.1	m
Operating conditions	LHSV	7	1/h
	System pressure	25.4	kg_f/cm^2
	H_2 partial pressure	>6.0	kg_f/cm^2
	Average temperature(SOR)	583.15	K
	Capacity	30000	BPSD

시간변화에 따른 반응기내에서의 온도변화를 Fig. 3과 4에 나타내었다. Fig. 3은 반응기 중심부에서 시간변화에 따른 반응기 길이 방향으로의 온도 변화를 나타낸 것이다. 반응기내의 초기온도 조건은 원료의 유입온도와 같으며 반응이 계속 진행되어도 온도의 변화가 극히 미미함을 알 수 있다. 이는 수첨 탈황 반응의 반응열이 매우 적은 발열 반응으로 반응에 따른 온도의 증가를 무시할 수 있음을 알 수 있다. Fig. 4는 반응기 출구에서 반응기 반경 방향으로의 시간에 따른 온도의 변화를 보여준다. 반응기 내부와 외부의 온도차에 의한 열전달의 영향으로 반응기 벽면에서는 온도가 낮고 중심부에서는 온도가 최고점을 그리는 전형적인 포물선 모양을 나타낸다.

Fig. 5-7은 반응기내에서의 황화수소, 수소 및 황의 시간에 따른 농도변화를 2차원 그래픽을 사용하여 표시하였다. Fig. 5에서 나타나듯

Table 4. Feed specifications

		Value	Unit
Anlysis	Boiling point	37-205	℃
	API	54.7-71.6	–
	Total sulfur	0.06-0.15	wt%

	Component	Fraction(wt%)
Reactor inlet	Hydrogen sulfide	0.04
	Hdrogen	0.82
	Methane	0.41
	Ethane	0.16
	Propane	0.08
	i-Butane	0.03
	n-Butane	0.03
	i-Pentane	0.02
	n-Pentane	0.02
	i-Hexane	2.42
	n-Hezane	6.54
	Heptane	16.67
	Octane	17.89
	Nonane	12.22
	Decane	0.70
	Cyclopentane	0.01
	mth-Cyclopentane	2.15
	cyclohexane	3.07
	C7-naphthenes	9.75
	C8-naphthenes	9.08
	C9-naphthenes	4.60
	C10-naphthenes	0.00
	Pentene	0.00
	Hexene	0.00
	Benzene	1.19
	Toluene	3.96
	C8-aromatics	7.13
	C9-aromatics	0.92
	C10-aromatics	0.10

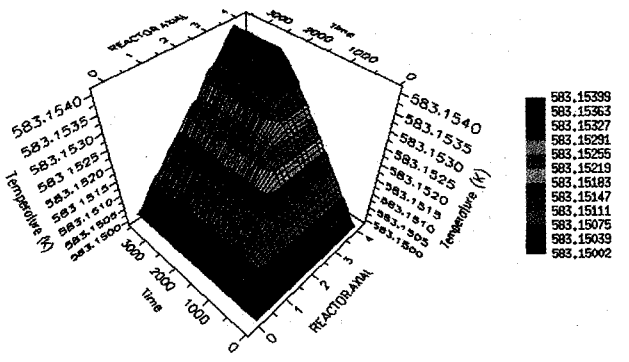

Fig. 3. Temperature profile at the center of the reactor

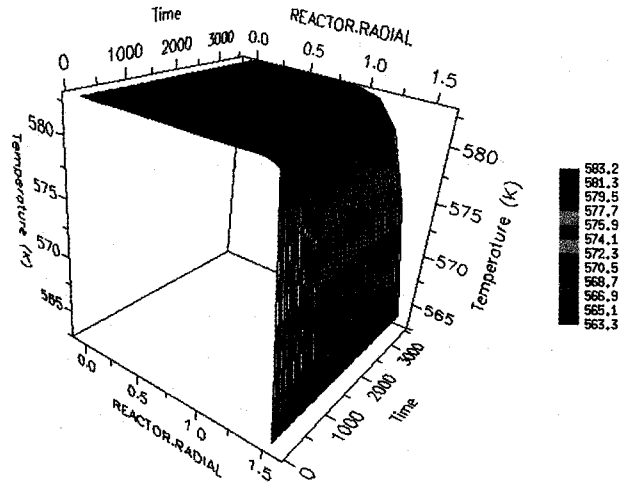

Fig. 4. Temperature profile at the exit of the reactor.

이 황화수소의 농도는 탈황 반응이 진행됨에 따라 계속 증가하며 반응기내에서의 반응물의 체류시간(약 2,240초)이 약간 경과한 2,400초에 이르러 정상상태에 도달함을 알 수 있다. 이 결과는 탈황 공정

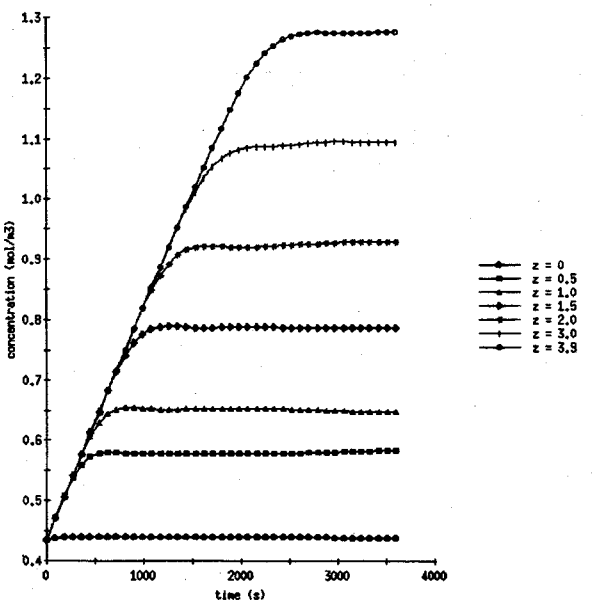

Fig. 5. Concentration of H_2S at the center of the reactor.

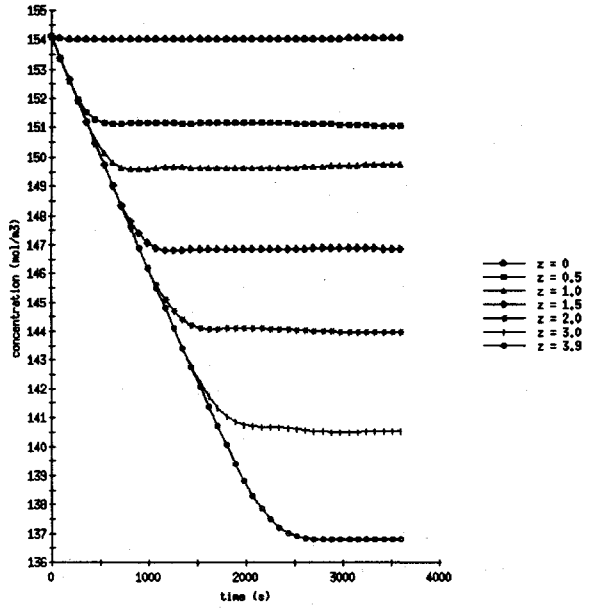

Fig. 6. Concentration of H_2 at the center of the reactor.

의 적절한 시운전과 가동 정지 절차 수립에 있어 중요한 참고 자료로 이용될 수 있다. 또한 이 결과는 원료내의 황성분이 수소와 반응하여 황화수소를 생성하는 반응 메카니즘과 일치한다. 탈황 반응은 반응기 길이 방향으로 갈수록 점차 가속화되며, 황화수소의 농도 역시 이에 따라 증가함을 알 수 있다. Fig. 6은 수소의 농도변화를 시간의 변화에 따라 나타낸 것인데, 황화수소의 경우와는 반대로 반응이 진행함에 따라 수소가 계속 소비되므로 농도가 계속 감소함을 알 수 있다. 시간에 따른 반응기 입구와 출구에서의 황성분의 변화를 Fig. 7에 나타내었다. 반응기 입구에서의 원료 중 황의 성분은 720 wt ppm이었으며 동적모E사 결과 약 2,400초 후 반응기 출구에서의 황은 0.48 wt ppm이었다. Fig. 8에서는 2,400초 후의 반응기 출구에서의 황의 농도를 나타내었다. 이를 설계 및 공정 운전 조건(출구에서 0.5 wt ppm)과 비교하면 무시할 만한 정도의 오차를 가지고 있음을 알 수

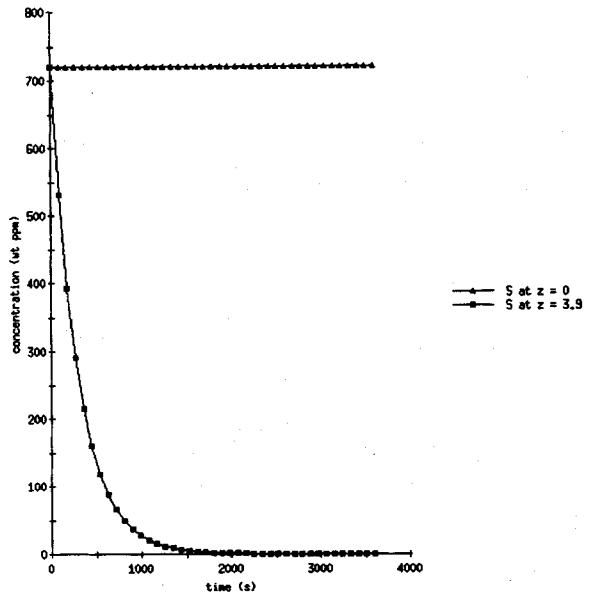

Fig. 7. Concentration of S at the exit of the reactor.

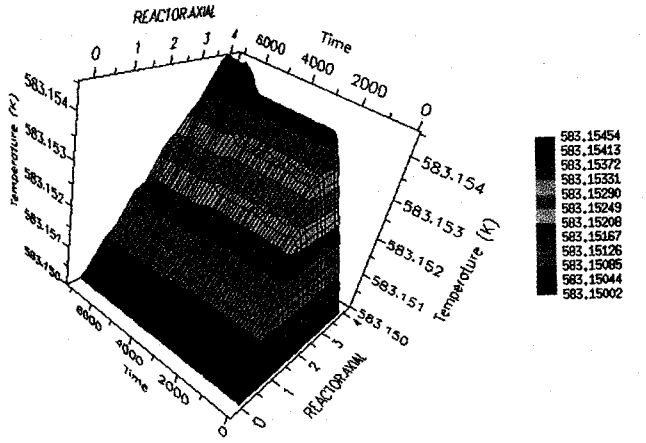

Fig. 8. Temperature profile at the center of the reactor with 10 % increase of H_2 flowrate.

있다.

운전 조건의 변화에 따른 반응기의 동적응답을 알아보기 위하여 정상상태에서 약간의 시간 경과 후(3,600초), 유입 수소 분압을 10 % 증가시켜 동적모사를 수행하였다. 이때 수소 분압의 변화를 제외한 모든 조건은 동일하게 하였다. 이미 논의된 바와 같이 수첨 탈황반응에서 온도의 변화는 반응의 정도에 대해 거의 무관함으로, 반응을 촉진시키는 수소가스의 증가에 대해 거의 무시할 수 있는 수준이었다(Fig. 8).

수소가스 증가(10 %)에 따른 황화수소의 농도 변화를 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 5와 비교하여 약 7.2 %가 증가함을 알 수 있었다. Fig. 10은 시간에 따른 수소의 농도 변화를 나타낸 것인데 3,600초가 지난후 반응기 입구에서 운전조건의 변화(수소농도)를 잘 나타내고 있다. Fig. 11에서 나타나는 황의 농도는 수소가 과량으로 투입된 3,600초 이전에 이미 제품의 규격을 만족하고 있고(0.48 wt ppm) 그 후의 변화는 지극히 작게 나타났다. 정상상태에 이르렀을 때의 모사 결과와 실공정 설계 데이터를 Table 5에 비교하였다. Table 5에서 보여지는 바와 같이 오차의 범위는 약 3 %를 넘지 않았으며, 따라서 상세 모델링 및 동적모사의 결과에 신뢰성을 갖을 수 있었다.

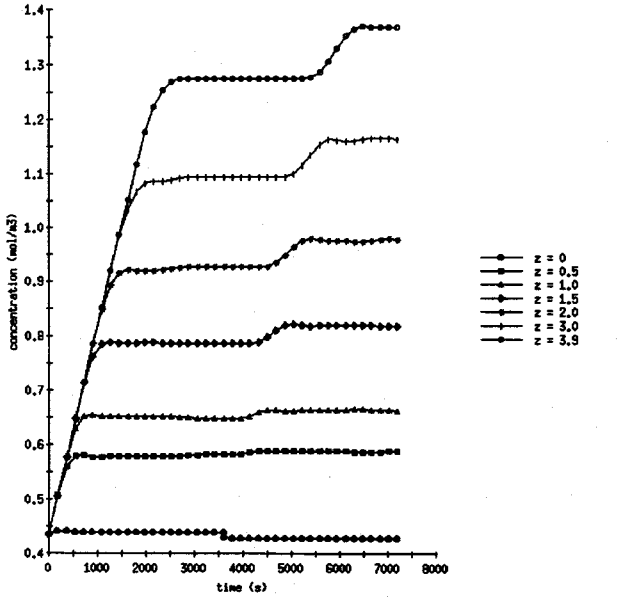

Fig. 9. Concentration of H_2S at the center of the reactor with 10 % increase of H_2 flowrate.

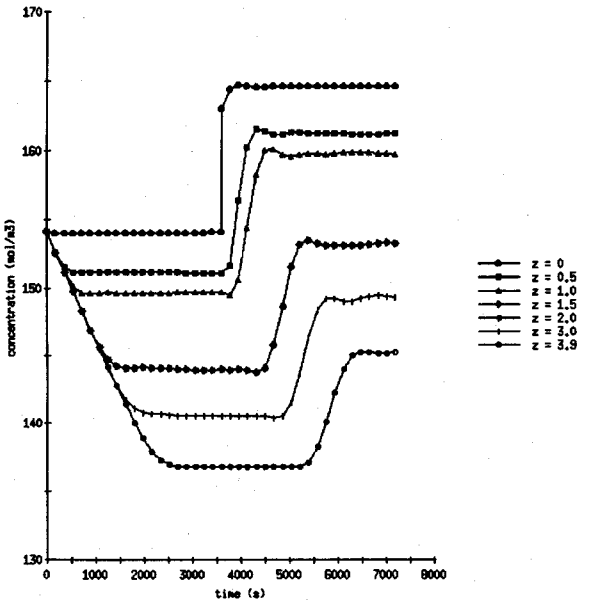

Fig. 10. Concentration of H_2 at the center of the reactor with 10 % increase of H_2 flowrate.

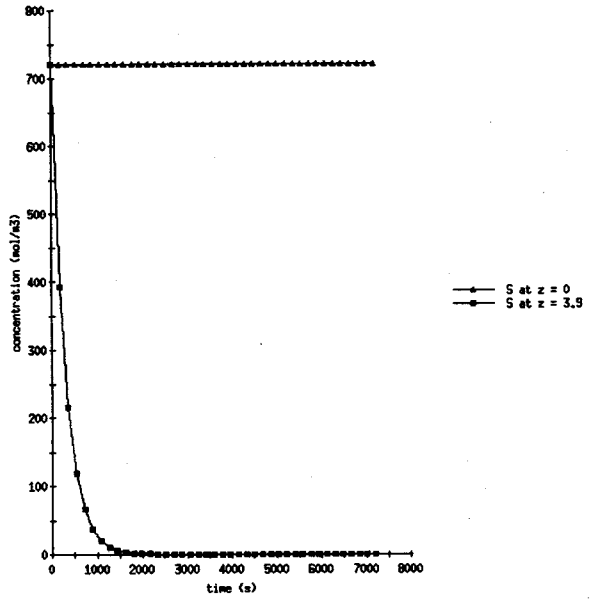

Fig. 11. Concentration of S at the exit of the reactor with 10 % increase of H_2 flowrate.

Table 5. Comparison of simulation results with design data

Process variable	Design data	Simulation results
S at reactor inlet, wt ppm	720	720
S at reactor outlet, wt ppm	0.5	0.48
H_2S, kmol/hr	5.32	5.18
H_2, kmol/hr	543.08	557.81
H_2 partial pressure, Pa	7.93E+05	7.72E+05
Temperature, K	583.15	583.15

7. 결론 및 응용

본 연구에서는 LG엔지니어링에서 상세 설계하여 현재 산업체에서 상업 가동 중인 납사 탈황 공정을 상세 모델링하고 설계 조건과 동일한 상태에서 동적모사를 시도하였다.

수학적 모델식은 공정변수의 물성이 2차원 공간(반응기의 축 방향 및 반경 방향) 및 시간에 대하여 변화하는 PDAEs로 나타난다. 이와 같은 모델링 및 동적모사를 위하여 분산 매개 변수 시스템 및 이산 시간 사건 등을 처리할 수 있는 *gPROMS*모델링 패키지를 사용하였다.

동적모사시 상업 공정의 건설을 위하여 사용되었던 설계 데이터를 사용하였으며 동적모사의 결과는 설계 데이터와 비교되었다. 황의 농도는 초기 유입농도 720 wt ppm으로부터 반응기 출구에서 약 0.48 wt ppm을 나타내 설계조건과 비교하여 매우 정확하게 맞는다는 것을 알 수 있었다. 다른 주요 공정 변수의 경우에도 그 오차의 범위가 약 3 % 정도에 지나지 않으므로 실제적인 응용이 가능하다.

본 연구 결과를 기초로 하여 여러 분야에 응용이 가능하다.

(1) 납사 탈황 공정의 설계 최적화 : 납사 탈황 공정에 대한 동적모사를 통해 이제까지는 불가능하였던 공정의 동적반응에 대한 상세한 정보를 얻을 수 있으며 공정 엔지니어의 경험에 의한 정성적인 지식을 수치 및 실험에 의한 정량적인 지식으로 대체함으로써 정확한 정보에 의한 최적 설계에 한 걸음 다가설 수 있다.

(2) 적절한 시운전 과정 수립 : 현재 가동 중인 상업 공정의 시운전 절차를 동적모사하고 이를 분석, 검토하여 여러 다른 시운전 시나리오를 구성할 수 있다. 구성된 시나리오들은 각기 동적모사를 통해 그 타당성을 검증한다. 이 결과에 따라 비교 우위적인 시운전 과정을 제안한다.

(3) 디젤 탈황 반응 : 디젤 성분은 납사에 비해 고비점 유분을 많이 포함하고 있고 정상 운전 상태에서 두 개의 상(액상 및 기상)으로 이루어짐으로 운전에 더 많은 주의를 요한다. 따라서 상세모델에 기초한 동적모사의 필요성은 더욱 더 요구된다. 디젤 탈황 공정은 성분, 물성치 및 운전조건 등을 제외하고 납사 탈황 공정과 같은 기본 공정 원리를 이용하여 운전된다. 따라서 본 연구에서 개발된 수학적 모델은 대상 공정의 특성에 따라 변화하는 설계 변수, 물성치 및 실험상수들을 디젤 탈황 공정에 맞게 변경함으로써 동적모사에 그대로 사용할 수 있다.

사용기호

A : frequency factor
c : molar concentration of gas [mol/m^3]
c_p : heat capacity [J/mol-K]
c_s : wt ppm of sulfur
D : diffusivity [m^2/s]
E : activation energy [J/mol]
ε : total voidage of the catalyst
h_w : overall heat transfer coefficient [J/s-m^2-K]
k : thermal conductivity [J/mol-K-s]
P : pressure [Pa]
T : temperature [K]
t : time [s]
r : position of radial direction [m]
v : velocity [m/s]
z : position of axial direction [m]
L : reactor length [m]
R : reactor radius [m]

그리이스 문자

α : empirical constant
ρ : density [kg/m^3]
ΔH : heat of reaction [J/mol]
γ : rate of reaction [mol/kg-s]
ν : stoichiometric coefficient

하첨자

b : bulk phase
f : fluid phase
i : component i
j : component j
r : radial direction
z : axial direction
Φ : inlet condition
w : reactor outside

참고문헌

1. Mcketta, J. J.: "Encyclopedia of Chemical Processing and Design", Dekker, New York, **15**, 216(1982).
2. Frye, C. G. and Mosby, J. F.: *Chem. Eng. Prog.*, **63**(9), 66(1967).
3. Satterfield, C. N. and Roberts, G. W.: *AIChE J.*, **14**(1), 159(1968).
4. Gates, B. C., Katzer, J. R. and Schuit G. C. A.: "Chemistry of Catalytic Processes", McGraw-Hill, New York, 390(1977).
5. Oh, M. and Pantelides, C. C.: *Comput. Chem. Engng.*, **20**, 611(1996).
6. 박선용, 오 민, 문 일: 화학공학, **34**, 585(1996).
7. Meyers, R. A.(ed.): "Handbook of Petroleum Refining Processes", Second Edition, McGraw-Hill, New York(1997).
8. Twigg, M. V.(ed.): "Catalyst Handbook", Wolfe Publishing Ltd., London(1989).
9. Tarhan, M. O.: "Catalytic Reactor Design", McGraw-Hill, New York (1983).
10. Carver, M. B.: In Foundations of Computer-Aided Process Design, 369(1981).
11. Schiesser: "Numerical Method of Lines", Academic Press, New York(1991).
12. Petzold, L. R.: In Proceedings IMACS World Congress, Montreal, Canada, August, 65(1982).
13. Jarvis and Pantelides, C. C.: Technical Report, Centre for Process Systems Engineering, Imperial College, London(1992).
14. Duff, J. S.: *ACM Trans. Math. Softw.*, **7**, 315(1980).
15. Finalayson, B. A.: "Nonlinear Analysis in Chemical Engineering", McGraw-Hill, New York(1980).