

황 회수 공정 설계에서 부 반응의 영향

김성호*[†], 정원석*, 이희문*, 장근수*

* (주)GS건설, 글로벌 엔지니어링 본부, 플랜트 기본설계팀

The Impact of Side Reactions in Sulfur Recovery Unit Design

Sung Ho Kim*[†], Won Seok Jung*, Hee Mun Lee*, Geun Soo Chang*

*Plant Basic Engineering Team, Global Engineering Division, GS Engineering & Construction

(Received June 9, 2017; Revised June 16, 2017)

ABSTRACT : In the reaction furnace of modified Claus process, chemical equilibrium reactions and kinetic reactions occur simultaneously. The main kinetic components are hydrogen (H_2), carbon monoxide (CO), carbonyl sulphide (COS) and carbon disulphide (CS_2). The equilibrium calculations, empirical correlations and sulfur recovery technology providers' (licensors) data for kinetic components (COS and CS_2) in the reaction furnace were analyzed to evaluate the amount of kinetic components by applying them to five different projects in which GS Engineering & Construction participated. Kinetic components (H_2 and CO) are also calculated and the results are analyzed to evaluate the impact of temperature in the reaction furnace and the waste heat boiler. Total required O_2 deviations for combustion in the reaction furnace are additionally shown, with and without side reactions. A full understanding of side reactions in the modified Claus process can help to improve sulfur recovery efficiency and optimize equipment design.

초 록 : 황회수 공정의 연소반응기 안에서는 평형반응 및 kinetic 반응이 동시에 일어난다. 주요 kinetic 반응에 참여하는 성분들은 수소(H_2), 일산화탄소(CO), 카보닐황화물(COS) 그리고 이황화탄소(CS_2)이다. 본 연구에서는 평형반응, 상관관계식(empirical correlations) 그리고 황 회수 공정의 라이선서 자료의 비교를 통해 반응기에서 kinetic components (COS 와 CS_2)의 생성 양을 분석한다. 또한 kinetic components (H_2 와 CO)의 생성 양의 분석을 통해 반응기에서의 생성 양과 온도와의 상관관계를 분석한다. 부 반응이 전체 연소에 필요로 하는 산소의 양에 어떤 영향을 미치는지도 같이 분석을 한다. 황회수 공정의 반응기내의 부 반응에 대한 충분한 이해는 전체 황회수 공정 설계를 할 때 최적의 장치 설계를 가능하게 하고 나아가 황회수 효율을 극대화 하는데 도움이 된다.

Key words : Modified Claus process, Equilibrium and Kinetic Reaction, Sulfur Recovery(황회수), Reaction Furnace(연소반응기), Waste Heat Boiler(열회수보일러)

- 기호설명

RF: 연소반응기 (Reaction Furnace)

CR: 촉매반응기 (Catalytic Reactor)

CD: 응축기 (Condenser)

P: 압력 (Pressure) [kg/cm^2]

WHB: 열 회수 보일러 (Waste Heat Boiler)

[†] Corresponding Author
E-mail shkim14@gsenc.com

황 회수 공정 설계에서 부 반응의 영향

SRU: 황 회수공정 (Sulfur Recovery Unit)

kJ : 반응열

°C: 섭씨온도 (Temperature)

°F: 화씨온도 (Temperature)

atm: 대기압 (Atmosphere)

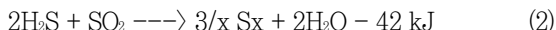
1. 서론

1.1 황회수 공정 소개

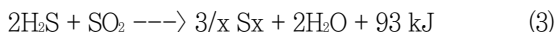
수정된 클라우스(Modified Claus) 공정을 사용하는 황 회수 공정(Sulfur Recovery Unit, SRU)은 석유화학 공장 에서 중요한 공정중의 하나 이다. 왜냐하면 회수하지 못한 황(S)은 이산화황(SO₂) 형태로 대기로 방출되며 방출된 SO₂는 각 지역의 환경기준에 따라 막대한 벌금과 제한된 공장 운전을 야기하기 때문이다. 황회수 공정은 크게 두 부분으로 나눌 수 있다. 연소반응기 부분과 촉매반응기 부분이다. 간단한 황회수 공정 도면은 Figure 1에 나타나 있다. 연소반응기에서의 주요 반응은 두 단계로 나뉘어 일어난다. 첫 번째는 반응이 빠르고 비 가역반응이면서 발열반응인 반응식 1번:



두 번째는 600°C 이상에서 반응이 느리고 흡열반응인 반응식 2번:



연소 반응기에서는 위 두 반응을 통해 유입되는 전체 황 화합물의 약 60%가 황으로 전환된다. 촉매 반응기에서의 주요 반응은 아래의 3번 반응식과 같다. 반응식 2번과 같은 반응 메커니즘이지만 낮은 온도(170-370°C)에서 일어나며 발열반응이다.



촉매 반응기에서는 유입되는 전체 황 화합물의 약 37%가 황으로 전환된다. 남아있는 3%는 황회수 공정 후단에 위치한 Incinerator 또는 Tail Gas Treating 공정에서 처

리가 된다. 일반적으로 3개의 촉매반응기를 적용한 클라우스(Claus) 황회수 공정은 97%의 황회수 효율을 가진다.

황으로 인한 산성비나 대기 오염의 문제가 심각하기 때문에 점점 더 높은 황회수 효율을 요구하고 있으며 최근 프로젝트는 99.99+% (SO₂ 150mg/Nm³ at incinerator stack - Word Bank guideline)이상의 황회수 효율을 요구하는 프로젝트가 많다.

황회수 효율을 높이기 위해 공정, 제어, 운전 및 장치가 많은 기술적 발전이 있어왔다. 그러나 여전히 많은 부분에서 개선점이 남아있으며 특히, 연소반응기에서 부 반응의 깊이 있고 정확한 해석은 황회수 효율 증가 및 최적의 장치 설계에 영향을 미칠 것으로 본다.

1.2 부 반응의 영향(Kinetic)

연소 반응기에서 주요 kinetic 반응에 참여하는 성분들은 수소(H₂), 일산화탄소(CO), 카보닐황화물(COS) 그리고 이황화탄소(CS₂) 이다. 이 성분들은 연소반응기에서 필요로 하는 산소의 양과 연소 온도에 상당한 영향을 미친다.

H₂는 H₂S의 열분해(thermal dissociation) 반응에 의해 생성이 된다 (반응식 4번). CO는 CO₂와 H₂S와의 반응(반응식 5번) 혹은 CO₂의 열분해(thermal dissociation) 반응에 의해 생성이 된다. 이러한 부 반응들은 연소에 필요한 산소의 양을 감소시킨다. CO와 H₂의 생성은 연소반응기의 온도를 감소시키며 이는 H₂S와 CO₂의 열분해(thermal dissociation) 반응이 흡열반응이기 때문이다.

연소반응기 내에서의 정확하지 않은 COS과 CS₂의 생성량 예측은 황 회수율에 악 영향을 미친다. 왜냐하면 첫 번째 촉매 반응기에서 가수분해 반응 (hydrolyzed

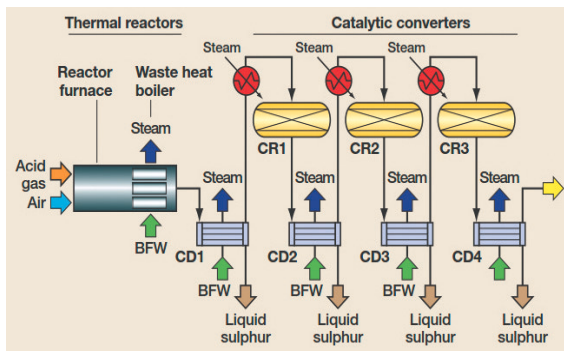


Fig.1 Schematic flow diagram of the modified Claus process

reaction) 에 의해 황 화합물이 대부분 H₂S 로 전환이 되는데 잘못 예측된 황 화합물 양으로 촉매반응기가 설계되면 COS와 CS₂가 H₂S로 충분히 전환이 되지 못하게 되어 결국 황 회수의 손실이 일어나는 것이다. 위에서 언급한 부 반응 또한 연소반응기에서 연소에 필요로 하는 산소의 양을 감소시킨다.

본 연구에서는 연소 반응기에서의 평형반응 계산에 의한 부 반응 생성물과 실제 공장에서 측정된 부 반응 생성물로 만든 상관관계식(empirical correlations) 과의 비교를 다룬 기 발표된 논문⁶⁾ 에 대한 내용을 포함하고 있다. 이어서 GS 건설이 수행한 프로젝트의 라이선서가 제공한 부 반응에 대한 자료를 바탕으로 부 반응 생성물 비교에 관한 Case Study 를 수행하였다.

Case Study 에서는 공정 시뮬레이션 소프트웨어인 ProMax ver.3.2 를 이용하여 COS 과 CS₂ 에 대한 평형반응 계산 및 상관관계식(empirical correlations)을 이용한 kinetic 계산을 수행을 하였으며 이를 라이선서 자료와 비교를 하였다. 또한 H₂와 CO 에 대한 계산도 병행하였으며 열분해(thermal dissociation) 및 병합(re-association)이 연소반응기 온도 및 열 회수 보일러에 어떠한 영향을 미치는지 분석하였다. 마지막으로 이러한 부 반응이 연소 반응기에서 필요로 하는 산소의 양에도 어떤 영향을 미치는지 분석하였다.

2. 상관관계식(EMPIRICAL CORRELATION)

황 회수 공정에 적용되는 잘 알려진 몇 가지 상관관계식(empirical correlations)들이 있다.

Fischer²⁾는 H₂, CO, COS 그리고 CS₂에 관한 상관관계식을 제시했다. 평형상수와 이상기체 포메이션 엔탈피(enthalpy of formation) 을 가지고 계산한 결과를 그래프화 했고 그 결과가 우연히 실험치와 너무나 일치 하게 나왔다. 다만, CS₂ 양에 관한 그래프는 실제 측정된 양에 맞추기 위해 200배를 해줘야 했다.

Luinstra D' Hane⁴⁾는 CS₂에 대한 상관관계식을 만들었는데 아래와 같은 수학적인 식을 제시했다.

$$\ln(CS_2) = A * t + B * \ln(H_2S) + C$$

CS₂: CS₂ mol%(dry) at the inlet of the first catalytic

converter

t : furnace residence time, s

A : -0.426

B : -0.25

C : 1.4

Sames and Paskall⁹⁾도 상관관계식을 제시했으며 이는 Western Research correlations 으로 불린다. 300개가 넘는 공장 및 유입되는 피드 가스 H₂S 농도가 8 mol% 에서 98 mol% 등 다양한 실측 자료를 기준으로 상관관계식이 만들어 졌다. 상관관계식은 아래와 같다.

R(CO) = fraction of furnace inlet carbon that forms CO

$$= 0.002 * A^{0.0345} \exp(4.53 * A)$$

R(H₂) = fraction of furnace inlet H₂S that cracks to H₂ and S

$$= 0.056 (\pm 0.024)$$

R(COS) = fraction of furnace inlet carbon that forms COS

$$= 0.01 * \text{tangent}(100A) \text{ for } 0 \leq A \leq 0.86$$

$$= 0.143 \text{ for } A > 0.86$$

R(CS₂) = fraction of furnace inlet hydrocarbon that forms CS₂

$$= 2.6 * A^{0.971} \exp(-0.965 * A)$$

Where A = mole fraction of H₂S in the acid gas feed on a dry basis

3. 평형반응 vs 상관관계식 vs 실측자료

Monnery⁵⁾는 평형반응 계산에 의한 결과를 Western Research correlations 과 비교하였으며 이를 Paskall⁹⁾이 연구한 열 회수 보일러 후단에서 측정된 실증자료와 같이 도면에 그래프화 하였다. 연소반응기 내의 평형반응 계산은 깁스 프리 에너지 최소화 방법(Gibbs free energy minimization method)을 적용하였고 그 결과를 공정 시뮬레이션 소프트웨어인 SULSIM 으로 검증하였다.

Figure 2 ~ 5는 그의 연구 결과를 보여준다. Figure 2 는 피드 가스 내의 H₂S의 몰 농도가 60% 이상일 때는 평형반응 계산에 의한 H₂의 양이 Western Research

황 회수 공정 설계에서 부 반응의 영향

correlations에서 구한 양 보다 더 많다는 것을 보여준다. 이것은 실제 연소반응기에서는 제한된 체류시간 때문에 평형반응 상태에 도달하기 전에 배출되어 열분해(thermal dissociation)가 제한되기 때문이다. 추가로, 평형반응 계산에 의한 값과 실측자료 사이에 차이가 나는 더 큰 이유는 열분해(thermal dissociation) 반응이 흡열반응이며 낮은 온도(열 회수 보일러)에서 역 반응(병합, re-association)이 일어나기 때문이다. 열 회수 보일러 후단의 실측치로 만들어진 Western Research correlations에 의한 결과값이 실측자료와 비슷한 경향을 보이는 것을 확인할 수 있다.

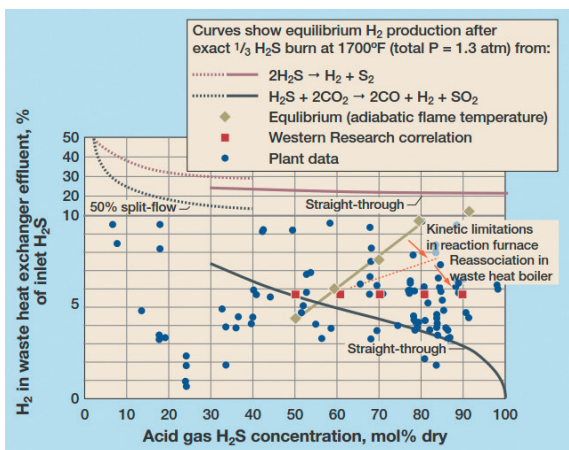


Fig.2 H₂ Equilibrium Results vs Empirical Correlation and Plant Data(5)

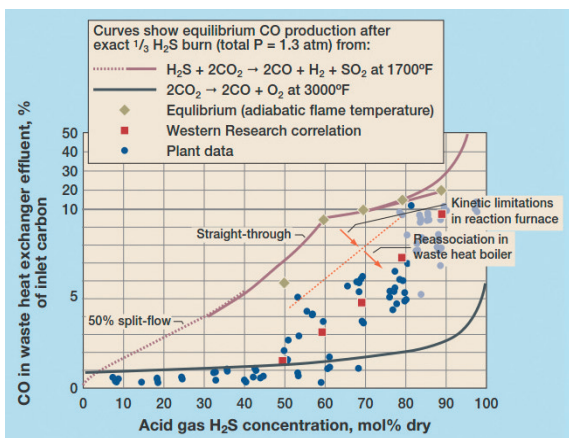


Fig.3 CO Equilibrium Results vs Empirical Correlation and Plant Data(5)

H₂의 생성과 소모에 참여하는 주 반응식은:



Figure 3는 피드 가스 내의 H₂S의 모든 몰 농도 범위에서 평형반응 계산에 의한 CO의 양이 Western Research correlations에서 구한 양 보다 더 많다는 것을 보여준다. Western Research correlations 이 실측 자료와 근접한 결과를 보여준다. 기본적으로, CO₂는 CO 생성의 주요 반응물질로 작용을 한다 (반응식 5번). 연소반응기에서 생산된 CO는 연소반응기 및 열 회수 보일러에서 황과 반응하여 COS 을 빠르게 형성하기 때문에 실측자료에서 평형반응 계산보다 더 적은 양의 CO가 검출되는 것이다.

CO의 생성과 소모에 참여하는 주 반응식은:

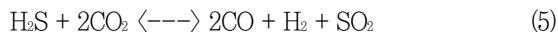
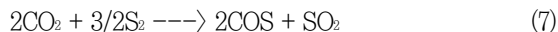


Figure 4와 5는 연소반응기에서의 평형반응 계산을 통한 COS 과 CS₂의 양은 Western Research correlations에서 구한 양 보다 더 적게 예측하는 것을 보여준다. 또한 Western Research correlations에서 구한 양은 실측자료와 더 잘 맞는 결과를 보여준다. 이것은 평형반응에서는 생성된 COS 과 CS₂ (반응식 7번, 9번)가 가수분해 반응으로 인해 다시 H₂S 로 되돌아 가기 때문이다(반응식 8번, 10번). 하지만 실제에서는 상대적으로 느린 가수분해 반응으로 인해 제한된 체류시간 내에서 더 많은 COS 과 CS₂가 연소반응기에 존재할 수 있는 것이다.

COS의 생성과 소모에 참여하는 주 반응식은:



CS₂의 생성과 소모에 참여하는 주 반응식은:



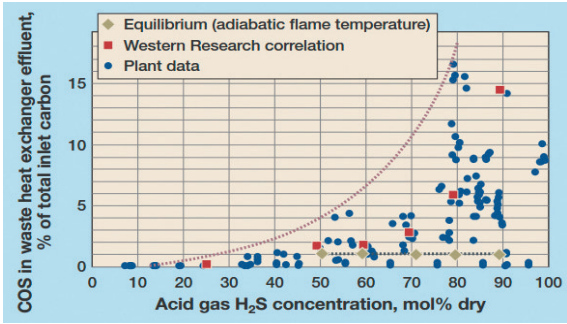


Fig.4 COS Equilibrium Results vs Empirical Correlation and Plant Data(5)

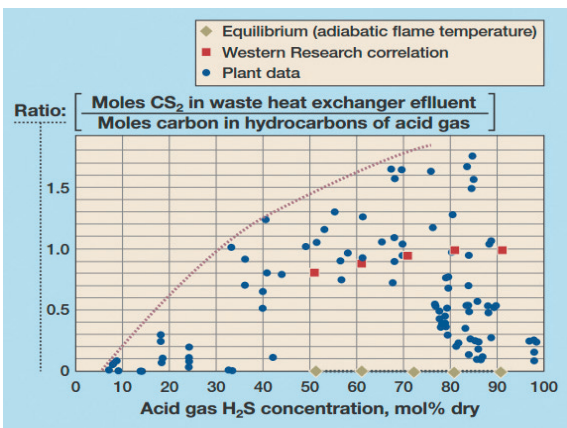


Fig.5 CS₂ Equilibrium Results vs Empirical Correlation and Plant Data(5)

위에서 나열한 H₂, CO, COS 그리고 CS₂의 반응 외에도 많은 반응들이 연소반응기와 열 회수 보일러 내에서 일어난다. 상관관계식 (Western Research correlations) 이 열 회수 보일러 후단에서 측정한 실측자료를 바탕으로 만들어 졌기 때문에 상관관계식에 의해 계산되는 H₂와 CO의 양은 연소 반응기와 열 회수 보일러 내의 열분해(thermal dissociation) 및 병합(re-association) 반응이 고려가 된 수치이다. 하지만 연소반응기 후에서 실측을 가능하게 된 이후, 연소반응기 내에서의 평형반응 계산에 의한 H₂와 CO의 양은 실측자료와 비슷한 경향을 보임을 확인할 수 있었다. 다행히, 상관 관계식에 의한 COS 과 CS₂의 양은 여전히 실측자료와 비슷한 경향을 나타내는 것을 확인하였다.

Table 1 Feed Gas Composition of Five Projects

	Project A	Project B	Project C	Project D	Project E
	Kgmol/h	kgmol/h	kgmol/h	kgmol/h	kgmol/h
H ₂ S	1167.8	138.3	224.6	225.25	41.4
CO ₂	1223.1	0.44	3.25	1.37	54.5
C1	3.6		5.13		
C ₂	3.16			0.08	
C3+	18.5	0.77		0.08	
H ₂ O	123.9	18.33	35.01	47.6	6.99
NH ₃		5.59	20.75	28.64	0.9

4. CASE STUDY

Case Study에서는 평형반응, 상관관계식(empirical correlations) 그리고 GS건설이 참여했던 5개 프로젝트의 황 회수 공정의 라이선서 자료의 비교를 통해 반응기에서 kinetic components (COS와 CS₂)의 생성 양을 비교하였다. 또한 kinetic components (H₂와 CO)의 생성 양의 분석을 통해 반응기에서의 생성 양과 온도와의 상관관계 및 열 회수 보일러에서의 영향을 분석하였다. 마지막으로 부반응이 전체 연소에 필요로 하는 산소의 양에 어떤 영향을 미치는지도 같이 분석하였다. 이를 위해 평형반응과 상관관계식 계산은 공정 시뮬레이션 소프트웨어인 ProMax ver.3.2 를 사용하였다. ProMax ver.3.2는 평형반응 계산을 위해 깁스 프리 에너지 최소화 방법을 제공하며 여러 가지 상관관계식을 선택할 수 있게 한다.

Table 1 은 5개 프로젝트(A~E)의 피드 가스 구성성분의 농도를 보여준다.

4.1. COS와 CS₂의 비교

COS와 CS₂는 연소반응기내에서 kinetically 제한된 반응물질 이다. 그러므로 정확한 생성 양을 예측하기 위해서 다양한 상관관계식들이 개발되었고 연소반응기의 반응 매커니즘에 적용되었다. COS와 CS₂의 생성과 소모의 경향성을 분석하기 위해서 5개의 프로젝트 자료를 이용하였다 (Table 1 참조).

이를 위해 ProMax ver. 3.2 에서 제공하는 두 상관관계식인 Fischer 1974와 NSERC 1993를 적용하였다. 각 상관관계식의 결과를 평형반응계산 및 라이선서 자료와 각

황 회수 공정 설계에서 부 반응의 영향

각 비교하였다. NSERC 1993는 Western Research correlations 과 같은 상관관계식으로 간주된다.

Table 2는 연소반응기 내에서 5개 프로젝트 자료의 COS와 CS₂ 평형반응 계산 결과를 보여주며 Table 3는 상관관계식(Fischer 1974와 NSERC 1993)과 라이선서 자료 비교를 보여준다.

프로젝트 A 에서는 평형반응 계산(Table 2와 Figure 6 참조) 을 통해 계산된 COS의 양은 NSERC 1993 결과 보다는 많고 Fischer 1974 결과보다는 적다(Table 3와 Figure 6 참조). 평형반응 계산에 의한 CS₂의 양(Table 2와 Figure 7 참조)은 거의 없으나 상관관계식에 의한 양은 상대적으로 굉장히 많게 예측하고 있다(Table 3와 Figure 7 참조).

라이선서는 COS와 CS₂ 양에 관련해서 Case 2 (Table 3 참조) 과 비슷한 결과를 보이고 있으며 이는 다른 Case에 비해 많은 양을 예측하고 있는 것이다. 이 결과로부터 피드 가스에 CO₂의 농도가 높으면 더 많은 COS와 CS₂가 생성되게 예측하는 것을 확인 할 수 있다.

평형반응 계산에 의한 연소반응기내의 온도는 Case 3와 비슷하다. 이 결과로부터 더 적은 양의 COS와 CS₂ 생성은 연소반응기내의 온도를 낮게 만드는 것을 확인 할 수 있다.

프로젝트 B, C와 D에서는 평형반응 계산(Table 2와 Figure 6 참조)을 통해 계산된 COS의 양은 Fischer 1974 결과 보다는 많고 NSERC 1993 결과보다는 적다(Table 3와 Figure 6 참조). 평형반응 계산에 의한 CS₂의 양(Table 2와 Figure 7 참조)은 거의 없으나 상관관계식에 의한 양은 상대적으로 굉장히 많게 예측하고 있다(Table 3와

Figure 7 참조).

프로젝트 E 에서는 COS 생성 경향은 프로젝트 A와 비슷하다. 두 프로젝트 모두 피드 가스내의 H₂S 농도가 50% 미만이다. 평형반응 계산(Table 2와 Figure 6 참조) 을 통해 계산된 COS의 양은 NSERC 1993 결과 보다는 많고 Fischer 1974 결과보다는 적다(Table 3와 Figure 6 참조). 평형반응 계산에 의한 CS₂의 양(Table 2와 Figure 7 참조)은 거의 없으나 상관관계식(Fischer 1974만) 에 의한 양은 상대적으로 굉장히 많게 예측하고 있다(Table 3와 Figure 7 참조).

흥미로운 점은 NSERC 1993에 의한 CS₂ 생성 양도 거의 없게 예측하고 있는 것이다. 이것은 프로젝트 E의 피드 가스 내에 Hydrocarbon 이 존재하지 않기 때문이다. 이 결과로부터 피드 가스 내에 hydrocarbon이 존재하지 않는 경우, NSERC 1993는 CS₂ 생성 양을 거의 없는 것으로 계산하는 것을 알 수 있다. 이는 Western Research correlations (NSERC 1993와 같음) 에서 CS₂ 계산을 유입되는 hydrocarbon양을 근거로 해서 구하기 때문이다.

프로젝트 B, D 에서는 라이선서 자료가 COS와 CS₂ 생성에 있어 Case 3(Table 3 참조)와 비슷한 결과를 보인다. 다른 Case보다 COS는 더 많고 CS₂는 더 적은 결과를 예측한다.

프로젝트 C와 E 에서는 라이선서 자료가 COS와 CS₂ 생성에 있어 Case 4 (Table 3 참조)와 비슷한 결과를 보인다. 다른 Case보다 COS와 CS₂ 모두 더 많은 결과를 예측한다.

연소 반응기 내의 온도는 각 Case 별로 COS와 CS₂ 생성 양에 따라 다른 값을 보인다. 이 결과로부터, 더 적은 COS

Table 2. COS & CS₂ Equilibrium Results (ProMax)

Project		A	B	C	D	E
		Equilibrium	Equilibrium	Equilibrium	Equilibrium	Equilibrium
COS	In, kgmol/h	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	Out, kgmol/h	20.28	0.04	0.12	0.02	0.80
CS ₂	In, kgmol/h	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	Out, kgmol/h	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00
Temp.	Out deg C	1062.00	1294.50	1293.54	1298.54	993.11

Table 2. COS & CS₂ Equilibrium Results (ProMax)

		Case No.	1	2	3	4
		Licensor 1	Fischer1974 for COS & Fischer1974 for CS ₂	Fischer1974 for COS & NSERC 1993 for CS ₂	NSERC 1993 for COS & Fischer1974 for CS ₂	NSERC 1993 for COS & NSERC 1993 for CS ₂
COS	In, kgmol/h	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	Out, kgmol/h	40.48	35.23	35.42	14.00	13.99
CS ₂	In, kgmol/h	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	Out, kgmol/h	28.19	2.95	46.74	2.95	46.74
Temp.	Out deg C	1052.00	1065.68	1075.97	1062.25	1072.65

		Case No.	1	2	3	4
		Licensor 2	Fischer1974 for COS & Fischer1974 for CS ₂	Fischer1974 for COS & NSERC 1993 for CS ₂	NSERC 1993 for COS & Fischer1974 for CS ₂	NSERC 1993 for COS & NSERC 1993 for CS ₂
COS	In, kgmol/h	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	Out, kgmol/h	0.54	0.005	0.005	0.326	0.319
CS ₂	In, kgmol/h	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	Out, kgmol/h	0.02	0.01	2.13	0.01	2.13
Temp.	Out deg C	1333.90	1294.44	1294.56	1294.73	1294.82

		Case No.	1	2	3	4
		Licensor 3	Fischer1974 for COS & Fischer1974 for CS ₂	Fischer1974 for COS & NSERC 1993 for CS ₂	NSERC 1993 for COS & Fischer1974 for CS ₂	NSERC 1993 for COS & NSERC 1993 for CS ₂
COS	In, kgmol/h	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	Out, kgmol/h	0.33	0.010	0.010	0.362	0.344
CS ₂	In, kgmol/h	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	Out, kgmol/h	4.88	0.010	5.737	0.010	5.737
Temp.	Out deg C	1304.00	1294.19	1297.86	1294.47	1298.11

		Case No.	1	2	3	4
		Licensor 4	Fischer1974 for COS & Fischer1974 for CS ₂	Fischer1974 for COS & NSERC 1993 for CS ₂	NSERC 1993 for COS & Fischer1974 for CS ₂	NSERC 1993 for COS & NSERC 1993 for CS ₂
COS	In, kgmol/h	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	Out, kgmol/h	0.16	0.01	0.01	0.12	0.12
CS ₂	In, kgmol/h	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	Out, kgmol/h	0.04	0.01	0.43	0.01	0.43
Temp.	Out deg C	1355.00	1298.54	1298.81	1298.63	1298.90

황 회수 공정 설계에서 부 반응의 영향

		Case No.	1	2	3	4
		Licensor 5	Fischer1974 for COS & Fischer1974 for CS ₂	Fischer1974 for COS & NSERC 1993 for CS ₂	NSERC 1993 for COS & Fischer1974 for CS ₂	NSERC 1993 for COS & NSERC 1993 for CS ₂
COS	In, kgmol/h	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	Out, kgmol/h	0.47	1.23	1.23	0.47	0.47
CS ₂	In, kgmol/h	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	Out, kgmol/h	0.00	0.09	0.00	0.09	0.00
Temp.	Out deg C	994.00	993.40	993.39	992.96	992.93

와 CS₂ 생성 양은 더 낮은 연소반응기 온도를 야기시키고 반대로 더 많은 COS와 CS₂ 생성 양은 더 높은 연소반응기 온도를 야기시킨다.

이 Case Study의 결과는 이전 Study[5]의 결과를 뒷받침한다. 평형반응 환경에서는 생성된 모든 CS₂가 가수분해 반응을 통해 H₂S 로 변환되므로 더 많은 CS₂가 실측 자료에서 검출되는 것이다. 그러나 COS는 이전 Study 결과를 모두 따르지 않는 것으로 파악이 된다. 몇 부분에서 평형반응보다 더 적게 COS의 생성 양이 계산되는 경우를 보이기 때문이다. 두 프로젝트 (A와 E)는 평형반응이 NSERC 1993 보다 더 많은 COS의 생성을 예측하고 있다. 세 프로젝트 (B, C와 D)는 평형반응이 Fischer 1974 보다 더 많은 COS의 생성을 예측하고 있다.

이러한 COS와 CS₂ 에 관련된 Case Study의 결과를 토대로 다음과 같은 결론을 내릴 수 있다. NSERC 1993는 모든 피드 가스 농도에서 평형반응 보다 더 많은 CS₂ 양의 생성을 예측한다. 그러나 Fischer 1974는 피드 가스 대략 75% 이하의 H₂S 농도에서 평형반응 보다 더 많은 COS 생성 양을 예측하고 NSERC 1993 은 대략75% 이상의 H₂S 농도에서 더 많은 COS 생성 양을 예측한다. Table 4는 이러한 Case Study 결과를 보여준다.

4.2. H₂와 CO 비교

H₂와 CO는 연소반응기와 열 회수 보일러 내에서 kinetically 제한된 또 다른 반응물질 이다. H₂와 CO 은 연소에 필요로 하는 산소의 양과 연소 반응기 내에서의 온도에 큰 영향을 미친다. 앞서 설명한 바와 같이, H₂ 생성에 참여하는 주 반응은 H₂S의 열분해(thermal dissociation) 반응 이다 (반응식 4번). 더 많은 H₂S가 이 열분해(thermal dissociation) 반응에 참여할수록 연소에 필요

한 산소의 양은 더 적어진다. 또한 열분해(thermal dissociation) 반응은 흡열반응 이므로 이로 인해 연소반응기 내의 온도가 감소하게 된다. 생성된 H₂는 열 회수 보일러 내에서 황 과 병합(re-association) 반응을 통해 다시 H₂S 로 돌아간다.(1, 11)

CO 또한 CO₂의 열분해(thermal dissociation) 반응에 의해 생성이 되지만 주로 반응식 5번에 의해 생성이 된다. 생산된 CO는 열 회수 보일러에서 황과의 병합(re-association) 반응을 통해 다시 COS로 변환이 일어난다 (반응식 6번). 다시 말해 열 회수 보일러로 들어가는 CO는 COS의 생성과 서로간 균형을 이룬다. 왜냐하면 CO와 황이 반응하는 반응은 빠른 반응이기 때문에 CO의 소비는 COS의 형성에 그대로 기여하기 때문이다.(1, 11)

연소반응기 후단에서 실측이 가능해진 이후로 평형반응 계산에 의한 H₂와 CO 생성 양은 상관관계식 보다 실제 측정치와 더 일치하는 경향이 보임을 확인하였다.(1,5,11)

*COS (kgmol/h) contents from project A was scaled to 1:100 and project E was scaled to 1:10

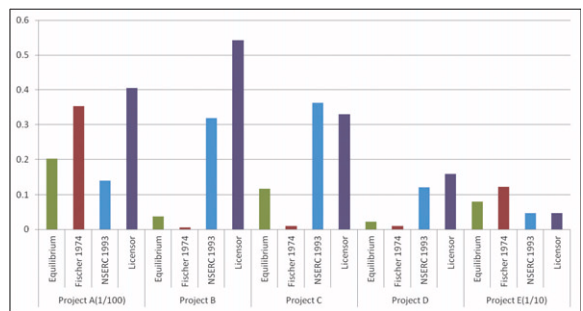


Fig.6 COS Equilibrium vs Empirical Correlations vs Technology Providers' (Licensors') Data

CS₂(kgmol/h) contents from projects A and C was scaled to 1:100 and project B was scaled to 1:10

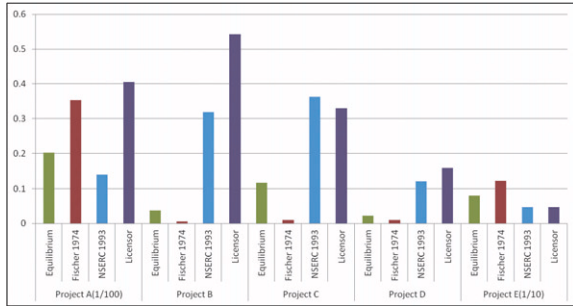


Fig.7 CS₂ Equilibrium vs Empirical Correlations vs Technology Providers' (Licensors') Data

Table 4 Results of COS and CS₂ Formation

Component	Over 75% H ₂ S composition in acid gas feed		Below 75% H ₂ S composition in acid gas feed	
	More COS, CS ₂	Less COS, CS ₂	More COS, CS ₂	Less COS, CS ₂
COS	NSERC 1993	Fischer 1974	Fischer 1974	NSERC 1993
CS ₂	NSERC 1993	Fischer 1974	NSERC 1993	Fischer 1974

Table 5 H₂ and CO Formation and Consumption in Reaction Furnace and Waste Heat Boiler

	H ₂ , kgmol/h		CO, kgmol/h	
	Furnace Out	WHB Out	Furnace Out	WHB Out
Project A	74.85	66.63	143.97	143.97
	6.4%	5.7%	12.3%	12.3%
Project B	21.46	8.13	0.75	0.32
	15.5%	5.9%	0.5%	0.2%
Project C	37.60	14.18	0.94	0.39
	16.7%	6.3%	0.4%	0.2%
Project D	42.49	16.06	0.52	0.22
	18.9%	7.1%	0.2%	0.1%
Project E	2.06	2.06	3.79	3.79
	5.0%	5.0%	9.2%	9.2%

*The percentage is the ratio of H₂ or CO rate to inlet feed H₂S rate (H₂ at furnace out / H₂S in inlet feed x 100)

Table 6 Comparison of Waste Heat Boiler and Furnace Outlet Temperature

	Waste Heat Boiler Duty, Gkcal/hr		Furnace Outlet Temperature, °C	
	Case 1	Case 2	Case 1	Case 2
Project A	46.54	46.54	1081	1076
Project B	5.66	5.66	1349.6	1294.6
Project C	10.43	10.43	1349	1297.4
Project D	10.46	10.46	1355.6	1298.6
Project E	6.89	6.89	992.9	992.9

Table 5는 5개 프로젝트의 연소반응기와 열 회수 보일러 내에서 H₂와 CO의 생성 양과 소모량을 비교를 보여준다. ProMax ver. 3.2을 이용하였으며 연소반응기 내에서의 평형반응 계산이 실측 자료와 더 잘 맞는 경향이 나오기 때문에 평형반응 계산 결과를 비교하였다.⁶⁾

ProMax는 열 회수 보일러 내의 병합(re-association) 반응을 퀸치온도(quench temperature) 제한을 통해 구현을 한다. 즉 어떠한 일정 온도 이하에서는 열 회수 보일러 내에서 병합(re-association) 반응이 더 이상 일어나지 않게 설정할 수 있는 것이다.

Table 5의 결과로부터 연소반응기 내에서 더 높은 온도는(프로젝트 B, C와 D) 더 많은 H₂의 생성을 가능하게 한다는 것을 알 수 있다. 이것은 열분해(thermal dissociation) 반응이 흡열 반응이며 더 높은 온도에서 해당 반응이 더 잘 일어나기 때문이다. 생성된 상당한 양의 H₂가 열 회수 보일러에서 소모되면서 H₂S로 변환된다. 다시 말해 낮은 온도(열 회수 보일러)에서는 병합(re-association) 반응이 더 잘 일어난다. 일반적으로 대략 연소반응기에 유입되는 H₂S의 5~7% 정도가 열분해(thermal dissociation)과 병합(re-association) 반응에 의해 H₂로 변환된다(반응식 4번).

생성된 상당한 양의 CO도 열 회수 보일러에서 소모되면서 COS 변환된다(반응식 6번). 그러나 연소반응기 온도가 일정온도(1093°C) 이하로 떨어지면 CO는 더 이상 소모되어 COS로 변환되지 않는다(프로젝트 A와 E).

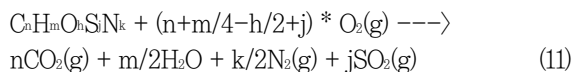
또한 피드 가스에 CO₂ 양이 많으면 연소반응기 내에서 더 많은 CO가 생성이 된다. 이것은 CO와 COS의 생성반응에 참여하는 반응물이 CO₂이기 때문이다(반응식 5번, 6번).

황 회수 공정 설계에서 부 반응의 영향

Table 7 Requirement of Combustion Oxygen

	Project A	Project B	Project C	Project D	Project E
Combustion O ₂ , without side reactions kgmol/h	702.8	77.11	139.92	135	21.38
Combustion O ₂ with side reactions O ₂ , kgmol/h	569.92	72.82	132.33	127.09	17.93
Deviation, %	18.9	5.56	5.42	5.86	16.1

Table 5는 H₂와 CO의 열분해(thermal dissociation) 반응은 연소반응기 내에서 일어나고 병합(re-association) 반응은 열 회수 보일러 에서 일어나는 것으로 계산을 한 결과이다. 만약, 두 반응이, 열분해(thermal dissociation) 과 병합(re-association), 연소반응기 내에서 모두 일어나고 열 회수 보일러에서 일어나지 않는다고 가정한다면 프로세서 엔지니어는 공정을 설계하는데 어떤 이점을 가질 수 있을까? 몇몇 라이선서는 두 반응이 연소반응기에서 모두 일어난다고 예측하고 있다. 첫 번째, 열분해(thermal dissociation)의 감소로 인해 연소반응기 온도가 상승할 것이다. 이것은 연소반응기의 단열재(refractory) 설계를 보수적으로 할 수 있게 한다. 두 번째, 앞쪽 연소반응기 온도 상승으로 인해 후단에 위치한 열 회수 보일러의 Duty 변화가 일어 날 것으로 예상되지만 가스의 비열용량(specific heat capacity)의 변화로 인해 Duty 변화는 거의 없게 된다. Table 6 은 위에서 언급한 두 Case (Case 1: thermal dissociation과 re-association 이 연소반응기에서 모두 일어나는 경우



Case2: thermal dissociation 이 연소 반응기에서 일어나고 re-association는 열 회수 보일러에서 일어나는 경우)의 연소반응기 온도와 열 회수 보일러 duty 변화를 비교한 결과를 보여준다.

4.3. 연소에 필요로 하는 산소 요구량

연소반응기에서의 부 반응은 특히, kinetic 반응은 연소에 필요로 하는 산소의 양을 감소시킨다. H₂S의 열분해

(thermal dissociation) 반응과 COS와 CS₂의 생성으로 인해 산소와 연소할 성분인 H₂S의 양을 줄여주는 것이다. Table 7 은 연소반응기에서 부 반응이 있을 때와 없을 때 연소에 필요한 산소의 양의 비교를 보여준다. 스토이키오 메트릭 (Stoichiometric) 반응은 반응식 11번에 따라 계산 된다.

Kinetic 반응에 참여하는 성분의 부 반응 때문에 부 반응이 고려가 됐을 때 연소에 필요로 하는 산소의 양은 부 반응이 없을 때보다 현저히 적게 계산된다. 더 많은 CO₂가 피드 가스에 포함되어 있다면 그 차이는 더 크게 나타난다.

5. 결론

연소반응기와 열 회수 보일러에서 kinetic 반응에 참여하는 성분인 H₂, CO, COS 그리고 CS₂의 평형반응 계산, 상관관계식(empirical correlations) 그리고 라이선서 자료를 비교 분석하였다. NSERC 1993 은 피드 가스 대략 75% 이상의 H₂S 농도에서 더 많은 COS 생성을 예측하고, Fischer 1974 은 피드 가스 대략75% 이하의 H₂S 농도에서 더 많은 COS 생성을 예측한다. 또한 NSERC 1993 은 모든 피드 가스 농도에서 더 많은 CS₂ 양의 생성을 예측한다. 라이선서는 대체적으로 더 많은 COS의 생성을 예측하지만 CS₂는 Case 별로 다르게 예측한다.

COS의 가수분해 반응은 상대적으로 느린 반응이기 때문에 생성된 COS의 상당량이 열 회수 보일러 후단에 존재할 수 있다. 그러므로 더 많은 COS 생성을 예측하는 것이 SRU 설계를 하는 공정엔지니어 관점에서는 적절한 설계가 될 수 있다. 더 많은 CS₂ 생성을 예측하는 것 또한 후단 장치 (예를 들면, 첫 번째 촉매반응기)에 설계 마진 (margin)을 부여할 수 있기 때문에 공정 엔지니어 관점에서 더 좋은 설계가 될 수 있다.

H₂는 더 높은 연소반응기 온도에서 더 많이 생성이 되며 연소반응기 내에서 대략 전체 피드 가스 H₂S의 15~19% 정도가 열분해(thermal dissociation) 반응에 참여한다. 열 회수 보일러에서는 열분해 반응에 의해 생성된 H₂가 병합(re-association) 반응에 의해 H₂S 로 재 결합 하기 때문에 열 회수 보일러 후단에서 측정되는 H₂는 전체 피드 가스 H₂S의 5~7% 정도가 된다. CO 또한 연소반응기에서 생성된 양의 일부는 열 회수 보일러에서 재 결합 반응에 의해 소모가 된다.

공정 엔지니어 관점에서 보면, 연소반응기에서 적은 양의 H_2 와 CO 의 생성 양 예측은 더 높은 연소반응기 온도를 재현하게 된다. 일반적으로 단열재(refractory)의 디자인 온도(최대 $1538^\circ C$)는 충분히 높다고 하지만 연소반응기의 단열재(refractory) 두께를 결정하는데 있어 보수적인 접근이 될 수 있다

H_2 , CO , COS 그리고 CS_2 의 부 반응을 고려하게 되면 연소에 필요로 하는 산소의 양이 피드 가스 농도에 따라 5~19%까지 줄어들게 된다. 따라서 연소반응기 및 열 회수 보일러에서의 정확한 부 반응 해석은 SRU 공정 설계에 있어 매우 중요하다.

참고문헌

- (1) Dowling, N.I., J.B. Hyne and D.M. Brown, 1990, "Kinetics of the Reaction between Hydrogen and Sulphur under High-Temperature Claus Furnace Conditions", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29, 2327.
- (2) Fischer, H., 1974, "Burner/fire box design improves sulfur recovery", *Hydrocarbon Process.*, October, 125.
- (3) Hegarty, W. Patrick, Michael S. K. Chen, and B. Gene Goar, 1990, "Comparison of Claus Reaction Furnace Performance with Air and COPETM O_2 -Based Operation," Air Products and Chemicals, Inc., Presented at the AIChE Conference.
- (4) Luinstra, E.A. and PK. d'Hasne, 1989, "Catalyst added to Claus furnace reduces sulfur losses", *Hydrocarbon Process.*, July, 53.
- (5) Monnery W.D., Svrcek W.Y. and Behie L.A., 1993, "Modeling the Modified Claus Process Reaction Furnace and the Implications on Plant Design and Recovery", *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 71, 711-724.
- (6) Paskall, H.G., 1979, "Capability of the Modified-Claus Process. A Final Report to the Department of Energy and Natural Resources of the Province of Alberta", Ch. IV.
- (7) Paskall, H.G., 1990, "Reaction Furnace Chemistry and Operational Modes", Sulphur Recovery, Western Research, Calgary, Alberta, Canada, (originally published in Sulphur, June 1981).
- (8) Sames, J.A. and H.G. Paskall, 1990, "So you don't have a COS/CS_2 problem, eh?", Sulphur Recovery, Western Research, Calgary, Alberta, Canada, (originally published in Sulphur, June 1984).
- (9) Sames, J.A. and H.G. Paskall, 1990, "Simulation of Reaction Furnace Kinetics for Split-Flow Sulphur Plants", Sulphur Recovery, Western Research, Calgary, Alberta, Canada, (originally published as a paper for the Sulphur '85 conference, November, 1985).
- (10) Sames, J.A., P.R. Dale and B. Wong, 1990, "Evaluation of Reaction Furnace Variables in Modified Claus Plants", Sulphur Recovery, Western Research, Calgary, Alberta, Canada, (originally published for the Laurence Reid Gas Conditioning Conference, March, 1987).
- (11) Sames, J.A., H.G. Paskall, D.M. Brown, M.S.K. Chen and D. Sulkowski, 1990, "Field Measurements of Hydrogen Production in an Oxygen Enriched Claus Furnace", Sulphur Recovery, Western Research, Calgary, Alberta, Canada, (also in preprints of Sulphur 1990 International Conference, April, 1990). 