

# 엑서지 해석에 기초한 메탄올합성공정의 손실예방책 연구

조효은·정연수

서울시립대학교 화학공학과

## A Study of Loss Prevention for Methanol Synthesis Process Based on Exergy Analysis

Hyo-Eun Cho and Yonsoo Chung

### 요 약

역수성가스반응과 메탄올형성반응을 연계한 메탄올합성공정에 대한 엑서지 해석을 수행하였다. 실험자료를 이용하여 공정을 모사하였으며 공정모사의 결과를 이용하여 엑서지 해석을 수행했다. 구동엑서지 손실과 물질엑서지 손실을 각각 정의하였고 정량화 하였다. 해석결과를 바탕으로 엑서지 손실의 위치, 크기, 원인과 개선 가능 방법 등을 제시하였다. 엑서지 해석은 오염방지를 위한 손실예방책을 발전시키고 나아가 산업생태학에 적용할 수 있는 타당한 과학적 근거가 될 수 있음을 알 수 있었다.

**ABSTRACT :** A methanol synthesis process via reverse-water-gas-shift and methanol formation reactions has been analyzed using the notion of exergy. The analysis has been based on the simulation results with the aid of real operating data. Driving and material exergy losses have been defined and quantified, respectively. Locations and the reason of major exergy losses have been pinpointed and improvement strategies have been suggested. It has been noted that the exergy analysis can provide a sound scientific base for adopting the concept of industrial ecology and developing loss prevention schemes.

**Keywords :** Methanol synthesis, Exergy analysis, Simulation, Driving exergy loss, Material exergy loss, Reverse-water-gas-shift.

### 1. 서 론

지구온난화현상이 심각해지면서 기상이변, 해수면상승, 질병 등이 증가함에 따라 지구의 환경문제가 세계적으로 큰 문제로 대두되었다. 1992년 브라질 리우에서 지구온난화현상의 대응방안을 수립하기로 약

속하면서 기후변화협약이 체결되었다. 또한 1997년 교토의정서는 규제대상 온실가스를 6가지로 규정하고 3차의 기간으로 나누어 온실가스 저감목표를 설정하도록 하였으며, 감축목표를 달성하는데 소요되는 비용을 줄이기 위해 온실가스 감축량을 상품처럼 사고 팔 수 있는 교토메카니즘을 도입하여, 온실가스 감축

의무에 대해 국제적 구속력을 갖게 되었다.

지구온난화를 일으키는 물질 가운데 가장 큰 영향을 미치고 있다고 생각되는 이산화탄소는 화학적으로 매우 안정한 가스로서 1990년을 기준으로 배출 한도를 정하여 그 배출의 규제가 실시되게 되므로 이산화탄소의 배출량을 저감하기 위한 효율적인 공정의 개발이 매우 중요하게 되었다. 또한 발생된 온실가스를 분리하거나 회수하여 화학적 또는 생물학적으로 처리하여 자원화 하는 처리기술이 주목받고 있다. 현재 세계적으로 배출규제에 대비하기 위하여 이산화탄소를 효율적으로 재활용하기 위한 기술들이 연구되고 있으나 상업화된 공정은 아직 보고된 바 없다. 그러나, 상업화 될 경우 온실가스 감축효과가 크고 기술 개발의 파급효과가 매우 클 것으로 평가되고 있어 지속적인 개발과 투자가 필요하다.

이산화탄소를 자원으로 사용하는 처리기술은 여러 방법이 있으나, 이산화탄소를 촉매화학적 방법으로 고부가가치의 메탄올을 합성하는 것이 그 중에서 가장 적합하다고 알려져 있다. 또한 메탄올은 이산화탄소 한 분자가 수소 두 분자를 잡고 있어 수소 에너지 저장수단으로서 매우 이상적인 형태를 가지고 있다. 이런 의미에서 이산화탄소를 메탄올로 합성하는 기술은 지구 온난화문제와 에너지의 효율적인 사

용 면에서 중요한 의미를 갖고 있다.

본 연구에서는 역수성가스전환(reverse-water-gas-shift: RWGS)반응과 메탄올형성(methanol formation: MF)반응이 연계된 메탄올합성공정의 벤치 규모 실험 자료를 바탕으로 공정 모사를 실시하고 그 모사결과를 이용하여 에너지의 효율적 이용을 제고하기 위한 엑서지 해석을 수행하였다.

## 2. 메탄올 합성공정

이산화탄소를 수소화하여 메탄올을 합성하기 위해서는 세 분자의 수소가 필요하다. 세분자의 수소 중 한 분자는 물로 전환되어 소모되고 나머지 두 분자의 수소가 메탄올합성에 이용된다. 이산화탄소와 동일한 비율로 생성된 물은 메탄올의 생성을 억제하고 촉매를 비활성화시키는 것으로 알려져 있다[1]. 이산화탄소를 반응물로 하여 메탄올을 합성할 경우 단일 반응기만을 이용하게 되면 반응기 내에서 물을 제거하는 방법이 없기 때문에 메탄올 생성효율을 증가시키기 위해서 역수성가스전환반응과 메탄올형성반응을 연계한 메탄올합성공정이 제기되었다. Fig. 1은 이러한 메탄올합성공정의 흐름도를 보인 것이다. 반응물

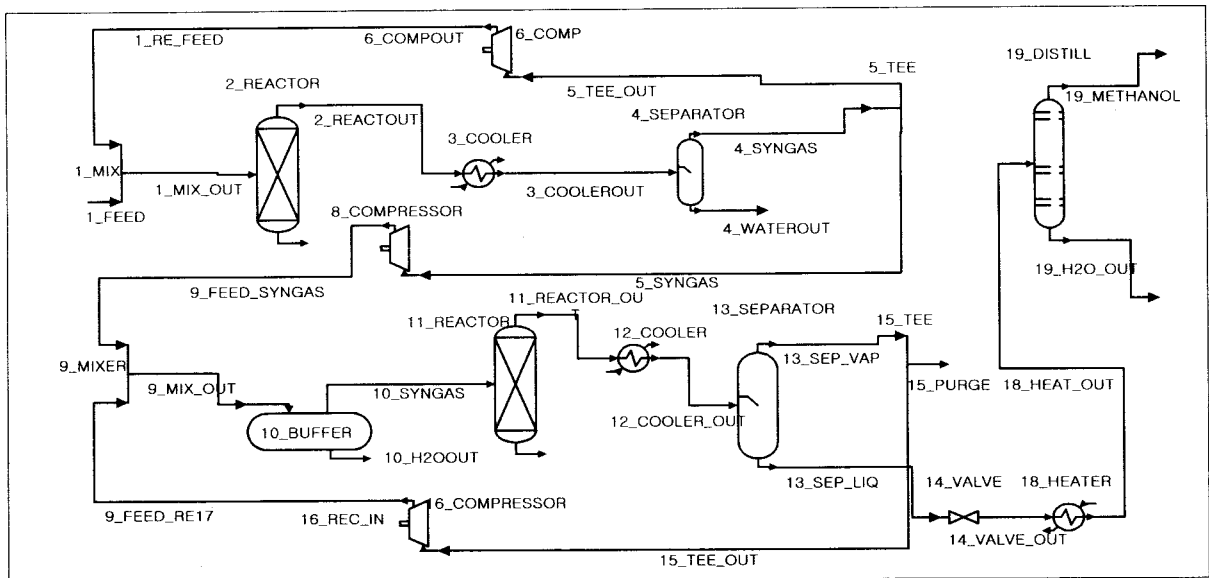
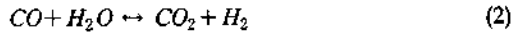
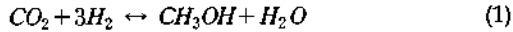


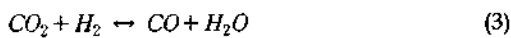
Fig. 1. Schematic Flowsheet of the Methanol Synthesis.

로 일산화탄소를 이용할 경우 촉매표면에서 메탄올형성반응(식 1)과 동시에 수성가스전환반응(식 2)이 진행되어 반응기에서 생성되는 물을 화학적으로 제거할 수 있기 때문에 메탄올의 생성효율을 높일 수 있다.



메탄올합성공정은 Fig. 1에서와 같이 두 개의 반응기(2\_REACTOR, 11\_REACTOR)를 중심으로 구성된다. 역수성가스전환 반응기인 2\_REACTOR는 60°C, 상압에서, 메탄올형성 반응기인 11\_REACTOR는 250°C, 50atm에서 각각 운전된다. 메탄올형성 반응기는 고압에서 운전되기 때문에 압력 조절을 위해 8\_COMPRESSOR가 필수적이며 이 때문에 많은 에너지가 소비된다. 두 반응기에서 각각 배출되는 반응생성물 중의 물은 응축장치(3\_COOLER, 4\_SEPARATOR, 12\_COOLER, 13\_SEPARATOR)에서 제거된다. 13\_SEP\_LIQ는 반응 후 응축된 물과 메탄올의 혼합물로서 증류기로 들어가 분별증류된다.

역수성가스전환 반응기에서는 역수성가스전환반응(식 3)이 일어나고 부반응으로 소량의 메탄이 형성된다. 역수성가스전환 반응기는 흡열반응이고 온도가 높을수록 전환율이 증가하며 메탄의 형성은 급격히 줄어든다.



메탄올합성공정 중 이산화탄소가 일산화탄소로 전환되는 양이 직접적으로 메탄올형성에 영향을 주며 반응기내 물을 제거하기 때문에 가능한 한 일산화탄소로 많이 전환시키는 것이 바람직하다. 재순환량을 증가시켜 일산화탄소로의 전환되는 양을 증가시켜야 하지만 반응부산물인 메탄은 그 생성량이 적을지라도 일산화탄소 생성을 감소시킬 뿐 아니라 촉매를 강하게 비활성화 시키게 된다. 메탄의 축적으로 인해 반응물의 재순환량에 제한을 주게 될 수 있다. 또한 재순환되는 양이 증가하면 압축기가 커지고 장치들이 커지기 때문에 장치비와 유지비가 크게 증가할 수 있다.

반응기 내부에서의 메탄 함량을 감소시키기 위해 15\_PURGE를 통한 반응물의 방출은 메탄올로의 수율을 감소시킬 뿐만 아니라 수소의 낭비를 초래하게 된다.

메탄올형성 반응기인 11\_REACTOR에서는 메탄올합성반응(식 1)과 수성가스전환반응(식 2)이 진행된다. 메탄올형성반응은 발열반응이며 일산화탄소의 양이 많을수록 발열되는 열량이 많아 반응기 내의 온도를 유지하기 위한 장치가 필수적이다. 메탄올합성반응의 전환율이 작기 때문에 재순환량은 매우 크게 된다. 전환율을 증가시키면 재순환량이 감소하여 장치가 작아 질 수 있기 때문에 반응기 성능에 큰 영향을 받는다. 그러나 재순환을 크게 하면 반응기내의 온도가 급격히 증가하기 때문에 재순환량도 제한적으로 결정되어야 한다. 메탄올합성반응은 주로 식 (1)을 따르는 것으로 알려져 있으며[2], 동시에 생성된 물은 식 (2)와 같이 촉매 표면에서 제거되기 때문에 일산화탄소의 농도가 클수록 메탄올 수율이 증가되며 생성된 물을 반응기 내에서 제거하여 메탄올형성 반응기의 성능을 유지할 수 있다.

### 3. 엑서지

1970년대의 오일쇼크 이후 대체에너지 개발, 에너지 절약과 효율적인 이용방법 등에 큰 관심을 갖게 되었다. 열역학 제1법칙에 근거한 에너지 해석은 에너지의 크기와 분포를 아는 데 도움을 주지만, 에너지의 손실과 그 크기 및 분포는 설명할 수 없다. 이런 이유로, 각 공정에서 손실되는 에너지의 양과 그 위치 및 이유 등 보다 구체적인 정보를 제공해주고 효율을 증가시키기 위한 방법과 개선 가능성을 파악하는데 도움이 되는 엑서지 해석이 중요시되고 있다.

엑서지라는 개념은 열역학 제1법칙과 제2법칙에 근거한 것으로서, 일정 상태에 있는 단위질량의 물질이 주위와 평형이 될 때까지 생산해 낼 수 있는 일의 최대 값으로 정의된다[3]. 엑서지는 이용 가능한 에너지, 유용 에너지, 최대 에너지 등 여러 용어로 사용되었으며 용어의 다양성과 한정된 적용 때문에 그 역사

가 오래된 개념임에도 불구하고 최근에서야 공정해석에 사용되기에 이르렀다. 엑서지 해석에서는 열역학적으로 완전한 평형을 이룬 상태의 매우 큰 매체가 기준환경으로 정의되며, 기준환경 내에서 어떤 한 부분이 기준환경 내의 다른 부분에 영향을 줌으로 인해 일을 생성하는 것은 불가능하다고 정의된다[4]. 흐름이 있는 공정에서의 엑서지는 다음 식에 의해 정의된다.

$$E = (H - H_{\infty}) - T_0(S - S_{\infty}) \quad (4)$$

여기서  $E$ 는 엑서지,  $H$ 는 엔탈피,  $S$ 는 엔트로피,  $T$ 는 온도를 의미하며 하첨자  $\infty$ 은 기준환경조건을 나타내고  $0$ 는 기준조건 즉 1 atm, 25°C를 나타낸다.

엑서지는 계산의 편의를 위해 다시 물리적 엑서지와 화학적 엑서지로 나뉘는데 물리적 엑서지는 온도와 압력의 변화에, 화학적 엑서지는 조성과 화학종의 변화에 관계가 있다. 즉, 엑서지는 다음 식과 같이 물리적 엑서지와 화학적 엑서지의 합으로 정의된다.

$$E = E_{phy} + E_{che} \quad (5)$$

여기서 하첨자  $phy$ 는 물리적 엑서지를  $che$ 는 화학적 엑서지를 나타낸다. 물리적 엑서지는 가역공정에서 성분들의 주어진 조건으로부터 25°C, 1atm를 기준으로 하는 기준 상태까지 열역학적 평형에 도달하면서 얻을 수 있는 최대일로 정의된다[5]. 물리적 엑서지는 다음 식과 같이 정의된다.

$$E_{phy} = (H - H_0) - T_0(S - S_0) \quad (6)$$

물리적 엑서지는 화학적 엑서지가 도입되기 오래 전부터 열공학 분야, 특히 온도와 압력의 변화에 의한 열공정이나 냉각공정 등 화학종의 변화가 없는 공정이나 단순한 연소공정 등에 사용되어왔다. 화학적 엑서지는 공정 중 순수한 상태의 성분들과 그 성분들의 기준환경상태 사이의 화학포텐셜 차이로 정의된다[6]. 혼합물의 화학엑서지는 식 (7)과 같이 구할 수 있으며 Szargut 등[7]이 제시한 표준화학엑서지  $E_{che}^0$ 를 바탕으로 계산된다.

$$E_{che} = \sum_i x_i E_{che}^0 + RT_0 \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (7)$$

여기서 상첨자  $0$ 는 25°C, 상압에서의 표준상태,  $x$ 는 성분 몰조성,  $\gamma$ 는 활동도 계수,  $R$ 은 기체상수를 나타내며 하첨자  $i$ 는  $i$ 번째의 성분을 나타낸다. Szargut 등[7]의 모델은 대기 중 가스상의 성분, 바다에 녹아있는 성분과 암석권에 있는 고체의 성분 등 기준물질들을 기반으로 한다. 화학적 엑서지의 도입으로 반응기를 중심으로 증류 및 분리공정을 사용하는 화학공정 등에서 엑서지해석이 가능하게 되어 손실이 발생하는 위치, 원인 그리고 크기를 알 수 있게 되었다[8, 9]. Szargut 등[7]의 표준화학엑서지 자료표에 없는 성분의 화학적 엑서지는 식 (8)과 같이 표준깁스자유에너지로부터 쉽게 구할 수 있다.

$$E_{che}^0 = \Delta_f G_i^0 - \sum_j \nu_j E_{che, j}^0 \quad (8)$$

여기서,  $\Delta_f G_i^0$ 는  $i$ 성분의 표준깁스 형성자유에너지를  $\nu_j$ 는  $i$ 성분 중  $j$ 원소의 양론계수를 나타낸다.

메탄올합성공정은 화학물질들의 상호 조성이 변화하는 화학공정이기 때문에 화학적 엑서지와 물리적 엑서지의 합으로 엑서지를 계산하는 것이 해석에 보다 유리하다.

엑서지는 일반적으로 보존되어지지 않는다. 보존되지 않고 소멸되는 엑서지량을 엑서지 손실로 표현하는데 엑서지 손실은 다음 식과 같이 들어간 엑서지량과 나온 엑서지량의 차로 정의한다.

$$\dot{E}_{loss} = \dot{E}_{in} - \dot{E}_{out} \quad (9)$$

여기서 하첨자  $loss$ 는 손실을  $in$ 은 투입을  $out$ 은 배출을 의미하며  $\dot{E}$ 는 엑서지의 유속을 나타낸다. Fig. 2는 엑서지 해석을 수행하는 방법과 절차를 나타낸다. 엑서지해석을 위해서는 먼저 공정을 모사하고 열역학적 물성치, 유량, 조성 등 모사결과와 표준화학엑서지 자료를 이용하여 엑서지를 구한다. 각 장치의 엑서지 투입량과 배출량을 각각 구하여 각 장치에서의 엑서지 손실을 구하고 각 장치들의 엑서지 수지로부터 전체 엑서지 수지를 구한다. 엑서지 해석을 통하여 엑서지 손실이 큰 장치 및 개선 가능성이 가

장 큰 부분 등을 찾아 개선방안을 구체적으로 제시하게 된다.

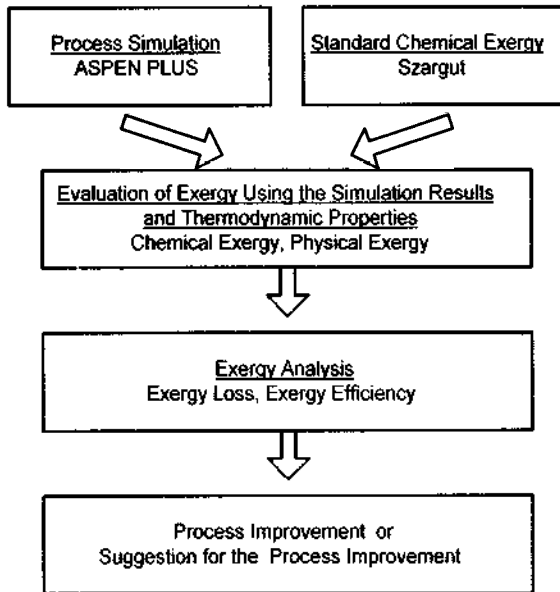


Fig. 2. The Method of Exergy Analysis.

## 4. 엑서지 해석

### 4. 1. 메탄을 합성공정의 모사

정상상태모사기 ASPEN PLUS를 이용하여 메탄을 합성공정의 물질, 엔탈피와 엔트로피 수치 등을 구하고 그 결과를 바탕으로 엑서지해석을 수행하였다. 해석의 대상이었던 메탄을 합성공정은 하루에 메탄을 50Kg을 생산하는 규모였고, 0.10 Kg-mol/hr의 이산화탄소와 0.3 Kg-mol/hr의 수소가 공정의 주요 공급물이었으며 600℃, 상압의 역수성가스전환 반응기에서 이산화탄소가 일산화탄소로 60% 전환되는 것을 기준하였다. 역수성가스전환 반응에서 생성된 물이 제거되고 0.06 Kg-mol/hr의 일산화탄소, 0.04 Kg-mol/hr의 이산화탄소 그리고 0.24 Kg-mol/hr의 수소가 250℃, 50기압의 메탄올형성 반응기에 들어가 메탄올로 합성된다. 기본적인 화학 성분의 물성치는 Reid 등[10]과 ASPEN PLUS의 데이터베이스[11]를 사용하였다. 물과 메탄올은 응축기 부분에서만 액체 상태이며 곧 외부로 제거되기 때문에 두 반응기를 중

심으로 전체 공정은 기상에서 일어난다고 가정할 수 있다. Redlich-Kwong-Soave (RKS) 상태방정식은 가벼운 기체나 탄화수소에 적합하기 때문에 RKS 상태방정식을 이용하여 물성치를 계산하였다.

두 공정을 연계한 메탄올합성공정은 이산화탄소를 탄소원으로 하여 메탄올형성 반응기내에서의 물의 과부현상으로 인한 메탄올 수율 감소를 없애 메탄올형성을 증가시키는데 목적이 있다. 증류기에 들어가는 메탄올형성공정의 생산물인 물과 메탄올의 혼합물에서 물과 메탄올은 1:4 비율로 생성된다. 이것은 생성된 물이 반응기에서 일산화탄소와 반응하여 물을 제거해주는 것을 확인시켜 주는 것이다. 역수성가스전환 반응기의 재순환량을 증가시켜 일산화탄소로의 전환율을 증가시키면 메탄올형성공정의 재순환량이 크게 줄어들고 메탄올 수율이 증가한다. 그러나 일산화탄소를 생성하기 위한 역수성가스전환반응의 부반응인 메탄의 생성을 증가시켜 메탄의 축적으로 인한 촉매독 현상이 나타날 수 있다. 또한 일산화탄소가 메탄올형성 반응기의 반응물로 많이 포함될수록 물의 생성도 크게 줄어들어 물에 의한 촉매의 과부현상을 방지할 수 있으나 메탄올형성 반응기내의 온도가 급격히 증가하여 제어하기 어렵게된다. 이러한 모든 조건들을 고려하여 메탄올합성공정을 모사하였으며 역수성가스전환공정에서 메탄올 수율이 최대가 되는 10%의 재순환비를 가정하여 계산하였다.

### 4.2 구동엑서지 손실 (Driving Exergy Losses)

구동엑서지 손실은 구동장치에 있어서 필연적으로 발생하게된다. 구동엑서지 손실은 지금까지의 많은 엑서지 연구에서 언급한 엑서지 손실을 의미한다. 각각의 계산된 물질흐름과 유틸리티로부터 구동엑서지 손실을 계산하였다. 우선 각 장치의 엑서지 손실을 구한 후 전체 구동엑서지 손실을 구하였다. 메탄올합성공정에서 전체 구동엑서지 손실은 10,084W였다. Fig. 3은 각 장치들에서의 구동엑서지 손실분포를 보이고 있다. 메탄올합성공정에는 모두 17개의 장치가 있는데 그 가운데 5개의 장치가 전체 구동엑서지 손실의 91%를 차지함을 알 수 있었다. 이들 5개 장

치 중 분별증류기가 구동엑서지 손실의 29%를 차지하여 단일 장치로는 가장 큰 구동엑서지 손실을 나타내었고, 두 개의 응축기가 전체 구동엑서지 손실의 37%를 차지하여 전체적으로 응축기에 의한 구동엑서지 손실이 가장 큰 것으로 나타났다. 이것은 600℃ 및 250℃로 각각의 반응기에서 생성물이 배출되지만 물과 메탄올을 제거하기 위하여 40℃까지 응축시키기 때문인 것으로 판단된다. 이는 매우 큰 온도차 때문에 많은 손실이 발생된다는 일반적인 열역학적 결과와 일치하는 것이다.

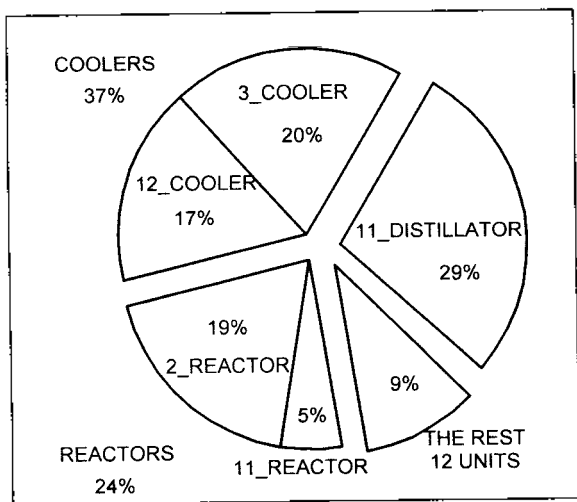


Fig. 3. Distribution of Driving Exergy Losses (Unit : Watt).

### 4.3 물질엑서지 손실 (Material Exergy Losses)

구동엑서지 손실을 정량화 하는 것은 열역학적으로 매우 취약한 부분을 찾는 데 큰 도움이 된다. 그러나 이것은 어떤 계에서 투입되는 엑서지와 배출되는 엑서지 사이의 엑서지 손실만을 계산한 것이다. 배출물 중 일부가 다음 단계 이후의 공정이나 다른 공정에서 사용되지 않는다면 결국 외부 환경으로 배출되어야 하는데, 이것 역시 엑서지 소모이거나 손실이다. 화학반응에서 얻어진 쓸모 없는 부산물은 이러한 엑서지 손실의 좋은 예이다. 본 연구에서는 일반적으로 사용되어지고 있는 구동엑서지 손실과 구별하기 위하여 물질에 동반하여 손실되는 이러한 엑서지 손실을 물질엑서지 손실로 정의하였다. 물질엑서지

손실을 확인하기 위해서는 계의 경계를 가장 크게 확장해야 한다. 여기서는 메탄올합성공정의 전체를 계의 경계로 선택하였다. 모든 장치 및 유틸리티의 엑서지 수지로부터 전체 엑서지 수지를 계산한 후 물질엑서지 손실을 계산하였다. Fig. 4는 메탄올합성공정의 전체 엑서지 흐름도로 구동엑서지 손실과 물질엑서지 손실이 나타나 있다. 전체 엑서지 투입량의 35%가 유용한 생산물로 전환된 것을 보여준다. 전체 엑서지 투입량에 대해 65%의 엑서지가 손실되었으며 전체 엑서지 손실 중 60%가 물질엑서지 손실로, 40%가 구동엑서지손실로 손실되었음을 알 수 있었다.

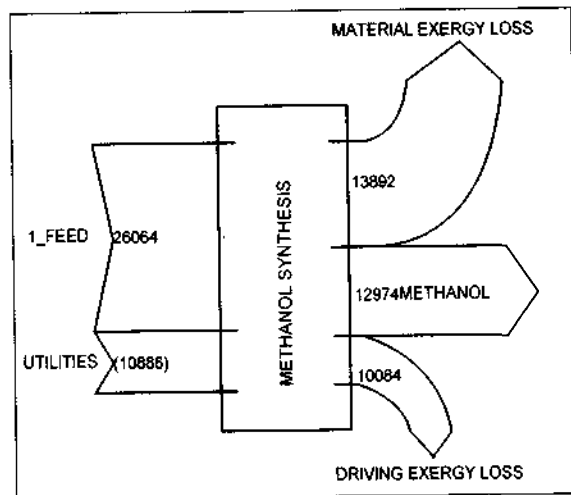


Fig. 4. Exergy Inputs/Outputs of Methanol Synthesis Process (Unit : Watt).

### 4.4 메탄올합성 공정에서 엑서지흐름의 특징

Fig. 5, 6, 7은 공정 전체의 엑서지 흐름을 공정의 여러 단계에서 조망한 것이다. Fig. 6과 Fig. 7로부터 재순환되는 엑서지량의 큰 차이를 볼 수 있다. 역수성 가스전환공정에서 배출된 물질흐름이 메탄올형성공정에 투입되는데 메탄올형성공정의 투입량에 대하여 3배의 엑서지량이 재순환됨을 알 수 있다. 메탄올합성공정의 공급물을 고압으로 하기 위해서 압축기가 필수적인데 이 압축기의 엑서지 손실이 다른 압축기보다 큰 것을 알 수 있다. 그러므로 8\_COMPRESSOR의 효율 중대를 위한 보다 구체적인 연구가 필요하다는 것을 확인하였다. Fig. 3의 구동엑서지 손실분포에서도 알 수 있

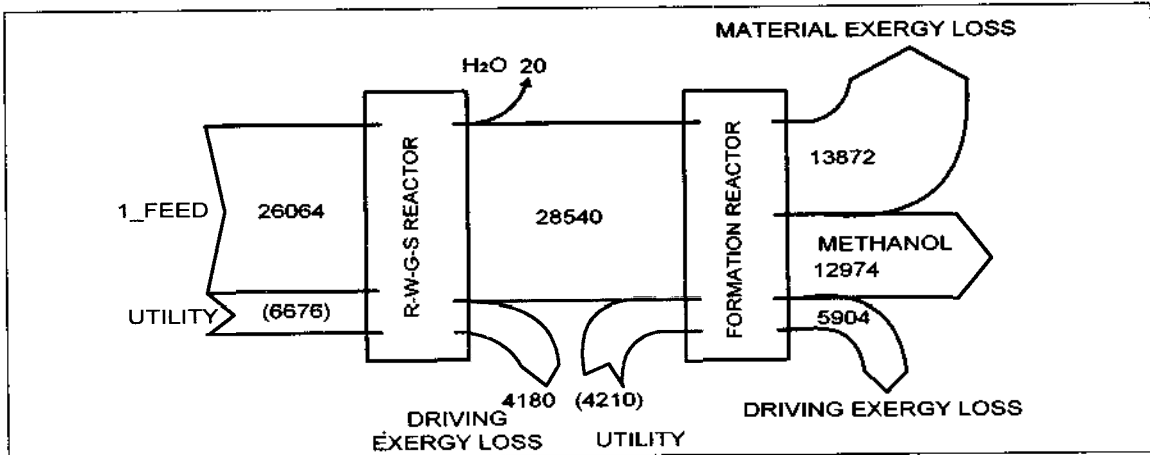


Fig. 5. Exergy Inputs/Outputs of RWGS and MF Process (Unit : Watt).

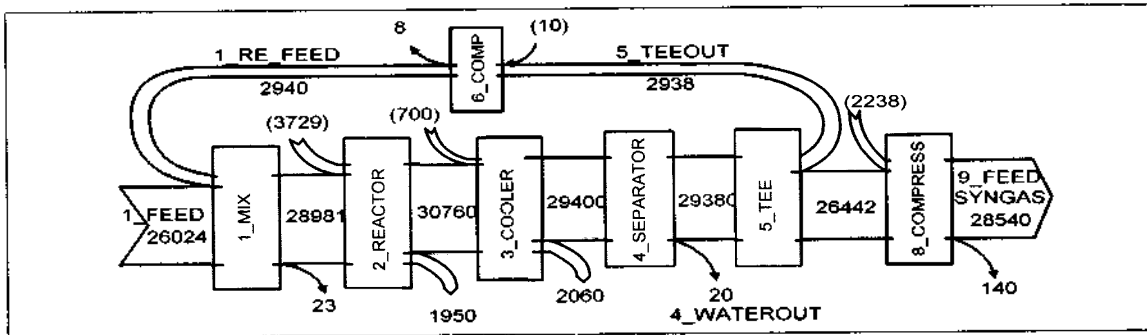


Fig. 6. Exergy Flows among Functional Blocks of RWGS Process (Unit : Watt).

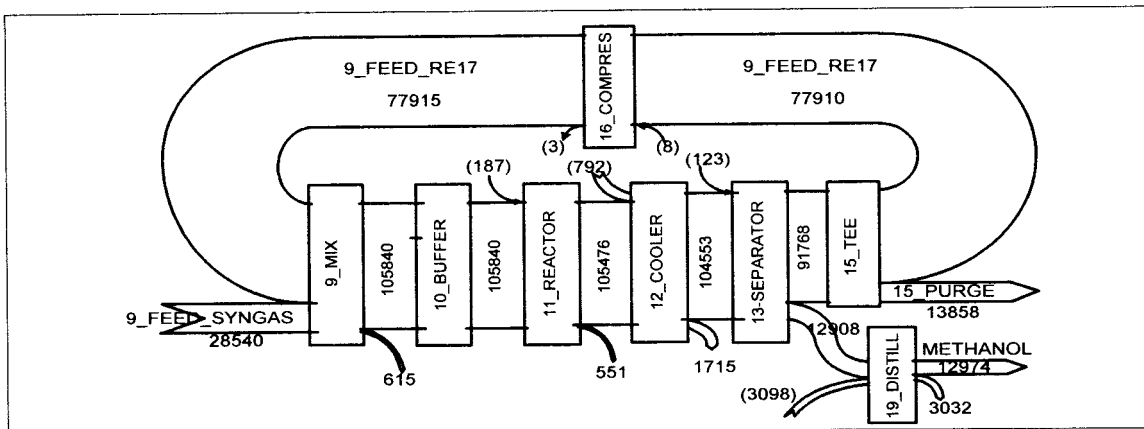


Fig. 7. Exergy Flows among Functional Blocks of MF Process (Unit : Watt).

었던 응축기와 증류기에서의 엑서지 손실을 다시 확인할 수 있었다.

### 5. 물질 및 에너지의 손실 예방

엑서지 해석의 결과로부터 물질엑서지 손실이

구동엑서지 손실보다 1.4배 큰 것을 알 수 있었다. 메탄의 생성이 전체 공정에 영향을 주지 않는 소량이거나 촉매 상에서 촉매독 성분이 제거될 수 있다면 외부로 방출되어진 물질을 사용할 수 있다. 또는 방출물이 다른 공정의 원료가 된다면 투입된 총 엑서지의 27%만이 구동엑서지로 손실되고 엑서지 효율은 73%

까지 증가한다. 이런 관점에서 본다면, 방출물을 효율적으로 사용하는 것이 전체 엑서지 효율을 증가시키는 가장 효과적인 방법인 것을 알 수 있다. 구동엑서지 손실은 줄일 수 있지만 완전히 제거할 수는 없다. 그러나 물질엑서지 손실은 그에 관여하는 물질들의 효과적인 이용을 통해서 완전히 제거할 수 있다. 이런 개념은 산업생태학[12]에 적용할 수 있는 타당한 과학적 근거가 될 수 있다. 또한 메탄을 최소한으로 생성하는 촉매의 개발은 본 연구 대상인 메탄올 합성공정의 메탄올 수율 향상 뿐 아니라 엑서지 손실을 최소화할 위해 필요한 방법이기도 하다. 메탄 축적에 의한 재순환의 제한으로 역수성가스전환공정과 메탄올합성공정의 재순환의 비율이 맞지 않는 것을 알 수 있었다. 촉매의 개발로 메탄의 생성을 최소화 시켜 메탄이 생성되지 않거나 메탄의 축적이 메탄올합성공정에 영향을 주지 않는다면 역수성가스전환 반응공정의 재순환량을 증가시켜 일산화탄소의 생성량을 증가시킬 수 있다. 이것은 메탄올 수율을 증가시키며 메탄올형성공정의 재순환량을 감소시키고 전체 장치들의 부피와 이것을 유지하기 위한 구동엑서지 손실도 감소시켜 전체 엑서지 손실을 감소시킬 것이다. 또한 메탄올형성 반응기에 투입되는 일산화탄소가 많을수록 높은 메탄올 수율을 얻을 수 있고 또한 적은 물이 생성되어 재순환율이 작아진다. 그러나 투입되는 일산화탄소가 많을수록 반응기내의 온도가 급격히 증가하기 때문에 투입되는 일산화탄소의 양이 많아질수록 반응기 자체의 성능 향상에 대한 연구가 필요하다. 즉, 반응기의 온도를 일정하게 유지할 수 있다면 재순환량을 크게 하여 메탄올 수율을 증가시켜 방출되는 엑서지도 크게 감소시킬 수 있다. 이는 반응기 자체의 성능이 직접적으로 물질흐름의 양에 영향을 주는 것을 의미하며, 반응기 자체에 대한 연구와 촉매에 대한 연구가 메탄올합성공정에서 가장 중요한 사항임을 의미한다.

## 6. 결 론

엑서지를 이용하여 역수성가스전환공정과 메탄올합성공정을 연계한 메탄올합성공정을 해석하였다.

쓸모 없이 버려지거나 외부로 방출되어서 발생하는 물질엑서지 손실을 정의하고 정량화 하였다. 물질엑서지 손실이 전체 엑서지 손실 중 가장 컸으며 주원인은 메탄의 축적을 방지하기 위한 방출물 때문이었다. 또한 일반적으로 사용되고 있는 엑서지 손실인 구동엑서지 손실을 정의하고 사용하였다. 구동엑서지 손실은 17개의 장치 중 5개의 장치에서 주로 발생하였으며 특히 열교환기와 증류기에서 발생하였다. 에너지 손실의 위치, 크기와 원인을 찾고 개선방법을 제시하는데 엑서지 해석이 중요한 역할을 하는 것을 확인하였으며 또한 물질의 손실에방책을 발전시키고 산업생태학에 적용할 수 있는 타당한 과학적 근거가 될 수 있음을 확인하였다.

## 사 용 기 호

$E$	: molar exergy, kJ/mol
$\dot{E}$	: exergy flow rate, kJ/hr
$E_{che}^o$	: standard chemical exergy, kJ/mol
$H$	: molar enthalpy, kJ/mol
$S$	: molar entropy, kJ/mol · K
$T$	: temperature, K
$R$	: universal gas constant, kJ/mol · K
$x$	: mole fraction

## 그리스문자

$\Delta_f G^o$	: standard Gibbs free energy of formation, kJ/mol
$\nu$	: stoichiometric coefficient
$\gamma$	: activity coefficient

## 하첨자

$i, j$	: i-th item, j-th item
phy	: physical
che	: chemical
o	: reference conditions(25°C, 1atm)
oo	: reference environment conditions(dead state, Zero exergy)



in : input  
 out : output  
 loss : exergy loss

### 상첨자

o : pure component property at standard condition at 25°C, 1atm

### 참고 문헌

1. A. Y. Rozovsky : "Modern problems in the synthesis of methanol", Russian Chem., 58(1), 41(1989)
2. S. Qi, L. Chong-Wei, P. Wei, Z. Qi-Ming and D. Jing-Fa : "In situ IR studies on the mechanism of methanol synthesis over an ultrafine Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst", Appl. Catal. A, 171, 301(1998)
3. M. V. Sussman : "Steady-Flow Availability and the Standard Chemical Availability", Energy, 5, 793(1980)
4. T. J. Kotas : "The Exergy Method of Thermal Plant Analysis", 2nd edition, Krieger Publishing Company, USA (1995)
5. M. V. Sussman : "Availability (Exergy) Analysis : A Self Instruction Manual", Mullike, Nederland (2000)
6. A. P. Hinderink, F. P. J. M. Kerkhof, A. B. K. Lie, J. de Swaan Arons and H. J. Van Der Kooi : "Exergy Analysis with a Flowsheeting Simulator- I. Theory ; Calculating Exergies of Material Streams", Chemical Eng. Sci., 51(20), 4693(1996)
7. J. Szargut, D.R. Morris and F.R. Steward : "Exergy analysis of Thermal, Chemical, and Metallurgical Processes", Hemisphere, NewYork (1988)
8. Y. Chung and H.-E. Cho : "Exergy Analysis of Hydrotrating Unit", ECCOS' 2000, University Twente, Nederland, 1461(2000)
9. A. H. van der Zijde, H. J. van der Kooi, T. van Pelt and J. de Swaan Arons : "Exergy Analysis of the Akzo Nobel Carbon Disulfide Process", ECCOS' 2000, University Twented Pollution, 6(2/3), 89(1996)
10. R. C. Reid, J. M. Prausnitz, and B. E. Poling : "The Properties of Gases and Liquids", 4th edition, McGraw-Hill, New York (1996)
11. AspenTech : "Physical Property Methods", Steady State Simulation ASPEN PLUS 10, AspenTech, USA (1999)
12. D. O'Rourke, L. Connelly, and C. P. Koshland : "Industrial ecology: a critical review", Int. J. Environment ann House, Lexington, MA (1980)