

역수성가스 반응을 이용한 새로운 메탄올 합성 공정의 예비 설계 및 경제성 평가

김진경 · 문 일[†] · 주오심* · 한성환*

연세대학교 화학공학과

*한국과학기술연구원

(1998년 8월 31일 접수, 1999년 4월 19일 채택)

Preliminary Design and Cost Estimation of New MeOH Synthesis Process using Water Shift Reaction

Jinkyung Kim, Il Moon[†], Ohshim Joo* and Sunghwan Han*

Department of Chemical Engineering, Yonsei University

*Clean Technology Research Center, KIST

(Received 31 August 1998; accepted 19 April 1999)

요 약

지구 온난화 문제의 주된 원인인 이산화탄소를 제거하고 이를 에너지원으로 재순환시키기 위한 노력의 일환으로 이산화탄소를 수소와 반응시켜 메탄올을 합성하는 공정을 개발하였다. 이 공정은 일차로 이산화탄소를 역수성 가스반응(water shift reaction)을 통하여 일산화탄소와 물로 전환시킨 뒤 생성된 물을 제거하여 이 기체 생성물을 메탄올 합성 반응기에 주입시켜 메탄올을 합성하는 공정이다. 본 연구의 목표는 이산화탄소를 메탄올 합성의 원료로 사용함으로써 수소 에너지와의 연계를 확립하며 이산화탄소 처리를 위한 새로운 공정을 개발하는 것이다. 본 연구에서는 각각의 반응에 대한 촉매 및 반응조건의 실험 자료를 토대로 역수성 가스반응을 통한 메탄올 합성의 두 단계 공정을 설계하고 그에 따른 경제성을 평가하였다. 실험과 계산을 상호 보완적으로 실시하여 실험 횟수를 최소화하였다. 최적의 반응 조건 도출, 촉매의 활성 저하 문제 해결, 최적의 순환흐름 등의 목표를 효율적으로 수행하기 위해 단계적인 설계 절차 방법을 사용하였다. 각각의 설계 절차 단계에서 발생하는 다양한 공정 조건에 따른 수많은 상태들에 대해 적절한 대안 공정 흐름도를 만들고 이에 대한 모사를 수행하여 최적의 상태를 결정함으로써 최적의 공정을 설계하였다. 마지막으로 공정을 비용 면에서 고찰하여 기존의 메탄올 합성 공정들과 비교함으로써 본 연구에서 개발한 공정의 경제적 타당성을 입증하였다.

Abstract – Removing CO₂, which is the major cause of the global warming, and recycling it to the energy source are very important socially and environmentally. For these, we developed a new process that synthesizes methanol by reacting CO₂ and H₂. First, this process converts CO₂ to CO and H₂O by the water-gas shift reaction. Then, it produces methanol by the methanol-synthesizing reaction. The main purpose of this study is to develop a new process of reducing CO₂ coming from various plants and of producing methanol. This study focuses on designing and cost estimating of the two-step process, using the experimental data of reaction condition and catalyst. The experiments and simulations are done simultaneously to minimize the number of experiments. This study also adopts design hierarchy(Douglas) to find the best flowsheet systematically. By choosing the best one among numerous alternative processes and operating condition, an optimal flowsheet is designed. This new process is also proved to be economically sound compared with conventional methanol synthesis processes.

Key words: CO₂, Water-gas Shift Reaction, Methanol Synthesis, Design, Cost Estimation, Simulation, New Process

1. 이산화탄소 제거와 메탄올 합성 공정의 필요성

지구 온난화의 주원인인 이산화탄소의 처리문제는 오늘날에 있어서 점점 더 중요한 사회·환경적인 문제로 대두되고 있으며 특별히 탄소세 부과에 따른 에너지 가격의 상승으로 인해 국내 산업은 경쟁력 약화라는 심각한 문제에 무방비 상태로 노출되어 있다. 따라서 이에 대한 대책마련은 매우 시급하고 중요한 사안이라 하겠다.

이러한 이산화탄소의 처리문제는 여러 각도에서 문제의 해결 방향이 모색되고 있으며 그 방법 중의 하나가 이산화탄소를 수소에너지의 저장수단으로 이해하여 이산화탄소를 수소화하여 메탄올을 합성하는 방법이다. 이 공정을 열역학적 관점에서 고찰해 본다면 엔트로피를 낮추는 비효율적인 공정이라 할 수 있다. 또한 화석연료를 소비하여 생산된 수소를 사용한다면 본 메탄올 합성 공정은 결국 이산화탄소를 증가시키는 반응이 된다. 그렇기 때문에 현재 이 공정에 대한 연구는 수소가 화석연료가 아닌 태양열이나 지열을 사용하거나 또는 전기분해에 의해 물로부터 대량생산된다는 가정 하에서 진행되고 있다. 현

[†] E-mail : ilmoon@bubble.yonsei.ac.kr

제 기술로 가장 가능성이 높은 방법은 전기분해로 얻어지는 수소를 사용하는 것이다. 길게 잡아 10-20년 후에는 태양열이나 지열의 사용도 가능하리라 본다. 따라서 미래를 내다보고 추진되는 연구이며, 현재의 연구 마인드는 이산화탄소가 반드시 제거되어야 하는 물질이고, 수소생산 단계에 관계없이 이 공정이 필요하다는 데에 바탕을 두고 있다. 따라서 많은 양의 이산화탄소를 처리할 수 있는 방안을 제시하였다. 점과 처리된 이산화탄소를 메탄올로 재순환시킬 수 있다는 점에서 그 의미를 찾을 수 있겠다.

이산화탄소를 수소화함으로써 생성되는 메탄올은 우리 나라의 탈 석유화에 있어서 그 성격상 에너지와 화학원료의 중간 물질로서 큰 의미를 가진다. 또한 메탄올은 수소 에너지의 저장수단으로 이상적인 형태를 가지고 있으며 이는 이산화탄소 한 분자에 수소 3분자를 저장하는 가장 효율적인 형태를 가진다. 이러한 점에서 이산화탄소의 처리 기술로서 수소화에 의한 메탄올 합성의 방법이 가장 의미있는 기술로 예상되고 있다. 이산화탄소로부터 메탄올 합성은 이와 같은 의미와 함께 이산화탄소 발생에 따른 지구 온난화 문제의 해결이라는 복합적인 의미를 포함하고 있다. 따라서 이산화탄소의 수소화에 의한 메탄올 합성연구는 직접적으로 환경문제와 함께 연관되어 있어서 그 의미는 매우 크다고 할 수 있다.

2. 새로운 메탄올 합성 공정 개발

기존의 메탄올 합성은 일산화탄소와 수소의 반응으로 이루어지며 이때 일부 이산화탄소가 함유된다. 반응의 전체를 볼 때 일산화탄소에서 메탄올이 합성되기 때문에 반응이 깨끗하다. 그러나 이산화탄소를 반응물로 사용할 경우에는 일산화탄소를 반응물로 사용할 때와는 달리 이산화탄소 일 당량당 일 당량의 물이 생성되게 되는데, 이는 반응에 매우 나쁜 영향을 미치게 된다. 수소화 반응에서는 주로 구리 화합물촉매를 사용하게 되는데 반응 중 생성된 물이 반응의 흡착 점에 경쟁적으로 흡착하게 되어 반응 속도가 떨어지게 된다. 촉매에 대한 실험결과에 의하면 기존의 상업용 메탄올 합성 촉매를 사용할 경우 이산화탄소의 반응성은 일산화탄소를 사용할 때보다 1/2 내지 1/3의 반응성만을 보인다. 기존 일산화탄소 수소화 반응의 경우 일회 통과당 전환율이 5-10%가 되고 있으나 이산화탄소의 수소화 경우에는 반응성이 저하되고 일 당량의 물이 생성되어 미 반응기체의 순환량이 문제가 된다. 이산화탄소 수소화의 경우에는 순환가스량의 증가로 인해 운전비가 많이 들 뿐 아니라 촉매 상에서 메탄과 같은 불활성 물질의 생성이 촉진되어 반응가스의 순도가 저하되게 된다. 이 문제를 해결하려고 재순환 가스의 일부를 배출하게 되는데 이는 수소의 소모를 유발하며 메탄올의 수율에 치명적인 결과를 가져오게 된다. 이산화탄소의 수소화에 의한 메탄올 합성의 경우 전체 경제성은 수소의 가격에 좌우되게 되는데 이를 보완해 주는 것이 같은 양의 수소

로부터 생성되는 메탄올의 수율이다[11]. 따라서 이산화탄소의 수소화 반응에서 생기는 문제점이 이산화탄소의 반응시 생기는 일 당량의 물에 의한 것이므로 물의 문제를 해결하는 방향의 연구가 필요하게 된다. 따라서 본 연구에서는 이산화탄소의 수소화 반응을 근본적으로 다른 방향에서 접근하여 물로 인한 제반 문제들을 해결하기 위한 새로운 반응을 개발하고자 한다.

Fig. 1은 대기 중 지구 온난화를 유발하는 가스 중의 하나인 이산화탄소를 수소와 반응시켜 메탄올로 전환하여 에너지를 만들어내는 본 연구의 개요도를 보여주고 있다. 본 연구에서는 개발된 촉매(반응기 1에서는 낮은 온도의 경우 $\text{CuO/ZnO/Cr}_2\text{O}_3$, 높은 온도의 경우 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$, 반응기 2에서는 $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$)를 이용하여 새로운 공정합성을 시도하였다.

3. 예비 공정 설계 사양(Specification)

공정과 최종 생산물에 대한 최소 요구 사양은 아래와 같다.

- (1) 연간 30만 톤 메탄올 생산 공정
- (2) 메탄올 합성에서의 물로 인한 촉매 활성 저하 문제 해결(물 함량 1.0%이하)
- (3) 각 반응의 반응 최적 조건 도출(온도, 압력, 조성 등)
- (4) 메탄올의 수율과 순도는 99% 이상
- (5) 장치비와 운전비용 최소화
- (6) 유틸리티의 사용 최소화

4. 이산화탄소의 수소화에 의한 메탄올 합성 공정의 설계

예비 설계 단계에서는 개념적인 흐름도를 개발하고 평가한다. 이 작업은 수많은 적절한 대안 흐름도(alternative process flowsheet)를 만들고 이를 분석하는 것이 중요하다. 각각의 흐름도는 장치의 유형과 그 장치들을 연결하는 방법으로 표현된다. 각 흐름도에서 물질과 에너지 수지를 사용하고 물리적 성질에 대한 관계식과 속도식을 사용하여 공정을 분석한다. 이때 상용화된 모사기(simulator)를 이용하여 각각의 설계 절차 단계에서 발생하는 공정 각 조건마다의 수많은 상태들에 대해 상용화된 모사기를 이용하여 모사를 수행함으로써 공정 모델을 빠르고 효율적으로 설계한다. 즉 공정의 흐름도에서 모든 흐름의 유량, 온도, 압력, 조성 등을 모사를 통해 설계 사양에 맞는 최적의 조건들을 도출해내는 것이다[4, 5].

본 연구에서는 효율적인 공정 설계를 위해 Fig. 2의 설계결정 계층 구조[1]를 이용하여 순차적으로 설계를 수행하였다. 또한 각각의 반응에 대한 촉매 및 반응조건의 실험 자료를 토대로 하여 모사함으로써 모델의 정확성을 높였다. 여기서 더 자세한 사항은 각 단계별로 선택사항을 연속적으로 결정 문제에 추가하였다.

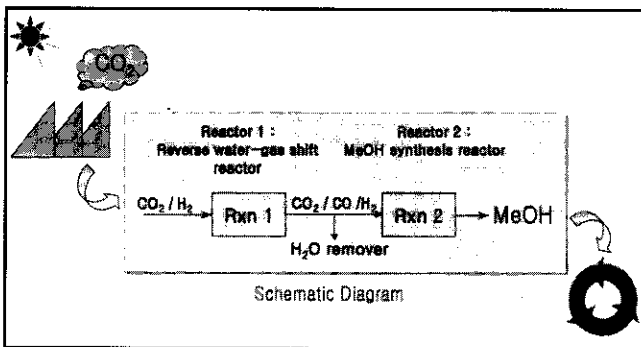


Fig. 1. Schematic diagram of MeOH synthesis process.

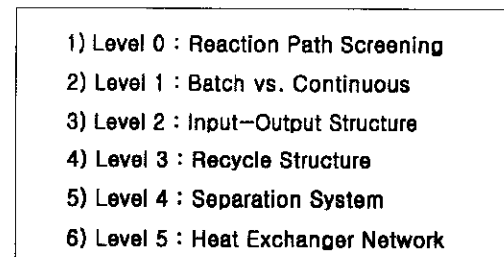


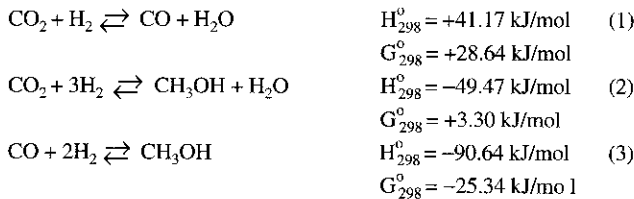
Fig. 2. Design hierarchy[1].

4-1. 반응 결정 단계(Reaction Path Screening)

이산화탄소의 수소화에 의한 메탄올 합성 반응에서는 한 분자의 이산화탄소와 세 분자의 수소가 반응하여 각각 한 분자의 메탄올과 물을 생성한다. 이 반응에서 촉매의 반응성과 메탄올의 선택성은 열역학적인 평형에 영향을 받으며, 반응에서 생성되는 물은 반응성과 메탄올 수율 증가를 억제하는 역할을 한다. 수소화 반응의 촉매로는 주로 구리금속 화합물을 사용하게 되는데, 반응의 흡착점에 메탄올 합성 반응 중 생성된 물과 반응물인 이산화탄소가 경쟁적으로 흡착하게 되어 반응의 속도가 감소한다. 이런 물의 효과를 감소시키기 위하여 촉매의 개선에 많은 노력이 경주되고 있으나 생산성의 향상은 크지 못한 것으로 알려져 있다[12].

따라서 본 연구에서는 이산화탄소의 수소화 반응을 근본적으로 다른 방향에서 접근하여 물로 인한 제반 촉매상의 문제들을 해결하고자 한다. 이산화탄소를 수소화하여 메탄올을 합성하는 공정은 짧은 시간동안 다량의 이산화탄소를 처리할 수 있을 뿐 아니라 화학연료로서의 포텐셜이 높은 메탄올을 합성한다는 장점 때문에 최근까지 중요한 연구대상이 되고 있다.

이산화탄소의 수소화에 의한 메탄올 합성 반응에는 이 반응 동안 여러 경로의 반응이 경쟁적으로 진행되며 그 반응들의 열역학적인 반응식은 아래에 표시하였다[13].



반응 (1)은 역수성가스 반응이며 이 반응에 의해 물과 일산화탄소가 생성된다. 반응 (2)는 이산화탄소로부터 메탄올을 합성하는 반응식이며 이 반응에서는 물과 메탄올이 생성된다. 반응 (3)은 일산화탄소로부터 메탄올을 생성하는 반응식이다.

위의 반응식을 토대로 이산화탄소에서 메탄올로 향하는 경로를 다음의 두 가지로 정리할 수 있다.

- (1) 경로 1 : (1)식과 (3)식에 의한 방법
- (2) 경로 2 : (2)식에 의한 방법

경로 1은 이산화탄소를 일산화탄소로 전환하는 과정에서 생성된 물이 메탄올 합성 촉매의 활성을 저하시키는 문제를 발생시킨다. 경로 2는 이산화탄소의 수소화 반응 동안 메탄올과 물이 동일 비로 생성되는데 이 물은 열역학적 평형에 불리하게 작용할 뿐 아니라 촉매의 활성점을 점유하여 메탄올의 수율을 떨어뜨린다. 그래서, CO_2/H_2 반응물에 일산화탄소를 혼합할 경우 반응 (1)의 역반응인 수성가스 반응을 통하여 물과 반응하여 반응물인 이산화탄소와 수소를 생성하여 메탄올 수율을 증가시키는 데 일조한다. 이런 반응 특성을 이산화탄소의 제거에 이용하기 위하여 CO_2/H_2 반응물을 반응 (1)의 역수성가스 반응을 통하여 CO로 먼저 전환시켜 물을 제거한 후 메탄올 합성 반응기에 이 생성물($\text{CO}_2/\text{CO}/\text{H}_2$)을 반응물로 이용한다. 그러면 주입되는 이산화탄소를 생성하므로 반응 (2)에 의해 생성되는 물과 반응하여 이산화탄소를 생성하므로 이 반응의 열역학적인 평형을 메탄올 쪽으로 전환시킬 뿐 아니라 촉매의 활성을 저하시키는 물을 제거하여 물에 의한 효과를 줄일 수 있어서 CO_2/H_2 로부터 직접 반응하는 것보다 효율적이다.

이런 반응 특성을 이산화탄소의 수소화 반응에 이용하기 위하여, 본 연구에서는 이산화탄소의 수소화 반응을 근본적으로 다른 방향에서 접근하여 물로 인한 제반 촉매상의 문제들을 해결하고자 반응을 두

단계로 실시한다. 첫째 단계에서 역수성가스 반응을 이용하여 이산화탄소와 수소로부터 $\text{CO}_2/\text{CO}/\text{H}_2$ 와 H_2O 의 혼합물 상태를 만들어 일단 생성된 물을 제거하고, 둘째 단계에서 $\text{CO}_2/\text{CO}/\text{H}_2$ 의 혼합기체를 기존의 메탄올 합성 반응기에 주입하여 메탄올을 합성하는 반응을 선택하여 공정의 개념을 확립하였다. 반응 경로는 Fig. 1에서 도식적으로 보여주고 있다.

4-2. 회분 반응과 연속 반응 결정 단계(Batch vs. Continuous)

이 단계에서는 회분공정이나 연속공정을 선택해야 한다. 다음의 회분 공정의 사항에 단 한 가지라도 해당되면 회분 공정을 고려한다. 이것은 주로 제약, 식품 그리고 특수 플라스틱 공정의 특성을 나타낸다. 몇 달 내로 제조 공정을 완성시킬 수 있고 제품을 먼저 생산하는 회사가 어마어마한 경쟁력을 가질 수 있고, 연간 공급량이 단지 며칠 간의 생산으로 만족될 수 있다면 회분공정을 선택한다. 다른 대체 제품이 계속 시장에 나오기 때문에 총 수명주기가 1년에서 2년 정도로 짧고, 생산물의 가격이 제조 가격을 압도한다면 이것 또한 마찬가지로 회분공정을 선택한다. 공정 설계시 공정에 대한 설계 정보가 거의 없고 공정이 외란과 변화에 민감하며 공정의 반응 속도가 느리고 공정이 여러 단계로 이루어져 있다면 회분공정을 고려하여 설계한다.

이 외의 경우에는 연속공정을 고려한다. 연속공정은 일반적으로 장치와 운전비용이 덜 비싸다. 오로지 특정한 목적을 위한 연속공정은 종종 시장 경쟁에서 회분공정을 밀어낸다[4].

본 연구에서 설계하고자 하는 이산화탄소를 이용한 메탄올 합성 공정은 기상 반응이고 반응 속도가 그다지 느리지 않은 공정 특성을 가지고 있다. 또한 연간 30만 톤의 메탄올을 생산할 수 있는 공정을 설계하고자 한다. 그러므로 반응 조건을 일정하게 유지할 수 있고 장치와 운전비용을 절감할 수 있는 장점을 가진 연속공정을 선택하도록 하였다.

4-3. 공정의 입출력 구조 결정 단계(Input/Output Structure)

이 단계에서는 원료 물질의 수와 생산물 흐름 그리고 공정과의 모든 관계를 고려한다. 또한 부산물의 존재 여부와 공정의 불순물 그리고 이들이 반응에 어떻게 반응하는지를 고려한다. 여기에서 화합물의 회수는 중요하다. 이 단계에서 공정 재순환이 필요할지도 모른다. 그리고 불순물이나 부산물의 축적을 피하기 위해서 퍼지 흐름을 추가로 고려할 필요가 있다[15].

먼저 메탄올 합성 반응기에서는 단일 반응당 메탄올로의 전환율이 10%정도로 낮아서 공정의 재순환 효과를 고려해야 할 필요가 있다. 또한 촉매활성에 큰 영향을 미치는 물에 대해서는 메탄올 합성 반응기에 들어가기 전에 빠르고 완전한 분리가 필요하다. 그리고 원료물질 중 수소의 가격이 가장 비싸다는 점을 감안하여 본다면 역수성가스 반응에서도 공정 재순환을 고려해볼 필요가 있다. Fig. 3은 본 공

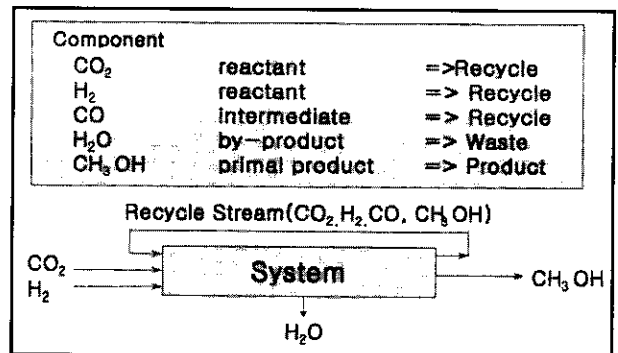


Fig. 3. Input/output structure of the process.

정의 물질 유출입 구조를 각 성분별로 분류하여 도식화한 것이다.

4-4. 공정의 재순환 결정 단계(Recycle Structure)

이 단계에서는 공정도의 재순환 구조를 검색하기 위해서 반응기 자체를 더 상세히 살펴본다. 공정도에서 각각 반응기의 수와 재순환을 통한 반응기들간의 관계를 고려한다. 또한 공정도의 나머지에 대한 반응기의 영향을 고려한다. 먼저 정해진 화학 반응에 따라 반응기가 가지는 성능의 특성을 실험을 통해 얻어서 공정도 개발을 위한 값으로 사용한다. 반응기에서 가장 중요한 요소는 반응기 공급 원료 흐름에 기초한 반응물의 전환율(conversion)과 목적 생산물(desired product)에 대한 전환된 공급 원료의 선택도(selectivity)이다. 이러한 변수들은 전체 공정도의 성질을 결정하게 된다. 특히 반응물이 분리되어 되돌아가기 때문에 반응물의 전환율은 공정도의 재순환 구조를 결정한다. 전환율이 높으면 재순환하고자 하는 양이 줄어들게 되므로 장치비를 줄일 수 있다. 반면에 선택도는 부생산물과 폐생산물로부터 원하는 생산물을 회수하기 위한 하향흐름(downstream)의 분리 경로를 결정한다. 목적 생산물에 대한 높은 선택도는 부생산물의 분리를 감소시키고 중요한 것은 그러한 부분에 소속되는 자본과 에너지 비용을 절감할 수 있다는 점이다. 반응기 성능은 환경에 유해한 부생산물의 생성을 줄이는 데 특히 중요하며 이는 직접적으로 폐기물 처리비용 절감 효과를 가져온다[4].

이 두 변수를 결합하여 공정도에서 원료로부터 목적 생산물로의 총 전환율(overall conversion)을 결정한다. 구체적으로 선택도가 낮으면(즉, 분리비용은 많이 들고 총 전환율은 낮다) 반응 전환율은 높고 또한 재순환 비용은 적게 든다. 혹은 반대로 선택도가 높으면 전환율은 낮다. 결과적으로 최적 공정은 이 두 변수의 타협점으로 구성되는데, 이는 정량적으로 분석할 필요가 있다. 본 연구에서는 이러한 정량적인 분석을 상용화된 모사기를 사용하여 수행하였다.

본 연구에서 고려한 공정의 재순환 흐름에 대한 여러 가지 대안은 Fig. 4와 같다.

Fig. 4에서 나타난 8가지 재순환 흐름과 각 흐름들의 조합 중에서 최적 공정 대안을 찾기 위해 다음과 같은 변수들을 고려하여 예비 공정 설계 사양에 가장 적당한 대안을 찾는다.

먼저 실험에 의한 자료를 바탕으로 각 반응기의 온도와 압력, 각 흐름의 유량에 따른 반응성, 물의 빠르고 완전한 분리, 메탄올의 수율과 순도, 순환 흐름마다의 환류비 및 선택도, 가열 및 냉각 용량, 각 장치의 용량과 크기, 순환 흐름의 최적 위치, 모든 장치에 대한 분리 분율, 유량별 각 장치의 경제성, 경제적 비용 절감, 반응의 타당성, 각 장치 입구와 출구에서의 조성고 흐름의 양, 각 반응기에서의 반응 온도와 반응 압력 등을 고려한다. 이러한 변수들을 엔지니어링에 의한 방법 그리고 상용 모사기에 의한 정량적인 분석을 통해 최적의 순환 흐름 구조를 결정한다.

위의 사항들을 고려한 결과 다음의 2가지 재순환 구조가 가장 가능

성있는 대안 공정이라 할 수 있다.

- (1) 3번 재순환 구조+6번 재순환 구조
- (2) 5번 재순환 구조

두 가지 대안 공정에 대해 경제성 검토를 수행한 후에 최종적으로 최적의 공정을 결정하였다.

4-5. 분리 체계 합성 단계(Separation System)

이 단계에서 원료 물질은 반응기로 재순환되는 반면 제품 물질과 부산 물질은 일반적으로 더 처리되고 제거된다. 이 단계에서는 분리 장치의 배치와 선택에 관심을 기울여야 한다. 그리고 일반적으로 분리 체계 합성은 기체회수와 액체회수로 분리하여 수행한다. 기체 회수는 값이 더 비싼 단계이고, 퍼지 흐름의 영향을 고려하여야 하며, 가치를 기준으로 성분의 제거를 결정해야 하고 재순환된다면 반응기에 미치는 영향도 고려할 필요가 있다. 퍼지 흐름은 돈이 들지 않는 분리이지만 비싼 물질이 빠져 나가는 등 공정에 큰 영향을 미치므로 중요한 사안이라 하겠다. 액체 회수 단계에서는 종종 가격이 가장 싼 증류를 사용하는 경향이 많다. 이 단계에서는 분리 장치의 순서와 조업 조건을 결정해야 한다[4, 15].

본 연구에서 분리는 크게 두 단계에서 이루어진다. 첫 번째는 이산화탄소와 수소가 반응하여 생성되는 기체 중에서 H_2O 를 분리하는 시스템과 $CO_2/CO/H_2$ 를 반응시켜 나오는 기체에서 메탄올만을 분리하는 분리 시스템을 고려하여야 한다.

먼저 H_2O 를 분리하는 시스템을 살펴보자. 본 연구에서 사용된 반응물이 모두 기상이므로 일차적으로 가압에 의한 상분리가 유리할 것이라 본다. 특히 물의 함량은 메탄올 합성 반응기에서의 촉매 활성에 큰 영향을 미치므로 빠르고 완전한 분리가 필요하다. 실제로 메탄올 합성 반응은 매우 높은 압력에서 이루어지기 때문에 가압에 의한 상분리는 매우 저렴하고 효과적이라 할 수 있다. 상분리의 운전비용은 고압과 저온을 만들기 위해서 많은 비용이 들지만 장치비가 다른 장치에 비해 매우 저렴하고 유량에 대한 장치비의 차이가 비교적 적으므로 본 공정에서는 최적이라 볼 수 있다.

두 번째는 메탄올의 분리 시스템이다. 메탄올의 분리 또한 가압 상분리로 일차적인 분리를 수행한다. 하지만 상분리만으로는 메탄올의 순도를 높이는 데에는 한계가 있으므로 메탄올 합성에서의 메탄올 분리는 증류탑을 추가시키기로 한다. 그리고 증류탑의 세부적인 설계는 증류탑의 일반적인 설계방법을 이용하여 증류 단수, 환류비(reflux ratio), 칼럼(colum)의 직경 그리고 원료 공급단의 결정 등을 상용 모사기에서 모사를 통해 결정하였다.

Fig. 5, 6은 물 분리 시스템과 메탄올 분리 시스템의 개략도를 보여주고 있다.

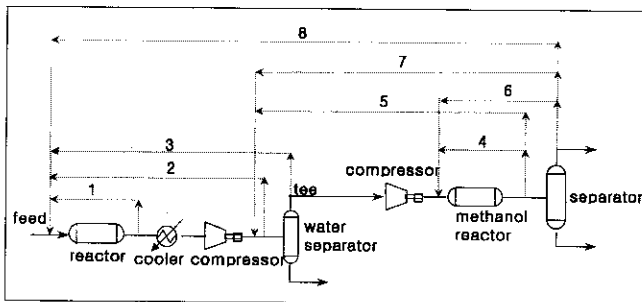


Fig. 4. Recycle structure of alternative processes.

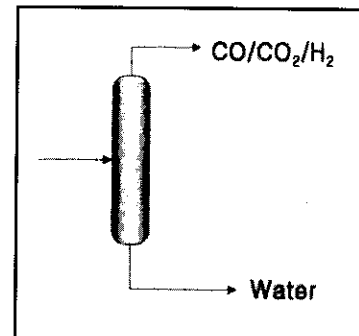


Fig. 5. Water separation.

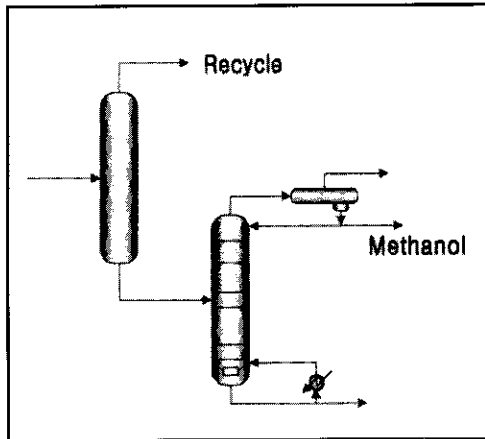


Fig. 6. MeOH separation.

4-6. 열 교환망 합성 단계(Heat Exchanger Network)

본 공정은 고온, 고압의 많은 에너지가 필요한 공정이고 상분리에 대하여는 저온이므로 열 교환망 합성이 큰 문제가 된다. 하지만 공정을 설계하는 측면에서 보면 반응기의 온도와 압력이 설정되어 있고 열 교환을 하고자 하는 두 흐름의 열 흐름(heat flux)의 차가 너무 크기 때문에 구체적인 열 교환망의 합성은 현재의 단계로는 큰 영향을 미치지 않기 때문에 생략한다. 하지만 공정이 상업화되는 시점에서는 상세한 실험 자료와 함께 재검토가 필요하다.

5. 공정 경제성 평가 방법(기준: 연간 30만 톤 메탄올 생산, 1995년 가격 색인)

5-1. 장치비(The Delivered Equipment Cost of the Battery Limits, C_{DE})

장치비는 배터리 한계 범위(battery limits area)내의 각각의 장치의 가격을 지정된 평균 가격으로 산정하는 방법으로, 랭 지수(Lang factor)를 곱하면 배터리 한계 범위(battery limits area)의 가격을 산정할 수 있다. 배터리 한계 범위(battery limits area)란 한 공장에서 원료가 생산물로 전환되는 공정이 포함되어 있는 범위를 가리킨다. 이 방법은 각 장치와 흐름을 포함하고 있는 흐름도와 그에 따른 공정 데이터만 있으면 계산이 가능하다[3]. 공정 데이터는 모사를 통해 나온 데이터를 사용하였다.

본 연구에서 이 방법을 선택한 이유는 다음과 같다. 예비 설계 단계에서는 각 장치의 크기가 정확히는 결정될 수 없다. 따라서 장치 가격을 평균값으로 산정할 수 있는 방법을 선택하였다. 그리고 본 연구에서 설계된 공정의 경제적 타당성 검토를 하기 위해 기존의 공정들과 가격 비교를 하고자 한다. 그런데 기존의 공정들 대부분이 배터리 한계 범위(battery limits area) 방법을 사용하여 장치비가 산정되어 있기 때문에 본 연구에서도 이와 똑같은 방법을 선택하여 가격 비교의 신뢰도를 높이하고자 하였다. 그리고 본 연구에서 사용한 장치비 계산 방법은 10%의 오차 범위를 갖는다. 따라서 예비 설계 단계에서는 가장 적절한 방법이라 할 수 있다.

본 연구에서 사용된 장치비 산정 방법은 다음과 같다[3].

$$C_{DE} = N(F_S)(C_S) \quad (4)$$

N : 장치수

F_S : 상태 인자

C_S : 표준 단위의 평균 가격

$$F_S = F_m \cdot F_P \cdot F_t \quad (5)$$

F_m : 물질 인자

F_P : 압력 인자

F_t : 온도 인자

$$C_S = \$21,000(M_m(F_C)(F_d)/2.5 \times 10^6)^m \quad (6)$$

M_m : 연간 도입 물 유량 속도

F_C : 공정 흐름 복잡성

F_d : 밀도 인자

$$F_C = \sum_{i=1}^N (\text{Number of input and output streams of each main plant item})/N \quad (7)$$

$$F_d = 0.0075 + \frac{N_v}{N} \quad (8)$$

N_v : 공정의 각 장치에서 기상의 비율이 많은 장치의 수

$$m = \sum_{i=1}^r (C_i m_i) / \left(\sum_{i=1}^r C_i \right) \quad (9)$$

C_i : 공정에서의 각 장치의 기본적인 가격

m : 가격 평균 지수

m_i : 공정에서의 장치 각각의 가격 지수

5-2. 운전비

운전비는 공정 모사를 통해 산출된 각 장치와 흐름의 열량을 동력비와 열량비로 나누어 산정하였다. 모사 결과 데이터를 토대로 엔지니어링 운전비용 데이터를 참고하여 산출하였다.

6. 공정 모사(Simulation) 결과 및 경제성 평가

앞에서 언급한 대안 공정 중에서 공정의 설계 사양에 가장 적절한 공정을 찾아내기 위해서는 체계적인 분석이 필요하다. 역수성 가스반응이나 메탄올 합성 반응의 기본적인 반응조건과 성분들의 조성에 관한 자료는 실험을 통해 얻을 수 있었다. 처음에는 실험자료를 토대로 모사를 시작하지만 좀더 정확하게 공정 데이터를 분석하여야 최적의 공정을 얻을 수 있다. 따라서 공정도를 빠르고 손쉽게 평가하기 위해서는 공정 모사 소프트웨어가 필요하다. 본 연구에서는 동적 해석뿐만 아니라 분리, 반응, 전달 및 공정도 작업 등 넓은 범위에 걸쳐서 포괄적인 모사가 가능한 상용 모사기 HYSYS를 사용하여 모사하였다. 기본적인 반응 조건 실험 데이터는 다음과 같다.

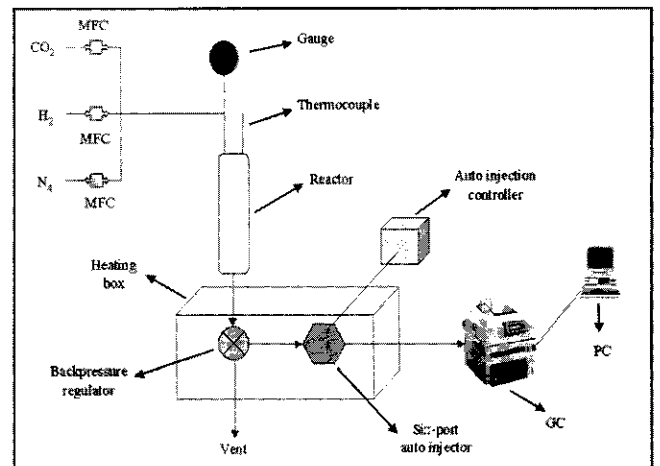
Fig. 7. Schematic diagram for CO₂ conversion experiment.

Table 1. Conversion ratio of CO₂(Cat.: Fe₂O₃)

Reaction temp.(°C)	300	350	400	450	500
CO ₂ (cc/min)	21.38	17.47	12.45	11.67	10.33
CO(cc/min)	1.62	5.46	7.76	8.19	9.62
Conv. to CO(%)	7.01	24.06	41.9	49.2	55.1

Table 2. Conversion ratio of CO₂(Cat.: Cr₂O₃)

Reaction temp.(°C)	300	350	400	450	500	550
CO ₂ (cc/min)	23	21.26	14.85	11.71	9.56	8
CO(cc/min)	0	1.75	6.25	8.68	10.23	10.44
Conv. to CO(%)	0	17.6	35.4	47.1	56.45	63.2

6-1. 역수성 가스 반응

본 실험은 역수성 가스 반응을 위해 개발된 촉매를 사용하여 반응물의 유량과 반응온도에 따른 이산화탄소의 전환율을 보인 것이다.

Fig. 7은 실험장치와 실험에 대한 개략도를 보여주고 있다.

<실험 1>

촉매: Fe₂O₃(0.5 g)

압력: 상압

반응물의 유량: CO₂=23 cc/min, H₂=67 cc/min

<실험 2>

촉매: Cr₂O₃(0.5 g)

압력: 상압

반응물의 유량: CO₂=23 cc/min, H₂=67 cc/min

6-2. 메탄올 합성 반응

본 실험은 메탄올 합성 반응에서 상용화된 촉매를 사용하여 반응물의 유량과 반응온도에 따른 메탄올의 수율을 보인 것이다.

<실험 1>

촉매: Cu : ZnO : Al₂O₃(0.5 g)

압력: 400 psi

반응 유량: CO₂=40 cc/min, H₂=120 cc/min

<실험 2>

촉매: Cu : ZnO : Al₂O₃(0.5 g)

압력: 400 psi

반응물 유량: CO₂=16 cc/min, H₂=120 cc/min

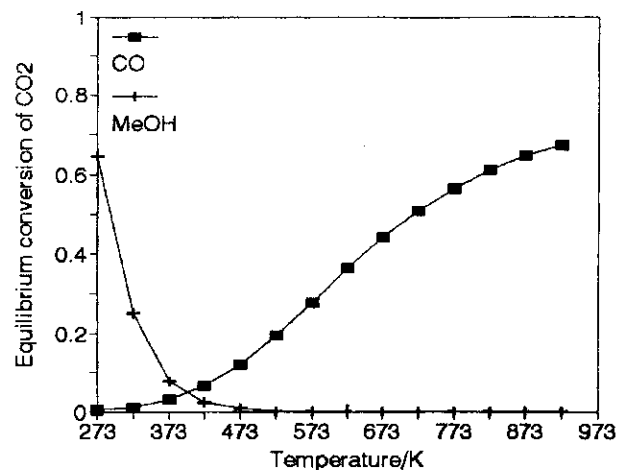
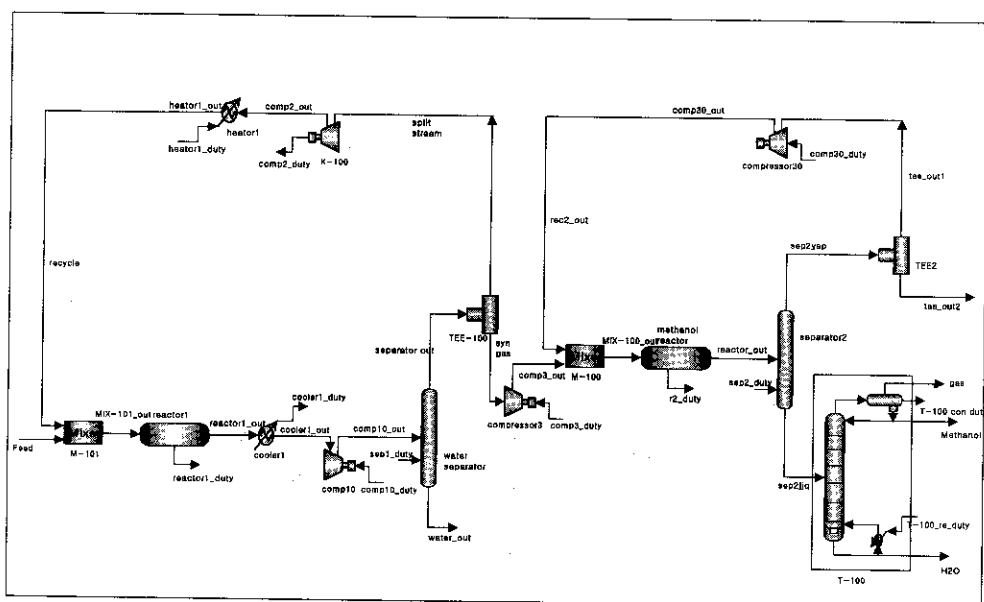
Fig. 8은 이산화탄소와 산소의 비가 1:3일 때의 이산화탄소 전환율

Table 3. Yield of MeOH(CO₂=40 cc/min, H₂=120 cc/min)

Reaction temp.(°C)	210	230	250	270	290
CO ₂ (cc/min)	38.32	36.8	35.6	33.16	31.52
CO(cc/min)	0.92	0.92	1.36	4.2	6.24
MeOH(cc/min)	0.76	1.52	2.68	2.04	1.6

Table 4. Yield of MeOH(CO₂=16 cc/min, H₂=120 cc/min)

Reaction temp.(°C)	210	230	250	270	290
CO ₂ (cc/min)	15.16	14.08	14.4	14.48	14.24
CO(cc/min)	23.8	24.32	22.52	22.72	23.32
MeOH(cc/min)	1.04	1.6	3.48	3.12	2.88

**Fig. 8. Equilibrium conversion at CO₂ at atmospheric pressure.****Fig. 9. New process 1.**

을 보인 것이다.

위의 실험데이터를 기초로 하여 공정 설계 사양에 가장 적절한 공정 정도를 찾아내기 위해 Fig. 4에 나타난 순환 흐름 공정 대안의 8가지와 그에 따른 조합을 모두 모사를 하였다. 물론 Fig. 4의 기본적인 공정 정도에 모사를 때마다 각 흐름에 필요하다고 생각되는 장치나 흐름들을 적절히 첨가시켜 가며 모사를 수행하였다.

다음은 공정 모사를 수행하면서 최적 공정 대안을 찾기 위해 고려하여 준 변수들이다.

- ① 각 반응기의 온도와 압력
- ② 각 흐름의 유량에 따른 반응성
- ③ 물의 빠르고 완전한 분리
- ④ 메탄올의 수율과 순도
- ⑤ 순환 흐름마다의 환류비 및 선택도
- ⑥ 가열 및 냉각 용량
- ⑦ 각 장치의 용량과 크기
- ⑧ 순환 흐름의 최적 위치
- ⑨ 모든 장치에 대한 분리 분율
- ⑩ 유량별 각 장치의 경제성

6-1. 새로운 공정 1

공정 1은 순환 흐름이 두 부분으로 되어 있어 반응 조성비를 쉽게 조절할 수 있는 장점이 있고 물을 전 단계에서 먼저 완전히 제거함으로써 메탄올 합성 반응에서 쉽게 메탄올을 분리해 낼 수 있는 장점이 있다. 공정도는 Fig. 9에 나타나 있다. 공정도 1에서의 각 성분별 유량과 반응 조건은 다음과 같다.

6-2. 새로운 공정 2

공정 2는 물과 메탄올을 한 곳에서 분리해 내는 장점이 있지만 순환흐름이 하나 밖에 없으므로 메탄올 합성 반응의 최적 반응 조성을 맞추기 어렵다. 반응 조성을 맞추기 위해 비싼 수소를 메탄올 합성 반응시에 다시 넣어 주어야 하는 단점이 있다. Fig. 10은 공정도를 나타낸다. 공정도 2에 관한 각 성분별 유량과 반응 조건은 다음과 같다.

6-3. 공정의 경제성 평가

개발된 두 공정과 기존의 공정과의 경제성 비교(1995년 기준)는 다음과 같다[7-9].

본 연구에서는 수많은 대안 공정 중 가장 가능성이 높은 두 공정에 대해 장치비와 운전비를 비교하였다. 그 결과 공정 1이 장치비와 운

Table 5. Stream condition of new process 1

	Feed	MIX-101_out	reactor1_out	water_out	separator out	syn gas	split stream	MIX-100_out
Vapour fraction	1.000	1.000	1.000	0.0000	1.000	1.000	1.000	1.000
Temperature(°C)	25.00	25.00	500.0	5.000	5.000	5.000	5.000	73.04
Pressure(kPa)	101.3	101.3	91.32	1003	1003	1003	1003	3040
Molar flow(kgmole/h)	10.00	15.73	15.73	1.399	14.33	8.601	5.734	17.96
Mass flow(kg/h)	116.7	177.6	177.6	25.24	152.4	91.41	60.94	179.0
Liquid volume flow(m ³ /h)	0.3449	0.5306	0.4897	0.02530	0.4644	0.2786	0.1857	0.5758
Heat flow(kJ/h)	-9.058e+05	-1.244e+06	-9.498e+05	-4.016e+05	-8.562e+05	-5.137e+05	-3.425e+05	-9.373e+05
	cooler1_out	comp10_out	comp2_out	heater1_out	recycle	comp3_out	comp30_out	rec2_out
Vapour fraction	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Temperature(°C)	10.00	155.5	-3.51	25.00	25.00	139.3	10.72	10.72
Pressure(kPa)	101.3	1013	111.5	101.3	101.3	3040	3040	3040
Molar flow(kgmole/h)	15.73	15.73	5.734	5.734	5.734	8.601	9.389	9.356
Mass flow(kg/h)	177.6	177.6	60.94	60.94	60.85	91.41	88.02	97.60
Liquid volume flow(m ³ /h)	0.4897	0.4897	0.1857	0.1857	0.1857	0.2786	0.2983	0.2972
Heat flow(kJ/h)	-1.248e+06	-1.123e+06	-3.587e+05	-3.390e+05	-3.384e+05	-4.791e+05	-4.608e+05	-4.582e+05
	reactor_out	sep2_liq	sep2_vap	tee_out2	tee_out1	gas	H ₂ O	Methanol
Vapour fraction	1.000	0.0000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.0000	0.0000
Temperature(°C)	250.0	10.00	10.00	10.00	10.00	50.90	95.53	50.90
Pressure(kPa)	3030	3020	3020	3020	3020	101.3	101.3	101.3
Molar flow(kgmole/h)	15.31	1.894	13.41	4.024	9.389	0.0500	0.6445	1.200
Mass flow(kg/h)	179.0	53.26	125.7	37.72	88.02	1.815	12.95	38.49
Liquid volume flow(m ³ /h)	0.4905	0.06441	0.4261	0.1278	0.2983	0.002281	0.01376	0.04837
Heat flow(kJ/h)	-9.495e+05	-4.904e+05	-6.586e+05	-1.976e+05	-4.610e+05	-1.389e+04	-1.765e+05	-2.873e+05

Table 6. Mass flow for each component of new process 1

	Feed	MIX-101_out	reactor1_out	water_out	separator out	syn gas	split stream	MIX-100_out
CO	0.00000	26.14710	65.53020	0.00006	65.53010	39.31810	26.21200	79.21980
CO ₂	101.22200	127.35900	65.48190	0.05096	65.43090	39.25850	26.17240	71.97170
Hydrogen	15.52530	23.99230	21.15780	0.00001	21.15780	12.69470	8.46312	27.15340
H ₂ O	0.00000	0.09531	25.42440	25.18610	0.23829	0.14298	0.09532	0.15837
Methanol	0.00000	0.00000	0.000000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.50652
	reactor_out	sep2_liq	sep2_vap	tee_out2	tee_out1	gas	H ₂ O	Methanol
CO	57.26410	0.01598	57.24810	17.17440	40.07370	0.01589	0.00000	0.00009
CO ₂	48.16070	1.12386	47.03680	14.11110	32.92580	0.97473	0.00000	0.14913
Hydrogen	20.72080	0.00336	20.71740	6.21523	12.50220	0.00335	0.00000	0.00001
H ₂ O	9.90525	9.88318	0.02207	0.00662	0.01545	0.00000	9.88291	0.00027
Methanol	42.95780	42.23360	0.72417	0.21725	0.50692	0.82103	3.07176	38.34080

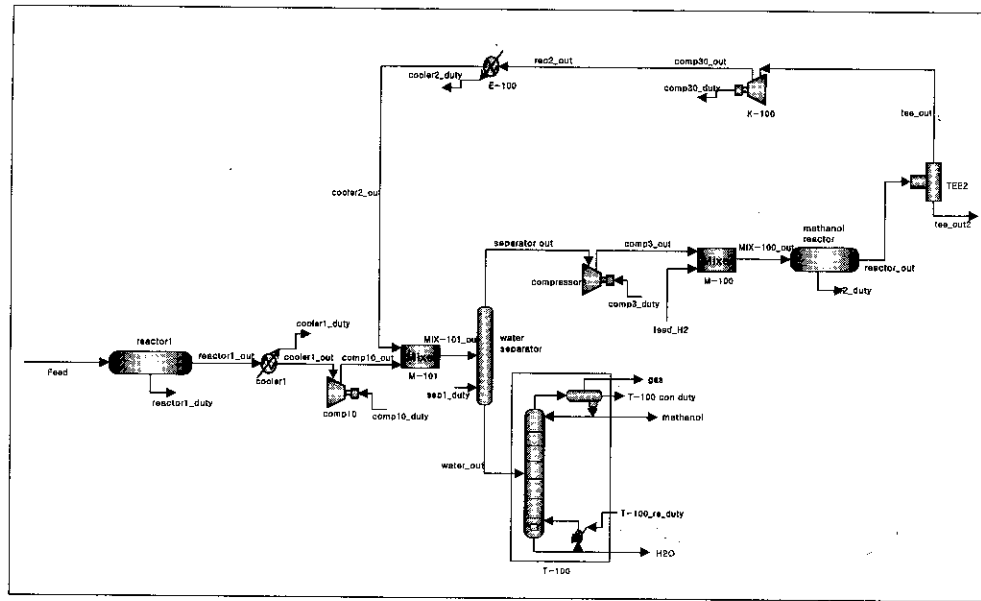


Fig. 10. New process 2.

Table 7. Stream condition of new process 2

	Feed	reactor1_out	MIX-101_out	water_out	separator_out	feed_H ₂	MIX-100_out	cooler1_out	comp10_out
Vapour fraction	1.0000	1.000	1.000	0.0000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Temperature(°C)	25.00	500.0	28.28	5.000	5.000	139.2	139.8	10.00	101.9
Pressure(kPa)	101.3	91.32	1013	1003	1003	3040	3040	101.3	1013
Molar flow(kgmole/h)	10.00	10.00	117.9	3.124	114.8	1.200	116.0	10.00	10.00
Mass flow(kg/h)	125.1	125.1	1238	72.24	1166	2.419	1168	125.1	125.1
Liquid volume flow(m ³ /h)	0.3497	0.3049	3.772	0.08163	3.690	0.03463	3.725	0.3049	0.3049
Heat flow(kJ/h)	-9.845e+05	-7.679e+05	-7.109e+06	-8.541e+05	-6.364e+06	3965	-5.898e+06	-9.889e+05	-9.159e+05
	reactor_out	tee_out2	tee_out1	comp3_out	comp30_out	cooler2_out	gas	methanol	H ₂ O
Vapour fraction	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.0000	0.0000
Temperature(°C)	250.0	250.0	250.0	149.9	149.9	10.00	34.64	34.641	99.641
Pressure(kPa)	3030	3030	3030	1013	1013	1013	101.3	101.3	101.3
Molar flow(kgmole/h)	113.6	113.6	108.0	107.9	108.0	107.9	0.00300	1.0933	2.0219
Mass flow(kg/h)	1168	1168	1110	1113	1110	1113	0.11535	35.277	36.849
Liquid volume flow(m ³ /h)	3.648	3.648	3.466	3.467	3.466	3.467	0.00015	0.04432	0.03717
Heat Flow(kJ/h)	-5.601e+06	-5.601e+06	-5.321e+06	-5.678e+06	-5.657e+06	-6.193e+06	-1026	-2.515e+05	-1.736e+05

Table 8. Mass flow for each component of new process 2

	Feed	reactor1_out	MIX-101_out	water_out	separator_out	feed_H ₂	MIX-100_out
CO	0.00000	43.21370	518.35600	0.00184	518.35500	0.00000	518.35500
CO ₂	110.02400	42.12960	470.37600	0.34591	470.03000	0.00000	470.03000
Hydrogen	15.12000	12.00990	172.22600	0.00036	172.22600	2.41920	174.64500
H ₂ O	0.00000	27.79270	36.87100	35.89770	0.97328	0.00000	0.97328
Methanol	0.00000	0.00000	40.489500	35.99560	4.49391	0.00000	4.49391
	reactor_out	tee_out2	tee_out1	cooler2_out	gas	methanol	H ₂ O
CO	498.39700	24.91980	473.47700	473.47700	0.00171	0.00013	0.00000
CO ₂	449.06700	22.45330	426.61300	426.61300	0.09060	0.25532	0.00000
Hydrogen	168.89100	8.44456	160.44700	160.44700	0.00035	0.00002	0.00000
H ₂ O	9.55436	0.47772	9.07665	9.07665	0.00000	0.01865	35.87900
Methanol	42.58620	2.12931	40.45680	40.45680	0.02269	35.00300	0.96958

전비 모두가 공정 2의 가격보다 적게 나타남을 알 수 있다. 그리고 기존의 메탄올 합성 공정들과 비교하여 보면 천연가스로부터의 메탄올 합성 공정에 비해서 운전비용이 높은 것을 제외하곤 두 공정 모두 장치비와 운전비에서 많은 비용의 절감을 가져올 수 있다는 결론을 내릴 수 있다. 운전비용이 많이 드는 석탄으로부터의 메탄올 합성

공정 또한 의미있는 공정으로서 인정받는 이유는 석탄을 원료로 하여 메탄올을 제조하였기 때문이다. 그러므로 본 연구에서 개발한 이산화탄소를 이용한 메탄올 합성공정은 지구온난화의 주원인인 이산화탄소 제거와 새로운 메탄올 합성 공정이라는 면에서 그 의의를 찾을 수 있다. 하지만 본 메탄올 합성 공정이 경제적인 측면에서 경쟁력을

Table 9. Cost comparison new processes with current processes

	New MeOH synthesis process		Current MeOH synthesis process	
	Process 1	Process 2	Process by natural gas reforming	Process by coal
Equipment cost	\$16,100,000	\$19,300,000	\$26,269,000	\$30,130,000
Operating cost(\$/yr)	\$4,134,000	\$12,250,000	\$2,805,000	\$53,568,000

갖추기 위해서는 해결되어야 할 문제가 있다. 이산화탄소의 수소화에 의한 본 공정은 수소를 또 하나의 원료로 사용한다. 원료인 수소와 생산물인 메탄올의 가격 비교에 의하면 본 공정은 효율성이 떨어지는 공정이라 할 수 있다. 그렇지만 본 공정은 많은 양의 이산화탄소를 처리할 수 있고 따라서 이산화탄소 처리라는 중요한 환경 문제에 직면해 있는 상황을 고려하여 볼 때, 본 연구에서 개발된 공정은 충분히 검토해 볼만하다고 말할 수 있다.

7. 결 론

본 연구에서는 이산화탄소 처리방안의 하나로 역수성가스 반응을 이용하여 메탄올을 합성하는 새로운 공정을 개발하여 설계하였다. 먼저 이산화탄소를 이용한 메탄올 합성 공정의 개념을 확립하고 그에 따른 실험 자료를 기반으로 단계적인 설계절차를 순차적으로 따라가며 정량적인 모사를 통해 최적의 공정을 얻었다. 그 결과 역수성가스 반응을 이용한 두 단계 메탄올 합성 공정을 얻을 수 있었다. 새로운 공정은 이산화탄소 수소화에 의한 메탄올 합성 공정 개발에 있어서 매우 효과적이며 경쟁력을 가질 수 있다는 결론을 얻었다. 본 연구에서 개발한 공정에서는 먼저 역수성가스 반응으로 합성가스를 생산하고 이어 메탄올을 합성함으로써 물에 의한 반응성 저하 문제를 해결하였다. 또한 메탄올을 합성하기 전에 먼저 물을 제거함으로써 재순환되는 물의 양을 줄여 유틸리티의 절약 및 반응기 용량의 감소 효과를 얻을 수 있었다. 그리고 기존의 메탄올 합성 공정과는 다르게 두 단계로 공정을 분리함으로써 반응 조절을 용이하게 하였다. 무엇보다 이산화탄소의 처리 방안을 제시하였다는 점과 기존의 엔지니어링 기술을 이용하여 새로운 메탄올 합성 공정을 개발하였다는 점에서 의의를 찾을 수 있다.

경제적인 측면에서도 장치비가 기존의 메탄올 합성 공정보다 월등히 저렴함을 알 수 있었고 운전비용 또한 경쟁력을 갖출 수 있는 수준의 결과를 얻을 수 있었다. 하지만 본 메탄올 합성 공정이 경제적인 측면에서 경쟁력을 갖추기 위해서는 수소의 가격 문제가 해결되어야 한다. 그렇지만 본 공정은 많은 양의 이산화탄소를 처리할 수 있고 따라서 이산화탄소 처리라는 중요한 환경 문제에 직면해 있는 상황을 고려하여 볼 때 경제적으로도 충분히 검토해 볼만하다.

따라서 본 연구에서 개발, 설계한 이산화탄소를 수소화하여 메탄올을 합성하는 새로운 공정은 지구 온난화의 주된 원인인 이산화탄소의 배출량 규제에 적극적으로 대처할 수 있는 하나의 방법으로 제시

될 수 있을 것이다. 또한 발전소의 유효에너지의 활용에 따른 에너지 절약 효과를 얻을 수 있다는 점에서도 그 기대효과가 매우 크다고 할 수 있다.

감 사

본 연구에 대한 한국과학기술연구원(KIST)을 통한 통상산업부의 연구 지원에 깊은 감사를 드립니다.

참고문헌

1. Douglas, J. M.: *AIChE J.*, **31**, 353(1985).
2. Han, C., Douglas, J. M. and Stephanopoulos, G.: *Comp. Chem. Eng.*, **19**, Suppl., S63(1995).
3. Baasel, W. D.: "Preliminary Chemical Engineering Plant Design," VAN NOSTRAND REINHOLD(1990).
4. Biegler, L. T., Grossmann, I. E. and Westerberg, A. W.: "Systematic Methods of Chemical Process Design," Prentice Hall(1997).
5. Ramirez, W. F.: "Computational Methods for Process Simulation," Butterworths(1989).
6. Westerberg, W., Subrahmanian, E. and Yoram, R.: *Comp. Chem. Eng.*, **21**, Suppl., S1(1997).
7. Haddeland, G. E.: "Methanol," SRI Report No.43(1968).
8. Haddeland, G. E.: "Methanol," SRI Report No.43B(1981).
9. Haddeland, G. E.: "Methanol," SRI Report No.43A1(1972).
10. Kim, J. K., Moon, I., Joo, O. S. and Han, S. H.: Proceedings of '98 KICChE Spring Meeting, 381(1998).
11. Skrzypek, J., Lachowska, M. and Serafin, D.: *Chem. Eng. Sci.*, **45**, 89(1990).
12. Graaf, G. H., Stamhuis, E. J. and Beenacker, A. A. C. M.: *Chem. Eng. Sci.*, **43**, 3185(1988).
13. Arno, B.: "Carbon Dioxide Activation by Metal Complexes," VCH publisher, Germany(1988).
14. Fruehart, P. S. and Mahoney, D. P.: *Chemical Engineering Progress*, 75(1994).
15. Smith, R.: "Chemical Process Design," McGraw-Hill(1995).