<AA 프로세스>

나프타·에틸렌 등 가격 요동
LPG 이용한
메탄올 프로세스 각광
TPA 경쟁력 제고는 의문(?)

초산(Acetic Acid)은 석유화학유도품 중 중요한 기초화학제품의 하나로, 초산비닐을 비롯한 무수초산·초산에스테르·텔레프탈산·모노클로로초산 등 중간제품과 섬유 및 제지용 호제/접착제/페인트용 수지/초산섬유 생산에 쓰이는 폴리비닐알콜·초산비닐에멀젼·초산섬유소 등을 최종제품으로 하는 기초원료이다.
초산은 복합적 유도제품을 만드는 중간체로서 다양한 용도를 가지고 있어, 초산계열산업은 석유화학계통에서 분리돼 C1화학이라는 독특한 업종을 형성하고 있다.
국내 초산 수요는 84년 1만3200톤 규모에서 89년 4만7100톤으로 증가, 연평균 29%의 신장세를 보여왔으며, 전체 수요의 50% 이상이 TPA제조를 위한 용매로 쓰이고 있다.
국내 초산설비는 미원이 87년까지 연산 3만톤 규모의 플랜트를 보유하고 있었으나, 초산제조에 투입되는 원가상승으로 인해 이 설비는 한국알콜에 매각돼 연산 2만톤 규모의 초산유도품(EA) 생산설비로 전환되어 있다.
현재는 삼성비피화학이 연산 15만톤 규모의 초산공장을 기계적으로 완공, 92년 4월부터 본격 생산에 들어가게 된다.<표1 참조>

Acetic Acid 프로세스

초산의 제조공정은 Naptha를 원료로 하는 방식과 메탄올 카보닐레이션 방식으로 크게 대별되는데, 나프타를 이용한 초산생산은 나프타 국제가격 상승 등으로 원가가 상승, 저가의 초산제조가 가능한 Methanol Carbonylation 공정으로 전환되고 있는 것이 최근의 추세이다. 이에 따라 초산 가격이 하락, 초산유도제품 분야가 급속한 성장세를 보이고 있다.
초산 제조를 위한 주요 공정은 Acetaldehyde산화법 및 Naphtha산화법, n-butane산화법, Methanol Carbonylation법 등 4개의 범용 프로세스로 구분된다.<표2 참조>
이들 4개 공정은 투자비상의 경쟁력과 유도품과의 상관관계에 의해, Ethylene에서 출발하는 초산 플랜트의 주류로 평가되는 Acetaldehyde법과 천연가스에서 시작되는 메탄올 카보닐레이션법으로 나누어진다.<그림1 참조>
아세트알데히드공법은 오랜 기간동안 초산 생산공정의 독보적 위치를 차지하고 있기는 했으나, 부산물 및 유도품을 감안한 경우에는 더이상 효율적인 프로세스가 아닌 것으로 평가되고 있다. 따라서 초산 유도제품의 기초원료로 활용될 수 있는 저가의 초산 생산방식인 메탄올 카보닐레이션법이 부각되게 되었다.
BP법을 채용하고 있는 삼성비피화학의 초산 플랜트는 유도제품 창출이 가능한 메탄올 카보닐레이션방식인데, 여기서는 BP공정을 소개한다.

Methanol Carbonylation 공정

메탄올 카보닐레이션 방식에 의한 초산의 생산공정은 반응 및 정제분야로 구분된다.<그림2 참조>
주요장치는 반응기 및 Columns·Vessels·Tanks·Compressors·Exchangers로 되어있다.
Carbon Monooxide는 교환압력기에 의해 15psia에서 9600psia까지 압축되어 수직컬럼형의

Carbonylation반응기로 보내진다.
Methanol은 Off-Gas세정기와 Surge탱크 반응기를 거쳐 재생메탄올과 촉매 · 물 · 기타 조성물과 혼합된다.
이러한 카보닐레이션은 압력 9555psia와 482。F에서 이루어지며, 재순환을 위한 에너지는 가스에 의해 분리된다.
반응기 내의 가스와 남아있는 반응물질은 2개의 냉각기에서 77。F 이하로 냉각되어진 후, 고압분리기로 보내져 동일한 압력의 가스와 액체로 분리된다.
이때, 반응이 안된 카본 모노옥사이드를 함유하고 있는 가스는 분리되어 카보닐레이션 반응기로 재이송되고, 고압분리 과정에서 생성된 액체물질은 압력 29psia를 유지하고 있는 저압분리기로 보내진다.
그리고 고압분리기에 잔존해 있는 액체물질에 포함되어 있는 용해가 안된 가스는 고압분리기에 일부 남거나 가스분출용 스쿠루버로 유도된다.

<표1> Acetic Acid 국내 시설현황

(단위:년/톤)

구 분	시 설 능 력		지역	완 공 시 기	비 고
	기 존	신 설			
삼 성 비 피 화 학 미 원	— 30,000	150,000 —	울산 —	91 '87-한국알콜에 매각	BP법(메탄올카보닐레이션) Ethyl Acetate 생산(20,000)

<표2> 주요 Acetic Acid 공정 형태비교

구 분	Acetaldehyde Oxidation	Naphtha Oxidation		n-Butane		Methanol Carbonylation
		Tubular	Column	Oxdation	Two-Step	
기 초 원 료	Acetaldehyde	Naphtha	Naphtha	n-Butane	n-Butane	Methanol & Carbon Monooxide
반 응 기 형 태	Column	Tubular	Column	Column	Column	Column
생 산 지 수	0.59	0.66	0.64	0.63	0.60	0.66

스크루버로 유입된 가스는 저압분리기에서 증발되어 메탄올냉각기에 있는 메탄올과 함께 14。F로 냉각되어진 후, 메탄올 저장탱크로 이송된다.
폐가스 세정물질을 함유하고 있는 메탄올 용액은 스쿠르버에서 회수돼 물과 재생스트림이 혼합된 반응전압탱크를 거쳐 카보닐레이션 반응기로 공급되어진다.
그리고 저압분리기에 생성된 39wt%의 초산을 함유한 쿠르드 초산은 증기제거용 보일러인 Light Ends컬럼으로 보내진다.
이 Light Ends스트림은 Methyl Acetate를 비롯 Methanol/n-butyr-aldehyde/Ethyl Acetate/Dimethyl Ether/Methyl Iodide/Acetaldehyde 등을 함유하고 있는데, 이같은 복합물질은 반응전압탱크를 거쳐 카보닐레이션 반응기로 재순환된다.
아울러 원료혼합기 내에 잔존해 있는 Carbon Dioxide 및 Methane 등의 용해가 안된 가스는 이 컬럼에서 일부 제거된다.
또 촉매 회수컬럼내 촉매는 증기의 분출과정에서 Light Ends컬럼에 남아있는 잔유물과 분리된다.이 촉매는 카보닐레이션 반응기로 재순환된 20wt%의 무수초산에서 회수되는 동시에 컬럼에 축적된다.
이 과정에서 생성된 증기는 초산 탈수소화 컬럼으로 보내진다.
무수초산은 초산생산을 위한 원료로 투입되고, 냉각되어진 초산은 증류되거나 초산저장탱크에 모아지게 된다.
75% 초산을 생산하는 초산컬럼에서 생성된 기초스트림은 Propionic Acid와 중화합물이 주류를 이룬

다.
초산컬럼에서 생성되어진 기초물질은 중화합물컬럼으로 이송되고, 프로피오닉산 및 중화합물로부터 분리된 초산은 초산컬럼으로 재순환된다.
중화합물컬럼에서 생성된 기초스트림의 50% 정도는 증류에 의해 재생되며, 나머지는 소각된다.

<화학저널 1992/2/1>