

새로운 메틸아세테이트 가수분해 공정

김 준영, 이 동원, 이 면기
아신기술 주식회사

A New Advanced Process of Methyl Acetate Hydrolysis

Jun-Young Kim, Dong Won Lee, Myron Kee Lee
ANT Corporation

서론

메틸아세테이트(MA)는 테레프탈산(Terephthalic Acid), 이소프탈산(Isophthalic Acid), 폴리비닐알콜(Polyvinyl Alcohol), 무수트리멜리트산(Trimellitic Anhydride)등을 제조하는 공장에서 부산물로 다량 발생한다. 메틸아세테이트는 휘발성이 높고 경제성이 낮은 이유로 고농도의 MA는 보일러 보조연료로 사용하여 열량을 회수하지만, 대부분의 저농도 MA는 폐수처리장으로 보내진다. 그 외에 MA를 액체산 촉매로 가수분해 시켜 초산과 메탄올로 만드는 고전적인 공법이 있다.^[1,2]

MA 가수분해 반응은 가역반응이며 평형상수가 낮기 때문에, 통상적인 MA 가수분해 공법에서는 MA 전환율을 높이기 위해 다량의 물을 사용한다. 따라서 반응기 축출물은 초산, 메탄올, 미반응 MA 및 물의 네 가지 성분을 모두 포함하고 있기 때문에 3~4개의 증류탑이 연속적으로 설치되어 있는 복잡한 분리공정을 필요로 한다. 결과적으로 이러한 공법은 경제성이 없어 널리 상용화되지 않고 있다.

최근에 개발된 반응증류(Reactive Distillation) 공법은 하나의 증류탑에서 반응과 분리를 동시에 행함으로써 경제성을 대폭 향상하였다.^[3] 그러나 이 공법은 반응과 분리가 기상 및 액상에서 이루어지므로 물질전달 효율이 떨어지고, 이에 따라 반응부(Reaction Zone)의 부피가 커지고, 칼럼내 압력 차이를 최소화하기 위한 촉매 충전이 어렵다는 단점이 있다. 결과적으로 투자비가 높고 고가의 촉매가 쉽게 마모된다.

본 연구의 목적은 고전적인 가수분해 공법과 반응증류 공법의 결점을 최소화한 새로운 공법을 개발하는 것이다. 아신기술(주)에 의해 개발되어진 이 공법은 Ionex Acetic ProcessTM로 명명하여 국내외에 특허를 획득하였다.^[4,5]

화학반응

MA를 가수분해시키면 다음과 같은 반응을 통해 초산과 메탄올이 생성되지만, 가역반응 때문에 원하는 정방향 반응의 높은 수율을 얻기가 힘들다.



물을 다량 투입하면 정반응을 촉진시키지만, 일반적으로 반응 수율은 40% 미만이다. 물을 너무 많이 투입하면 생성물과 물을 분리하는데 필요한 설비투자비가 커지고 또한 에너지 소모량이 높아진다.

공정설명

아신기술이 개발한 Ionex Acetic ProcessTM의 공정 흐름도를 Fig.1에 간략하게 도시하였다. 주 장치는 MA Hydrolysis Reactor, MA Tower와 Methanol Tower로 이루어져 있다. 본 공법의 가장 큰 특징은 일반 증류탑의 환류드럼(Reflux Drum)을 Fixed Bed Reactor로 활용하는 것이다. 이렇게 함으로써 장치비를 절약하고, 동시에 반응증류 공법의 단점인 물질전달 효율 문제와 촉매 충전의 어려움을 모두 해결하였다.

Ionex Acetic ProcessTM에서 물과 MA는 MA Tower의 상부 응축라인(Condensate Line)으로 공급되며 반응기 내에서 가수분해 반응을 한다. 가수분해 반응은 액상 상태 하에서 이루어지며, 가수분해 반응기의 적정 온도는 50 ~ 80℃이다. 응축수 라인으로 공급되는 물의 온도를 조절하여 반응기의 온도를 일정하게 유지한다. 반응 생성물은 MA Tower의 상부로 보내지고, 미반응 MA와 물은 공비 혼합물(Azeotropic Mixture)을 이루어 상부로 증발되고, 응축기를 통해 응축된 후 MA 가수분해 반응기로 다시 이송되어 반응효율을 극대화시킨다.

MA 가수분해 반응기는 일반 증류탑의 환류드럼을 사용하고, 반응기 내부에는 고체산 촉매로 충전되어 있으며, 고정 촉매층 상부와 하부에는 지지 스크린(Support Screen)이 장착되어 있어 미세한 비드(Bead, 0.3 ~ 1.5 mm) 형태인 고체 촉매가 누출되지 않도록 되어 있다.

반응 생성물인 초산과 메탄올은 MA Tower의 하부 출구를 통해 Methanol Tower로 이송된다. 이송된 혼합물은 증류에 의해, Methanol Tower 상부로 메탄올을 회수하고, 하부로 초산을 회수한다. MA Tower와 Methanol Tower의 온도는 각각의 재비기(Reboiler)에 의해 조절된다.

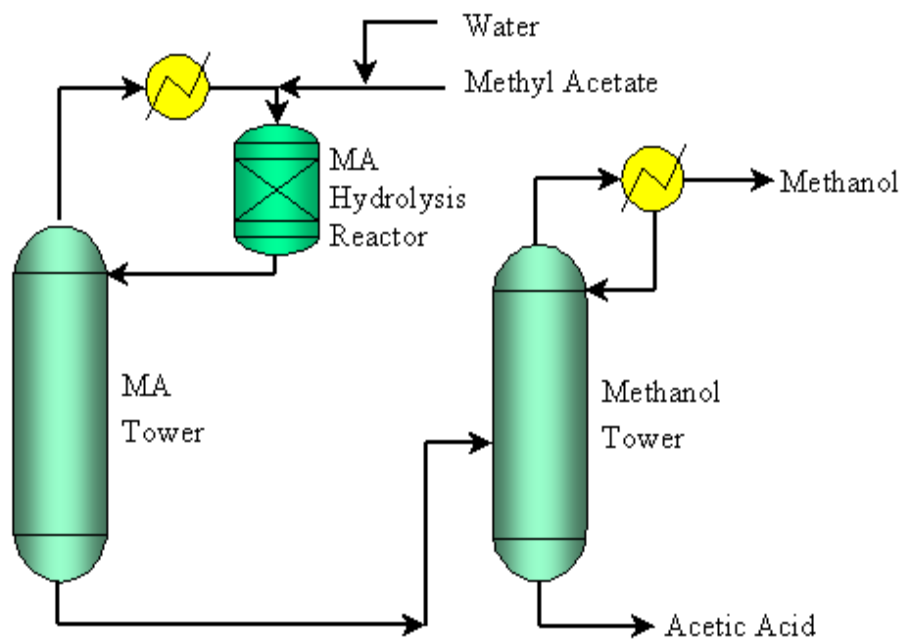


Figure 1. Flow Schematic of the Ionex Acetic ProcessTM

실험 및 결과

모든 실험은 MA 가수분해 반응기와 MA Tower로 이루어진 Pilot Plant에서 이루어 졌다. Fig.1의 Methanol Tower는 이미 널리 알려진 기술이므로 실험에서 제외하였다. Pilot MA Tower는 내경 25mm, 높이 600mm인 Glass Column이며 그 안에 직경 3mm의 알루미나 구슬(Alumina Bead)로 채워져 있다. MA 가수분해 반응기는 내경 25mm, 높이 350mm이며 MK200 양이온 교환수지로 충전하였다.

실험은 위에서 기술한 방법으로 실행하였다. 일정 비율의 MA와 물이 MA 가수분해 반응기의 상부로 일정한 속도로 공급하였다. Feed 유량은 Metering Pump로 조절하며 Reboiler와 Condenser의 온도는 PID Controller에 의하여 조절하였다. 온도와 유량 등 공정 조건이 안정되었을 때 Sample을 채취하여 GC로 분석하였으며, 주요 운전조건과 실험 결과를 아래 Table 1.에 제시하였다. 전체적인 MA의 초산 전환율은 약 99.5 mole%였고, 반응기 내 MA의 초산 평균 전환율은 약 25 mole%였다. MA Tower 하부의 MA 농도는 0.15 ~ 0.5 wt%였다. 물과 MA의 몰비를 8.0 ~ 9.5 범위 내로 유지하고, 반응기 온도는 63 ~ 70 C, 재비기(Reboiler)의 온도는 90 ~ 93 C에 유지하면서 여러 실험을 반복하였다. 주어진 운전 조건 범위 내 성능 데이터의 변동폭은 Table 1.에 명시하였다.

Table 1. Typical Test Conditions and Performance

Experimental Data	Typical
Feed Rate(g/min)	2.8 ~ 3.6
Mole Ratio of H ₂ O to MA	8.0 ~ 9.5
Temperature, deg C	
Reactor	63 ~ 70
Bottom	90 ~ 93
Performance Data	
Yield(mole%)	99.0 ~ 99.8
Bottom Compositions, wt%	
Acetic Acid	23 ~ 28
Methanol	11 ~ 15
Methyl Acetate	0.15 ~ 0.50

기존 공법과 성능비교

기존 공법과 Ionex Acetic ProcessTM의 성능 및 특징을 Table 2.에 비교하였다.

Table 2. Comparison of Ionex Acetic Process & Others

Description	Conventional Hydrolysis	Reactive Distillation	Ionex Acetic Process TM
No. of Columns	3	2	2
No. of Reactors	2	1(Column 상부)	1
Reaction Yield	30% ~ 40%	≥99%	≥99%
Reaction Time	5 hr	1 hr	0.3 hr
Investment Cost	1(Basis)	0.43	0.30
Operating Cost	1(Basis)	0.25	0.10

Table 2.에서 보는 바와 같이 기존 공정과 비교할 때 Ionex Acetic ProcessTM의 장점은 설비투자비가 고전 공법에 비해 약 70%, 반응증류에 비해서는 30%정도가 절감된다. 또한, 공정을 최적화 하여 스팀과 냉각수의 소비량을 최소화하였다. 따라서 운전비용을 고전 공법에 비해 약 90%, 반응증류에 비해서는 60% 정도 절감하였다.

결론

아신기술은 전통적인 화학 공정 기술에 반응증류의 원리를 도입하여 새로운 MA 가수분해 공법을 개발하였다. 이 MA 가수분해 신공법은 기존의 고전 공법 및 반응증류 공법의 단점을 혁신적으로 개선하여 Pilot 실험을 통해 증명하였으며, Ionex Acetic ProcessTM라 명명하여 국내외에 특허출원 하였다. 일반 증류탑의 환류드럼(Reflux Drum)을 반응기로 활용함으로써 설비투자비 및 운전비용을 대폭 절감하여 경제성을 향상시켰으며, 투자회수 기간은 대략 1년이다. 많은 화학공장에서 배출되는 환경 유해물질인 MA를 고부가가치 화합물인 초산과 메탄올으로 전환시킴으로써 오염물질의 배출을 원천적으로 차단하는 청정기술이다.

REFERENCES

1. Mizota, T. et. al, The Third Korea-Japan Symp. On Sep. Tech., p.199~202, Seoul, Korea, 1993
2. Fuchigami Y., J. Chem. Eng. Japan, 23(3) p.354~359, 1990
3. Roh, H. D., Kim, K. J. and Lee, M. K., Methyl Acetate Hydrolysis by Reactive Distillation, Proceedings, CKCSST '95, Aug 21-24, Tianjin, China, 1995
4. Kim, T. J. and Lee, M. K., Method and Apparatus of Methyl Acetate Hydrolysis, Korea Patent KP10-2000-0039788, Korea, 2000
5. Lee, M. K., Method and Apparatus of Methyl Acetate Hydrolysis, China Patent China01121001.X, China, 2001