

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. C08J 11/10 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년10월09일 10-0630847 2006년09월26일
---------------------------------------	-------------------------------------	------------------------------------------

(21) 출원번호 (22) 출원일자	10-2000-0070408 2000년11월24일	(65) 공개번호 (43) 공개일자	10-2001-0051935 2001년06월25일
------------------------	--------------------------------	------------------------	--------------------------------

(30) 우선권주장      99-335908      1999년11월26일      일본(JP)

(73) 특허권자      츠키시마기카이가부시키가이샤  
일본국도쿄도츄오구츠쿠다2쵸메17반15고

(72) 발명자      야자키지니치  
일본사이타마현오미야시요시노초1쵸메376-11

사카노코자부로  
일본카나가와현요코하마시이소고구스기타6쵸메4-15

후나코시노부유키  
일본도쿄도츄오구츠쿠다2쵸메17-15츠키시마기카이가부시키가이샤내

다타카카즈호  
일본도쿄도츄오구츠쿠다2쵸메17-15츠키시마기카이가부시키가이샤내

(74) 대리인      김태홍  
김진희

심사관 : 김수미

(54) 회수 폴리에틸렌테레프탈레이트 분쇄품에서 테레프탈산의 회수 방법 및 장치

요약

본 발명은 회수 폴리에틸렌테레프탈레이트 분쇄품에서 테레프탈산을 회수하는 방법에 관한 것이다. 이 방법은 (1) 회수 폴리에틸렌테레프탈레이트 분쇄품을, 에틸렌글리콜 중에 폴리에틸렌테레프탈레이트와 등물 또는 그 이상의 알칼리가 존재하는 조건하에서, 테레프탈산염과 에틸렌글리콜로 연속적으로 반응 분해하는 반응 분해 공정, (2) 이 테레프탈산염과 에틸렌글리콜의 반응 분해 슬러리로부터 에틸렌글리콜을 분리하고, 고형 테레프탈산염을 물로 용해하여 불용해 불순물을 제거하는 고액(固液) 분리·용해·불순물 제거 공정, (3) 상기 테레프탈산염의 수용액을 산으로 중화하여 테레프탈산을 석출시키는 중화·석출 공정, (4) 테레프탈산 결정의 석출 슬러리로부터 테레프탈산 결정을 고액 분리함과 동시에 테레프탈산 결정을 세정하는 고액 분리·세정 공정, (5) 세정된 테레프탈산을 건조하여 분쇄하는 건조·분쇄 공정을 포함한다.

대표도

도 1

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 제1 발명의 제1 실시 형태 전체의 플로우 시트.

도 2는 횡형 반응 장치의 개념도.

도 3은 수평 벨트형 진공 여과 용해기의 개념도.

도 4는 중화조의 구성예의 개요도.

도 5는 중화 공정에서의 가열의 유무에 따른 테레프탈산의 입도 분포 그래프.

도 6은 수평 벨트형 진공 여과기의 개요도.

도 7은 제1 발명의 제2 실시 형태 전체의 플로우 시트.

도 8은 제2 발명의 실시 형태 전체의 플로우 시트.

도 9는 제2 발명의 실시 형태 전체에 있어서의 전단의 고액 분리 공정에 이용하는 수평 벨트형 진공 여과기의 개요도.

도 10은 제3 발명의 제1 실시 형태의 플로우 시트.

도 11은 제3 발명의 제2 실시 형태의 플로우 시트.

도 12는 제3 발명의 제3 실시 형태의 플로우 시트.

도 13은 제4 발명에서 이용하는 스크류 압출기의 모식 단면도.

도 14는 제4 발명에서 이용하는 가열 롤의 모식 개념도.

도 15는 제5 발명의 제1 실시 형태에 있어서의 분해 증발 용해 장치의 모식적 종단면도.

도 16은 제5 발명의 제1 실시 형태에 있어서의 분해 증발 용해 장치의 모식적 횡단면도.

도 17은 제5 발명의 제2 실시 형태에 있어서의 용매 제거 장치의 모식적 설명도.

도 18은 제6 발명의 제1 실시 형태에 있어서의 중화 처리의 플로우 시트.

도 19는 제6 발명의 제2 실시 형태에 있어서의 중화 처리의 플로우 시트.

<도면의 주요부분에 대한 부호의 설명>

1A : 본체부

1B : 끝이 가는 부분

2 : 스크류 컨베이어

3, 4 : 투입구

13, 14, 16, 19, 21, 22, 25, 27, 28, 29, 30 : 수송관

27A : 여과파 세정 장치

31 : 감압관

32 : 가열기

33 : 결정 용기

34 : 냉각기

42, 43, 45, 46, 48, 51, 52 : 펌프

61, 62, 63 : 진공 펌프

71 : 여과액 분리기

72 : 수용액 분리기

72A, 81, 83 : 여과액조

91, 94 : 재킷

96 : 여과포

97 : 진공상자

98 : 스크레이퍼

99 : 체크 필터

100 : 교축(throttle) 장치

101, 103 : 교반조

102 : 진공 여과 용해기

104 : 충전탑

105 : 석출조

106 : 진공 여과기

109 : 원심분리기

114 : 중화조

114A : 교반기

**발명의 상세한 설명**

**발명의 목적**

**발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술**

본 발명은 청량 음료수의 용기 등에 이용되고 있는 폴리에틸렌테레프탈레이트(이하, PET라 함)의 폐기물에서 그 원료인 테레프탈산을 공업적으로 회수하는 방법에 관한 것이다.

PET를 분해하여 원료가 되는 모노머(monomer)를 회수하는 방법으로서, 종래부터 여러 가지의 방법이 제안되고 있다. 그 대표적인 것으로서는, (1) 기체상 혹은 액상 상태의 메탄올에 의해 PET를 해중합(depolymerisation)하여 테레프탈산 디메틸을 생성시키는 가메탄올 분해법, (2) 에틸렌글리콜에 의해 PET를 해중합하고 반응 중간체인 테레프탈산 비스히드록시에틸을 생성시켜 폴리머 원료로서 사용하는 해당(解糖) 과정법, 혹은 생성된 테레프탈산 비스히드록시에틸을 메탄올에 의해 테레프탈산 디메틸로 변환하는 에스테르 교환법, (3) 알칼리 수용액에 의해 PET를 가수 분해하고 생성된 테레프탈산 금속염을 산에 의해 중화하여 테레프탈산을 석출시키는 가수 분해법이 있다.

그러나, (1)의 가메탄올 분해법에서는 반응 온도가 177℃ 전후로 낮으므로 반응을 장시간 행할 필요가 있다. (2)의 해당 과정법에서는 (1)과 마찬가지로 반응을 장시간 행할 필요가 있다고 하는 점 이외에 완전한 모노머까지 분해하는 것도 곤란하다. 또한, 생성된 테레프탈산 비스히드록시에틸의 일부는 에틸렌글리콜에 용해하기 때문에 그 분리는 번잡해지고 수율이 좋지 않다. (2)의 에스테르 교환법에서는 생성된 에틸렌글리콜과 메탄올의 분리 및 메탄올에 용해하는 테레프탈산 디메틸과 메탄올의 분리가 모두 곤란하다. 또한, (3)의 가수 분해법에서는 테레프탈산의 생성이 테레프탈산 비스히드록시에틸이나 테레프탈산 디메틸에 비하여 어렵고, 또한 폐 PET 중의 각종 첨가물이 회수 테레프탈산 중에 혼입해 버리는 문제점이 있다.

그래서, 이러한 문제점을 해결하기 위해 일본 특개평9-286744호에 개시되어 있는 에틸렌글리콜 중에서의 가알칼리 분해하는 방법이 제안되고 있다.

그러나, 상기 공보에 개시된 방법에 의해서도 테레프탈산의 회수율이 있어서 만족할 수 있는 방법이라고는 할 수 없으며, 보다 고순도의 폴리머를 회수하는 방법이 필요로 되고 있었다. 또한, 종래의 방법은 실험실 단계의 것으로, 실용적이면서 공업적인 프로세스 확립에 대한 요청이 높아지고 있었다.

### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명의 목적은 테레프탈산의 회수율이 높고, 또한 실용적이면서 공업적인 프로세스를 제공하는 것이다. 다른 목적은 이하의 설명에 의해서 분명해질 것이다.

상기 과제를 해결한 제1 발명은 다음의 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 회수 PET 분쇄품에서 테레프탈산을 회수하는 방법이다.

- (1) 회수 PET 분쇄품을, 에틸렌글리콜 중에 폴리에틸렌테레프탈레이트와 등물 또는 그 이상의 알칼리가 존재하는 조건하에서, 테레프탈산염과 에틸렌글리콜로 연속적으로 반응 분해하는 반응 분해 공정,
- (2) 이 테레프탈산염과 에틸렌글리콜의 반응 분해 슬러리로부터 에틸렌글리콜을 분리하고, 고형 테레프탈산염을 물로 용해하여 불용해 불순물을 제거하는 고액(固液) 분리·용해·불순물 제거 공정,
- (3) 상기 테레프탈산염의 수용액을 산으로 중화하여 테레프탈산을 석출시키는 중화·석출 공정,
- (4) 테레프탈산 결정의 석출 슬러리로부터 테레프탈산 결정을 고액 분리함과 동시에 테레프탈산 결정을 세정하는 고액 분리·세정 공정,
- (5) 세정된 테레프탈산을 건조하여 분쇄하는 건조·분쇄 공정.

본 발명에 따르면, 회수 PET 분쇄품에서 고순도의 테레프탈산을 공업적으로 효율적으로 회수할 수 있다.

상기 알칼리로는 탄산나트륨을 주성분으로 하는 것을 사용하고, 산으로는 황산을 사용할 수 있다. 알칼리로서 탄산나트륨을 주성분으로 하는 것을 사용함으로써, 반응 분해 공정에서 탄산가스가 발생하기 때문에, 불활성 가스를 도입할 필요가 없어진다. 또한, 산으로는 황산을 사용함으로써 황산나트륨(망초: mirabilite)으로서 회수할 수 있다.

상기 (4) 공정에서의 분리액에서 물을 증발시킴과 동시에 황산나트륨을 석출시켜 분리함으로써, 분리액에서 증발시킨 물을 테레프탈산염의 용해물로서 재이용하는 것이 가능하며, 이에 따라 물의 사용량의 저감을 꾀할 수 있다.

상기 (2) 공정에 있어서, 수평 벨트형 진공 여과 용해기를 사용함으로써 에틸렌글리콜의 분리, 고품 테레프탈산염의 용해 및 불용해 불순물 제거를 연속적으로 행할 수 있다.

제1 발명에 있어서, 또한 다음의 공정을 포함할 수 있다.

(6) 상기 (2) 공정에서 고액 분리한 에틸렌글리콜을 반응 분해 공정에 반송하는 공정,

(7) 상기 (4) 공정에서의 염, 물 및 에틸렌글리콜을 포함하는 고액 분리액에서 물을 증발시킴과 동시에 염을 석출시켜 분리하고, 나머지 에틸렌글리콜을 반응 분해 공정에 반송하는 공정.

에틸렌글리콜을 회수함으로써, 신규 추가분의 사용량을 저감할 수 있다.

또한, 상기 (2) 공정과 (3) 공정 사이에서는, 상기 (2) 공정에서의 수용액 중에 존재하는 용해성 불순물을 흡착제를 장전한 흡착탑에서 연속적으로 제거할 수 있다.

상기 (2) 공정의 용해 공정에서 사용하는 물로서, 상기 흡착탑의 세정수 및 상기 증발 수분을 냉각하여 얻은 응축수 중 적어도 한쪽을 사용하여, 물의 재이용을 꾀할 수 있다.

상기 (1) 공정에서 상기 (2) 공정으로 이행(移行)시킬 때에 상기 반응 분해 슬러리가 교축 수단을 통과함으로써 에틸렌글리콜의 고액 분리·용해·불순물 제거 공정으로의 이행을 억제할 수 있다. 에틸렌글리콜의 함유율이 적은 상태에서 (2) 공정으로 이행시킬 수 있고, (2)의 공정의 부담의 경감을 꾀할 수 있다.

상기 교축 수단은 끝이 가는 통체와 그 통체 내에 배치되는 스크류 컨베이어를 구성 요소로서 포함할 수 있다. 스크류 프레스의 출구 부분에 끝이 가는 통체 및 스크류를 설치함으로써 교축 수단을 용이하게 구성할 수 있다.

상기 (1) 공정에 있어서, 본체부와 그 선단(先端)부에 끝이 가는 부분을 갖는 통체 내에, 상기 끝이 가는 부분에 대응하는 부분의 끝이 가늘게 된 스크류 컨베이어가 배치된 횡형 반응 분해 장치를 이용하여, 이 반응 분해 장치 내에 회수 PET 분쇄품, 에틸렌글리콜 및 알칼리를 공급하고, 주로 상기 본체부 내에서 테레프탈산염과 에틸렌글리콜로 반응 분해시켜 반응 분해 슬러리를 상기 끝이 가는 부분에서 교축할 수 있다.

(3) 공정에서 중화 시에, 중화조 내에 상기 테레프탈산염의 수용액을 공급함과 동시에 그 수용액 중에 산을 분사하고, 그 분사 위치를 시간이 경과함에 따라 둘레 방향으로 변경하는 청구항 제1항에 기재된 방법이다. 중화조 내에서의 중화 반응을 촉진시켜 미반응산을 남기지 않고 중화 반응을 확실하게 행할 수 있다.

(3) 공정에서 중화 시에, 중화조 내에서 중화를 꾀할 때에 초음파 진동을 부여하는 청구항 제1항 또는 제11항 기재된 방법이다. 초음파 진동을 부여하는 것으로도 중화조 내에서의 중화 반응을 촉진시켜 미반응산을 남기지 않고 중화 반응을 확실하게 행할 수 있다.

상기 (5) 공정에서 건조시에, 재킷 및 교반 날개 수단의 적어도 한쪽에 열 매체를 유통시켜 간접 가열하는 동시에, 용기 내를 감압 상태로 유지하면서 건조를 행하면, 테레프탈산의 변질을 방지하고 신속한 건조를 행할 수 있다.

상기 (4) 공정에서, 테레프탈산 결정의 석출 슬러리로부터 테레프탈산 결정을 고액 분리함과 동시에 테레프탈산 결정을 세정하는 것에 있어서, 테레프탈산 결정의 석출 슬러리를 주행하는 여과포 상에 공급하고, 여과포의 주행 방향을 복수 개의 여과·세정 존으로 구분하며, 각 여과·세정 존의 여과포 상에서 세정액을 살포하고, 각 여과·세정 존의 아래쪽에서 여과액을 진공 흡인하며, 상기 여과·세정 존의 여과액은 상류측의 여과·세정 존의 세정액으로서 사용하여 향류 세정 여과를 행할 수 있다. 이 형태에 따르면, 여과 및 세정 효과가 높아진다.

제2 발명은 다음의 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 회수 PET 분쇄품에서 테레프탈산을 회수하는 방법이다.

- (1) 회수 PET 분쇄품을, 에틸렌글리콜 중에 폴리에틸렌테레프탈레이트와 등물 또는 그 이상의 알칼리가 존재하는 조건하에서, 테레프탈산염과 에틸렌글리콜로 반응 분해하는 반응 분해 공정,
- (2) 이 테레프탈산염과 에틸렌글리콜의 반응 분해 슬러리로부터 에틸렌글리콜을 분리하는 고액 분리 공정,
- (3) 이 에틸렌글리콜이 분리된 테레프탈산염을 물에 용해하는 용해 공정,
- (4) 이 수용액을 산으로 중화하여 테레프탈산을 석출시키는 중화·석출 공정,
- (5) 테레프탈산 결정의 석출 슬러리로부터 테레프탈산 결정을 고액 분리함과 동시에 테레프탈산 결정을 세정하는 고액 분리·세정 공정,
- (6) 세정된 테레프탈산을 건조하여 분쇄하는 건조·분쇄 공정.

이 제2 발명과 같이, (2) 공정과 (3) 공정으로 분리해도 원하는 테레프탈산을 양호하게 회수할 수 있다.

상기 (1) 공정에 있어서 수직형의 교반조에서 반응 분해를 행하고, (1)의 공정에서 상기 (2) 공정으로 이행시킬 때에, 상기 반응 분해 슬러리를 끝이 가는 통체와 그 통체 내에 배치되는 스크류 컨베이어를 구성 요소로 하는 횡형의 교축 수단에 통과시키고, 에틸렌글리콜의 (2) 공정으로의 이행을 억제하면서 상기 통체의 대직경측에서 에틸렌글리콜을 상기 교반조에 반송할 수 있다. 이 형태에 따르면, 에틸렌글리콜의 함유율이 적은 상태에서 (2)의 공정으로 이행시킬 수 있어 (2)의 공정의 부담의 경감을 꾀할 수 있다.

제3 발명은 회수 PET 분쇄품을 용매 중에, 폴리에틸렌테레프탈레이트와 등물 또는 그 이상의 알칼리가 존재하는 조건하에서, 테레프탈산염과 에틸렌글리콜로 반응 분해하는 반응 분해 공정을 포함하고, 생성된 테레프탈산염으로부터 테레프탈산을 회수하는 방법으로서, 상기 반응 분해 공정을 2단 이상의 다단으로 할 수 있다.

회수 PET 분쇄품은 청량 음료수의 용기 등을 분쇄하여 이루어지는 것이지만, 청량 음료수의 용기 등은 그 부위에 따라서 반응 분해에 필요한 시간이 다르다. 따라서, 여러 가지 부위로 이루어진 회수 PET 분쇄품을 완전히 분해하기 위해서는 반응 분해가 가장 느린 부위를 완전히 분해할 수 있을 만큼의 시간이 소요된다. 즉, 반응 분해가 빠른 부위에 관해서는 반응 분해 종료 후에도 반응 분해가 가장 느린 부위 때문에 처리를 계속하는 것이 되기 때문에 처리 효율이 나빠진다.

그런데 제3의 발명에 따라서, 반응 분해 공정을 2단 이상의 다단으로 한다면 회수 PET 분쇄품의 반응 분해 시간을 맞추기 위한 단계를 설치할 수 있다. 따라서, 처리 효율을 향상시킬 수 있다.

상기 반응 분해 공정은 100℃ 이상 그리고 상기 분쇄품이 실질적으로 반응 분해를 시작하지 않는 온도 이하의 온도로 5분 이상 예비 가열하는 예비 가열 단계와, 상기 분쇄품이 실질적으로 반응 분해를 시작하는 온도 이상 그리고 용매의 끓는점 이하의 온도로 반응 분해 가열하는 반응 분해 가열 단계로 구성할 수 있다.

또한, 상기 용매로서 에틸렌글리콜을 사용하면, 상기 예비 가열을 100 내지 140℃, 상기 반응 분해 가열을 130 내지 180℃에서 행할 수 있다.

100℃ 이상 그리고 상기 분쇄품이 실질적으로 반응 분해를 시작하지 않는 온도 이하의 온도로 5분 이상 예비 가열하는 예비 가열 단계와, 상기 분쇄품이 실질적으로 반응 분해를 시작하는 온도 이상 그리고 용매의 끓는점 이하의 온도로 반응 분해 가열하는 반응 분해 가열 단계는, 특히 용매로서 에틸렌글리콜을 사용하는 경우에 예비 가열은 100 내지 140℃, 분해 가열은 130 내지 180℃에서 행하여지지만, 이와 같이 반응 분해 가열하기 전에 예비 가열하면, 회수 PET 분쇄품의 비정질부가 결정화하여 반응 분해가 발생하기 쉬운 상태가 된다. 따라서, 반응 분해 시간이 전체적으로 맞춰져 반응 분해 가열 단계에 있어서의 처리 효율이 향상된다.

예비 가열하는 단계 이전에 용매보다도 비중이 작은 이물질질을 제거하는 것이 바람직하다.

일반적으로, 회수 PET 분쇄품은 폴리프로필렌이나, 폴리에틸렌 등의 이물질질을 함유한다. 이러한 이물질은 가열에 의해 용융되어 제거하기가 곤란하게 된다. 한편, 제거하지 않고 두면 이러한 이물질은 가열 후의 냉각과 함께 고화하기 때문에 추

후 공정의 설비에 장해를 미칠 수 있다. 그래서, 가열하는 단계 이전에 에틸렌글리콜이나 물 등의 용매보다도 비중이 작고, 이러한 용매에 부유하는 성질을 갖는 PP나 PE 등의 이물질을 제거하는 것이 바람직하다. 용매로서 에틸렌글리콜을 이용하면 비중차가 커지기 때문에 제거가 더 용이하다.

상기 반응 분해 공정의 최종단의 반응 분해 장치로서, 본체부와 그 선단에 위치하는 끝이 가는 부분을 갖는 통체 내에, 상기 끝이 가는 부분에 대응하는 부분의 끝이 가는 스크류 컨베이어를 구비한 횡형 반응 분해 장치를 이용하여, 이 횡형 반응 분해 장치 내에 회수 PET 분쇄품, 용매 및 알칼리를 공급하고, 분해 가열하면서 주로 상기 본체부 내에서 상기 분쇄품을 테레프탈산염과 에틸렌글리콜로 반응 분해하여 이 반응 분해 슬러리를 상기 끝이 가는 부분에서 교축할 수 있다.

반응 분해 슬러리를 끝이 가는 부분에서 교축하기 때문에 용매의 함유율이 적은 상태에서 다음 공정으로 이행하는 것이 된다. 따라서, 다음 공정에서 부담이 경감한다. 또한, 이 교축을 횡형 반응 분해 장치 내에서 반응 분해와 연속적으로 행하기 때문에 설비의 구성 기기도 삭감된다.

알칼리로는 탄산나트륨을 사용하며, 예비 가열 및 분해 가열 시의 회수 PET 분쇄품과 에틸렌글리콜의 질량비는 1:0.8 ~ 1.2 및 1:2.0 ~ 2.5로 하는 것이 바람직하다.

알칼리로서 탄산나트륨을 사용한 경우, 회수 PET 분쇄품은 테레프탈산나트륨과 에틸렌글리콜로 반응 분해하는 것이 되며, 테레프탈산나트륨은 에틸렌글리콜을 흡수하는 성질을 갖는다. 한편, 전술한 바와 같이, 회수 PET 분쇄품은 반응 분해 속도가 서로 다른 여러 부위를 갖기 때문에, 반응 분해가 빠른 부위에서 생긴 테레프탈산나트륨이 반응 분해가 느린 부위가 반응 분해할 때까지 에틸렌글리콜을 계속 흡수하게 되어, 그 만큼 에틸렌글리콜의 사용량이 많아진다.

그러나, 예비 가열하여 회수 PET 분쇄품의 반응 분해 시간을 맞춤으로써, 테레프탈산나트륨에 의한 에틸렌글리콜의 흡수량이 감소한다. 그래서, 예비 가열 및 반응 분해 가열 시의 회수 PET 분쇄품과 에틸렌글리콜(반응 분해 가열 시의 에틸렌글리콜의 양은 반응 분해 가열 단계에 있어서의 첨가량이 아니라 예비 가열 단계에 있어서 첨가한 에틸렌글리콜의 양과 반응 분해 가열 단계에 있어서 첨가한 에틸렌글리콜의 양을 맞춘 합계량임)의 질량비를 1:0.8 ~ 1.2 및 1:2.0 ~ 2.5로 함으로써 전체로서 에틸렌글리콜의 총사용량을 줄일 수 있다.

제4 발명은 회수 PET 분쇄품을, 용매 중에 폴리에틸렌테레프탈레이트와 등몰 또는 그 이상의 알칼리가 존재하는 조건하에서, 테레프탈산염과 용매로 가열 반응 분해하여 생성된 테레프탈산염에서 테레프탈산을 회수하는 방법으로서, 상기 가열 반응 분해에 앞서서 상기 분쇄품을 열에 의해 열화(劣化)시키는 것을 특징으로 하는 회수 PET 분쇄품에서 테레프탈산을 회수하는 방법이다.

전술한 바와 같이, 청량 음료수의 용기 등은 그 부위에 따라서 반응 분해에 필요한 시간이 다르다. 그런데, 상기 가열 반응 분해에 앞서서, 분쇄품을 열에 의해 열화시키고, 특히 이러한 열에 의한 열화를 290 내지 330℃에서 5분 이상 행하면, 회수 PET 분쇄품의 비정질부는 결정화되어 반응 분해가 발생하기 쉬운 상태가 된다. 따라서, 반응 분해 시간을 단축할 수 있어 처리 효율이 향상된다.

열에 의한 열화는 스크류 압출기에 의해 연속적으로 또한 간편하게 행할 수 있다.

열에 의해 열화한 분쇄품이 갖는 열을 가열 반응 분해에 이용하면, 열의 유효 이용이 되어 경제적인 처리 방법이 된다. 또한, 가열 반응 분해 공정에 공급하는 열에 의해 열화한 분쇄품의 양을 조정함으로써 가열 반응 분해 공정에서의 온도 조정에 이용할 수 있다.

제5 발명은 용매 및 알칼리가 존재하는 조건하에서, 회수 PET 분쇄품을 테레프탈산염과 에틸렌글리콜로 열 분해하는 과정과, 열 분해 슬러리로부터 용매를 제거하는 과정을 포함하며, 상기 테레프탈산염에서 테레프탈산을 회수하는 데에 있어서, 상기 열 분해 슬러리를 대기압 또는 감압 상태에서 용매를 증발시켜 고형 테레프탈산염을 얻는 것을 특징으로 하는 회수 PET 분쇄품에서 테레프탈산을 공업적으로 회수하는 방법이다.

열 분해 슬러리로부터 용매를 제거(테레프탈산염과 용매로 분리)하는 데에 여과기나 원심 분리기 등의 기계를 사용하는 경우, 테레프탈산염의 입자가 가늘기 때문에 용매의 제거량을 일정하게 할 수 없고 처리 시간도 오래 걸린다. 그러나, 대기압 또는 감압 상태에서 용매를 증발시킴으로써 용매의 제거량을 자유롭게 조정할 수 있고, 또한 순간적으로 행할 수 있다.

또한, 용매 및 알칼리가 존재하는 조건하에서, 회수 PET 분쇄품을 테레프탈산염과 에틸렌글리콜로 열 분해하는 과정과, 열 분해 슬러리로부터 용매를 제거하는 과정을 포함하고, 용매가 제거된 고품 테레프탈산염을 물로 용해시켜 테레프탈산을 회수하는 데에 있어서, 상기 용매의 제거는, 열 분해 슬러리를 대기압 또는 감압 상태에서 용매를 증발시키는 것에 의해 행하면서, 상기 고품 테레프탈산염이 함유하는 용매의 양을 20 내지 30 질량%가 되도록 행할 수 있다.

고품 테레프탈산염의 함유하는 용매의 양이 20 내지 30 질량%가 되도록 용매 및 에틸렌글리콜의 제거를 행하면, 고품 테레프탈산염을 용해할 때의 물의 사용량을 줄일 수 있다.

이 방법을 실시하기 위해서는, 횡형의 반응 분해실과, 이 내부에 투입되는 용매, 알칼리 및 회수 PET 분쇄품을 교반하는 교반 수단 및 가열 수단과, 상기 반응 분해실의 상부에 연통하는 감압실과, 이 감압실에 연결된 진공화 수단을 구비하고, 상기 반응 분해실 내의 용매는 상기 감압실을 통해서 제거되며, 얻어진 고품 테레프탈산염은 테레프탈산의 회수 공정으로 이행되도록 구성되는 회수 장치가 제공된다.

반응 분해실의 상부에 연통하는 감압실과, 이 감압실에 연결된 진공화 수단을 구비하기 때문에, 반응 분해실 내를 진공화하여 용매를 증발시킬 수 있다. 이 용매의 제거는 반응 분해를 행하는 반응 분해실을 이용하여 실시되기 때문에 설비의 구성 기기를 삭감할 수 있고, 열을 유효하게 이용할 수 있다.

알칼리로는 탄산염이 사용되고, 반응 분해실 내부는 발생하는 탄산가스로 밀봉되도록 구성될 수 있다. 알칼리로서 탄산염을 사용하기 때문에 열 분해 시작과 동시에 탄산가스가 발생한다. 따라서, 불활성 가스(예컨대, 질소가스)의 공급이 불필요하게 된다.

또한, 용매 및 알칼리가 존재하는 조건하에서, 회수 PET 분쇄품을 테레프탈산염과 에틸렌글리콜로 열 분해하는 반응 분해 장치와, 상기 용매의 끓는점 이상의 온도로 유지된 가열면을 갖는 증발 용기와, 상기 열 분해 슬러리를 상기 가열면에 유하(流下)시키는 유하 수단을 구비하며, 상기 증발 용기 내에서 증발한 용매는 회수하여 상기 반응 분해 장치에 공급하는 구성인 것을 특징으로 하는 회수 PET 분쇄품에서 테레프탈산을 회수하는 장치도 제공된다.

용매와 테레프탈산염을 함유하는 열 분해 슬러리를 유하 수단에 의해서 용매의 끓는점 이상의 온도로 유지된 가열면과 접촉시킬 수 있기 때문에, 용매를 순간적으로 증발시킬 수 있다. 또한, 가열면의 온도를 조정하는 것에 의해, 용매의 제거량을 자유롭게 조정할 수 있다.

제6 발명은 알칼리가 존재하는 조건하에서, 회수 PET 분쇄품을 테레프탈산염과 에틸렌글리콜로 열 분해하고, 열 분해 슬러리로부터 에틸렌글리콜을 제거하여 고품 테레프탈산염을 얻으며, 이 고품 테레프탈산염을 물로 용해하여 테레프탈산염 수용액으로 만들고, 이 테레프탈산염 수용액에 산을 첨가하여 중화하고 테레프탈산을 석출시켜 테레프탈산을 회수하는 방법으로서, 상기 산의 첨가를 복수의 단으로 행하고, 또한 최종단에 있어서의 수용액의 pH가 2 내지 4가 되게 하면서 최종단에서의 테레프탈산 결정은 전방단에 반송하여 용해시키는 것을 특징으로 하는 회수 PET 분쇄품에서 테레프탈산을 공업적으로 회수하는 방법이다.

테레프탈산염 수용액에 산을 첨가하여 중화하고 테레프탈산을 석출시킨 수용액에 pH2 정도가 될 때까지 산을 첨가하여 테레프탈산을 석출시키는 방법이 고려되고 있다. 그러나, 이 방법은 석출되는 테레프탈산의 입자 지름이 매우 작다고 하는 문제를 안고 있다. 그래서, 테레프탈산염 수용액에 대한 산의 첨가를 가압 상태에서 100 내지 200℃의 온도로 행함으로써 큰 입자 지름의 테레프탈산을 얻는 방법도 제안되어 있지만, 이 방법에 의해서는 설비가 복잡하게 되어 경제적이지 않을 뿐만 아니라, 석출되는 테레프탈산이 바늘형 결정이 되기 때문에 꺾이기 쉬워 최종적으로 큰 입자 지름의 테레프탈산을 얻을 수 없다는 문제가 있다.

그런데, 제6 방법에 의하면, 경제적인 방법으로 큰 입자 지름의 테레프탈산을 얻을 수 있다.

전방단에서의 산 첨가는 테레프탈산이 석출되지 않도록 행하는 것이 바람직하다.

상기 산의 첨가를 복수의 단으로 행하고, 또한 최종단의 수용액 pH가 2 내지 4가 되도록 행하면서, 최종단의 수용액을 분급하는 기능을 갖는 분급 장치에 공급하며, 이 분급 장치로 분급한 미세 테레프탈산 결정분을 모액과 함께 전방단에 반송하는 것이 바람직하다. 이 형태에 따르면, 확실하게 큰 입자 지름의 테레프탈산을 얻을 수 있다.



석출된 테레프탈산 결정을 함유하는 수용액을 고액 분리하여 테레프탈산 결정을 얻고 이 테레프탈산 결정을 전방단에 반송하여 재용해시킬 수 있다.

이하, 본 발명을 적합한 실시 형태예를 들면서 더욱 상세히 설명한다.

### 발명의 구성 및 작용

본 발명에 있어서는, 회수 PET 분쇄품을 원료로 한다. 이 분쇄품이란, PET 병 등의 PET 폐기물의 절단, 파단, 혹은 분쇄 등을 포함하는 의미이다. 적합하게는 2 내지 8 mm 정도의 각이 진 가루 분쇄품이다. 또한, 용매로는 물, 에틸렌글리콜(EG라고도 함), 프로필렌글리콜(PG), 실리콘오일 등을 사용할 수 있지만, 이하의 실시 형태에 있어서는 EG를 사용하는 경우에 관해서 설명한다.

#### 『제1 발명의 제1 실시 형태』

도 1 내지 도 4 및 도 6은 제1 발명의 제1 실시 형태를 도시한 것이다.

#### (반응 분해 공정)

본 발명의 반응 분해에 있어서, 도 2에 상세예가 표시되는 스크류 프레스형 횡형 반응 장치를 사용할 수 있다. 이 횡형 반응 장치는 본체부(1A)와, 그 선단부에 끝이 가는 부분(1B)을 갖는 통체(1) 내에, 끝이 가는 부분(1B)에 대응하는 부분의 끝이 가늘게 된 스크류 컨베이어(2)가 배치된 것으로, 이 반응 분해 장치 내에 회수 PET 분쇄품과, PET의 등물에 상당하는 또는 그 이상의 알칼리와, 에틸렌글리콜을 투입하고, 주로 본체부(1A) 내에서 테레프탈산염과 에틸렌글리콜로 상압(常壓)에서 반응 분해시켜 반응 분해 슬러리를 끝이 가는 부분(1B)에서 교축하는 것이다.

본체부(1A)의 기저부에 회수 PET 분쇄품 및 알칼리의 투입구(3)를 구비하며, 스크류 컨베이어(2)의 회전축을 에틸렌글리콜의 투입구(4)로 한다. 통체(1)의 주위에는 재킷이 구비되어, 열 매체의 입구(5) 및 출구(6)가 된다.

PET 분쇄품 및 알칼리를 상기 투입구(3)에서, 에틸렌글리콜을 투입구(4)에서 투입하면, 본체부(1A) 내의 스크류 컨베이어(2)에 의해 선단측으로 보내지면서 교반되고, 테레프탈산염과 에틸렌글리콜로 연속적으로 반응 분해된다.

또한, 생성된 반응 분해 슬러리를 끝이 가는 부분(1B)에서 교축한다. 이 결과, 역혼합 없이 균일하게 전방으로 보내면서 끝이 가는 부분(1B)에서 교축할 수 있다.

끝이 가는 부분(1B) 및 스크류 컨베이어(2)의 선단부를 끝이 가늘게 함으로써 구성된 교축 수단에 의해, 에틸렌글리콜의 보급량이 적어도 충분하게 되며, 다음 여과 공정(고액 분리 공정)에 있어서의 시간당 여과 효율이 높아진다. 더 설명드리면, 생성된 반응 분해 슬러리 중의 에틸렌글리콜의 함량은 교축 수단을 설치하지 않는 경우 약 70% 이지만, 교축 수단을 설치한 경우 약 30%로 저감할 수 있다.

첨가하는 알칼리로서는, 탄산나트륨을 주성분으로 하고, 20% 이하의 범위에서 수산화나트륨, 수산화칼륨 등의 알칼리 금속 수산화물을 함유한 것을 사용할 수 있다. 수산화나트륨을 함유시키면 보다 효율적으로 반응 분해한다. 어쨌든 간에, 탄산나트륨을 사용하면 반응 분해 시작과 동시에 탄산가스가 발생하기 때문에, 불활성 가스(예컨대, 질소가스)의 공급이 불필요하게 되며, 알칼리의 비용도 수산화나트륨의 약 1/2로 경제적이다.

발생하는 탄산가스는 가스 통로(7)에서 시스템 밖으로 배출된다. 가스 통로(7)에는 전환 밸브가 설치되어, 탄산가스의 시스템 밖으로의 배출 및 불활성 가스(예컨대 질소가스)의 공급으로의 전환이 가능하다.

반응 분해 시작 시에, 미리 알칼리를 PET 가루 분쇄품에 직접 분무 등의 방법에 의해 접촉시키면, 에틸렌글리콜을 병존시키는 경우에 비교하여, 반응 시작 시간을 1/5 내지 1/8로 단축 가능하다. 반응 분해 온도는, 예컨대 120 내지 190℃로 할 수 있다.

#### (고액 분리 · 용해 · 불순물 제거 공정)

상기 테레프탈산염과 에틸렌글리콜의 반응 분해 슬러리는 펌프나 수송관 등에 의해, 고액 분리·용해·불순물 제거기, 예컨대 도 3에서 상세히 도시된 수평 벨트형 진공 여과 용해기(102)에 보내진다(도 1에서의 수평 벨트형 진공 여과기는 모식적으로 표시되고 있음). 이 수평 벨트형 진공 여과 용해기(102)에서는 그 여과 섹션에서 반응 분해 슬러리로부터 에틸렌글리콜을 분리한다. 분리의 상세한 방법은 다음에 설명하지만, 이와 관계없이 원심 분리기 등의 분리기에 의해 분리될 수도 있다.

반응 분해 슬러리 중의 에틸렌글리콜은 진공 펌프(기압 양수기: 61)에 의해 여과액 분리기(71)에 흡인되고, 여과액은 펌프(42)에 의해 수송관(12)을 통과해 여과액조(81)에 모아진다. 이 여과액조(81)에 모아진 미정제 에틸렌글리콜은 적절한 시점에서 펌프(43)에 의해 수송관(13)을 지나 정제탑(110)을 통과하고 불순물이 제거된다. 이 불순물의 제거는 증류 조작, 또는 막 분리에 의해 행할 수도 있다.

불순물이 제거된 상기 에틸렌글리콜은 수송관(14)을 통과해 여과액조(82)에 모아진다. 이 여과액조(82)에 모아진 에틸렌글리콜은 적절한 시점에서 펌프(52)에 의해 수송관(30)을 통해서 스크류 프레스형 횡형 반응 장치에 보내지고 반응 분해의 용매 원료로서 재이용된다.

불순물을 제거하지 않은 미정제 에틸렌글리콜도 테레프탈산의 순도에 영향을 미치지 않는 한 반응 분해의 용매 원료로서 재이용 가능하다. 또한, 정제한 에틸렌글리콜의 일부를 시스템에서 뽑아내어 PET의 합성 원료 등에 이용할 수 있다.

에틸렌글리콜을 분리함으로써, 회수된 테레프탈산염은 수평 벨트형 진공 여과 용해기(102)의 용해 섹션에 연속적으로 이동하고 상부에서 살포되는 온수에 의해 용해된다. 예컨대, 테레프탈산염의 3 내지 5배량, 약 80℃의 온수를 사용하여 테레프탈산염의 수용액을 생성한다. 이 온수 대신에, 후술되는 흡착탑의 세정수, 고액 분리·세정 공정에 있어서 배출되는 물, 및 농축·정석(晶析)·망초(芒硝) 분리 공정에 있어서의 증발 수분을 냉각하여 얻은 응축수 등을 이용할 수 있다.

테레프탈산염의 수용액은 진공 펌프(기압 양수기: 61)에 의해 수용액 분리기(72)에 흡인되고, 수용액은 펌프(51)에 의해 다음의 용해성 불순물의 제거 공정으로 관로(29A)를 통해서 이행된다.

수평 벨트형 진공 여과 용해기(102)의 여과포(96)의 하류단에는 스크레이퍼(98)가 대향 배치되어 불용해성 불순물을 제거한다.

#### (불순물의 분리 공정)

테레프탈산염의 수용액은 펌프(51)에 의해, 관로(29A)를 지나 불순물 분리기, 예컨대 견형(堅型) 원통 흡착용 활성탄 충전탑(104)을 적합하게는 5 내지 10 mm/m<sup>2</sup>·min로 통과한다. 이에 따라, 테레프탈산염 수용액에 혼입하는 용해성 불순물이 제거된다. 수용액 통과 후, 활성탄은 온수로 세정한다. 세정 배수는 수송관(16)을 지나고, 수평 벨트형 진공 여과 용해기(102)에 재생 세정수로서 복귀하여 재이용할 수 있다. 또한, 미분탄 제거를 위해 입상탄 또는 조립탄을 순수한 물로 역세정해 두면 좋다. 이 공정에서의 불순물의 제거는 이온 교환 수지의 병용, 이온 교환 수지에 의한 흡착, 혹은 막 분리 등에 의해서도 행할 수도 있다.

#### (중화·석출 공정)

불순물을 제거한 테레프탈산염 수용액은 중화조(114)에서 산, 예컨대 황산에 의해 pH 2 내지 4 정도로 중화한다. 첨가하는 산으로서는 황산, 염산, 인산, 질산 등의 광물산을 사용할 수 있지만 황산이 적합하다.

중화조(114)에서는 산을 균일하게 교반 및 혼합시켜 중화 반응을 확실하게 행하는 것이 요구된다. 중화 반응에 의해 생성된 테레프탈산의 슬러리는 열 매체(92)가 통과하는 재킷(91)을 구비한 견형(堅型) 원통 교반조로 이루어지는 석출조(105)에 모아진다.

중화조(114)에서는 산을 첨가하면 순간적으로 중화 반응이 발생하여, 테레프탈산의 미소한 결정이 생성되는 동시에, 미반응산이 미소한 테레프탈산 결정 집합체의 내부에 포함된다. 이렇게 내부에 포함된 산은 석출조(105)에서 내부로부터 침출되고, 시간이 지연되어 재차 중화 반응을 일으키기 때문에, pH 조정 및 테레프탈산의 생성이 좋지 않다.

그래서, 이러한 사태를 방지하기 위해서, 도 4에 도시된 바와 같이 중화조(114)에서 교반기(114A)에 의해 교반시키는 동시에, 부설한 초음파 발생 장치(114B)에 의해 초음파에 의한 미진동을 테레프탈산의 슬러리에 일으키면, 테레프탈산 미세 결정에 산이 포함되는 것을 방지할 수 있어, pH 조정이 잘 되고 중화 반응이 잘 이루어지는 것을 알게 되었다.

중화조(114)는 석출조(105)에 비교해서 그 용량이 작아도 무방하므로 1/50 내지 1/500정도로 할 수 있다. 중화조(114)에서는, 교반기(114A)에 의한 교반과정에는 그 교반축 내부에 산(황산)을 공급하고, 이 교반축 내부와 연통하는 교반 날개(114C)의 축(114D) 내부를 통해서 테레프탈산염 수용액(테레프탈산의 슬러리) 중에 분출시키면 교반 및 혼합 효과가 높아진다. 그리고, 단순히 산(황산)을 중화조(114)의 상부에서 공급하는 경우와 비교했을 때, 산이 테레프탈산의 미세 결정에 포함되는 것이 방지되어 테레프탈산의 결정 입자 지름이 균일화되는 효과가 있다.

석출조(105)에 모아진 테레프탈산 슬러리는 석출조에서 교반되고, 테레프탈산 결정은 균일하게 되어 결정 사이즈도 성장한다.

이 석출조(105)에서는 50 내지 95℃, 예컨대 약 85℃의 가열 상태를 유지한 채로 교반을 행하고, 균일하게 성장한 결정을 바닥부에서 펌프(45)에 의해 뽑아낸다. 이에 따라, 생성되는 테레프탈산과 알카리염의 슬러리 중에서, 테레프탈산의 결정 입자의 입도 분포가 균일화되고[도 5 참조. (A)는 상온, (B)는 가열의 경우를 각각 도시함], 고액 분리 공정에서의 여과 속도가 표 1과 같이 높아진다.

**[표 1]**

중화공정에서의 가열	여과속도
85℃	18.7kg-DS/m <sup>2</sup> · Hr
상온	5.7kg-DS/m <sup>2</sup> · Hr

(고액분리 · 세정공정)

중화 · 석출 공정에서 생성된 테레프탈산의 석출 슬러리는 펌프(45)에 의해 수송관(17)을 통과하여 고액 분리기, 예컨대 수평 벨트형 진공 여과기(106)에 보내진다.

이 수평 벨트형 진공 여과기(106)는 도 6을 바탕으로 상세히 설명된다. 우선, 석출 슬러리는 여과포(96) 상에 보내지고, 수평 방향(본 도면에서는 좌에서 우측방향)으로 이동된다. 이동시, 슬러리가 함유하는 산, 알카리염은 진공 펌프(61)에 의해 여과포(96)와 마찬가지로 이동하는 진공 상자(97)에 흡인되며, 수송관(26A)을 통과하여 여과액 분리기(71A)에 모아진다.

여과포(96)는 온수로 세정되지만, 이 세정수는 일단 여과포 세정 장치(27A)에 모아진 후, 펌프(50)에 의해 수송관(27)을 통과하여 세정 장치(27B1)에 모아진다. 이 세정 장치(27B1)에 모아진 세정수는 슬러리로 부터 알카리염을 흡인 제거하여 얻어진 테레프탈산의 세정에 사용된다. 또한, 이 테레프탈산을 세정한 세정수는 진공 펌프(61)에 의해 진공 상자(97)에 흡인되고, 수송관(28)을 통과하여 여과액조(72A)에 모아진다. 이 여과액조(72A)에 모아진 세정수는 펌프(51)에 의해 수송관(29)을 통과하여 세정 장치(27B2)에 모아지고, 다시 테레프탈산의 세정에 사용된다.

재차, 테레프탈산을 세정한 세정수는 진공 펌프(61)에 의해 진공 상자(97)에 흡인되고 수송관(26B)을 통하여 여과액조(71B)에 모아진다. 여과액조(71B)에 모아진 세정수는 상류의 테레프탈산염의 용해에 이용할 수도 있다.

이러한 향류 세정에 의해 표 2에 도시한 바와 같이 테레프탈산의 순도가 높아진다.

**[표 2]**

케이크세정비(1/kg-DS)	테레프탈산 순도(건조후)
5	91.9%

10	97.7%
20	98.3%

[농축·정석·망초분리(알칼리염회수) 공정]

여과액 분리기(71A, 71B)에서 모아진 알칼리염은 펌프(42A, 42B)에 의해, 수송관(20)을 통과하여 일단 여과액조(83)에 모아진다. 그 후, 펌프(48)에 의해, 수송관(21) 및 수분 증발을 위한 가열기(32)를 통과하여 결정 용기(33)에 공급된다.

결정 용기(33)에서는 진공 펌프(62)에 의해 감압 상태가 되어 있기 때문에, 알칼리염 슬러리 중의 수분은 증발하고, 증발한 수분은 감압관(31) 중에 설치된 냉각기(34)에 의해 냉각 응축되며, 고액 분리·용해·불순물 제거 공정에서 사용하는 물로서, 혹은 고액 분리·세정 공정에서 사용하는 여과포 및 케이크 세정수로서 재이용된다.

결정 용기(33)에서의 결정 슬러리는 펌프(46)에 의해 수송관(19)을 통과하여 원심 분리기(108)에 보내진다. 이 원심 분리기(108)에서는 알칼리염과, 에틸렌글리콜 및 알칼리로 고액 분리된다. 분리된 알칼리염은 벨트 컨베이어(113)에 의해 간접 가열 건조기, 예컨대 재킷(94), 샤프트(95)에 열 매체가 순환할 수 있는 구조인 패들식 회전 진공 건조기(109)에 보내진다. 이 건조기(109)에서는, 진공 상태에서 건조함으로써 순도가 높은 알칼리염이 회수된다.

중화 공정에서 황산을 사용하면, 여기에서는 알칼리염으로서 망초가 회수될 수 있고, 각종 용도의 제품으로 제품화할 수 있다.

또한, 이 때 분리되는 에틸렌글리콜 및 알칼리는 수송관(23)을 통과하여 일단 여과액조(84)에 모아지고, 또한 펌프(49)에 의해 수송관(24)을 통과하여 전술된 여과액조(81)에 혼입된다. 그 후의 처리는 전술한 바와 마찬가지로이다.

(건조·분쇄 공정)

한편으로, 수평 벨트형 진공 여과기(106)로 세정한 테레프탈산은, 벨트 컨베이어(112)에 의해 간접 가열 건조기, 예컨대 재킷(94), 샤프트(95)에 열 매체가 순환할 수 있는 구조인 패들식 회전 진공 건조기(107)에 보내진다. 이 건조기(107)는 진공 펌프(63)에 의해 진공화되기 때문에, 테레프탈산의 건조를 단시간에 더구나 변질시키는 일없이 행할 수 있다. 이에 따라, 순도가 높은 테레프탈산이 회수될 수 있다. 건조 시에 증발하는 수분은 수송관(25)을 통하여 냉각된 후 수송관(22)을 통하여 여과액조(83)에 모아진다.

이어지는 회수 테레프탈산의 분쇄는 공지의 수단에 의해 행할 수 있다.

『제1 발명의 제2 실시 형태』

도 7은 제1 발명의 제2 실시 형태를 도시한 것이다. 이 형태에서는 반응 분해 공정이 견형 원통 교반조(101)에서 행해진다. 견형 원통 교반조(101)는 열 매체(92)를 유통시키는 가열 재킷(91)을 외벽에, 그리고 온도 조절용 냉각수 코일(93)을 내부에 구비하며, 예컨대 120℃ 내지 190℃의 온도 조건 및 상압에서 30 내지 90분 정도 교반하여 반응 분해를 일으킨다.

테레프탈산염과 에틸렌글리콜로 분해한 반응 분해 슬러리는, 펌프(41)에 의해 수송관(11)을 통해서 직접, 도 3에 도시하는 수평 벨트형 진공 여과 용해기(102)에 보내지는 것 외에도, 교축 장치(100)에서 교축 조작을 행한 후 수평 벨트형 진공 여과 용해기(102)에 공급될 수 있다.

교축 장치(100)는 스크류 프레스형 구조를 갖는 것으로, 본체부 내에 끝이 가는 스크류 컨베이어(100A)가 배치된 것이다. 교축 장치(100)의 본체부의 적절한 위치로부터 에틸렌글리콜을 펌프(7)에 의해 견형 원통 교반조(101)에 반송할 수 있다. 교축 장치(100)를 설치함으로써, 에틸렌글리콜의 보급량이 적어도 충분함과 동시에 다음 여과 공정(고액 분리 공정)에 있어서의 시간당 여과 효율이 높아진다.

『제2 발명의 실시 형태』

도 8 및 도 9는 제2 발명의 실시 형태를 도시한 것이다. 이 형태에 있어서도, 제1 발명의 제2 실시 형태와 마찬가지로 반응 분해에 있어서, 견형 원통 교반조(101)에서 반응 분해를 행하는 것이다.

또한, 견형 원통 교반조(101)에서 반응 분해를 행한 반응 분해 슬러리는, 제1 실시 형태의 후단의 수평 벨트형 진공 여과기(106)와 그 구조가 같은 도 9에 도시된 수평 벨트형 진공 여과기(106A)에서 에틸렌글리콜을 제거함과 동시에 세정(수)에 의해 세정을 행한다.

에틸렌글리콜을 제거함으로써 회수된 테레프탈산염은, 케이크 수송 벨트 컨베이어에 의해 수평 벨트형 진공 여과기(106A)와는 별도로 설치된 견형 원통 교반조(103)에 투입된다. 이 견형 원통 교반조(103)에서는, 예컨대 테레프탈산염의 3배량, 약 80℃의 온수를 투입하여 테레프탈산염을 용해한다. 온수로는, 전술한 시스템 내에서의 재생수 및 견형 원통 흡착용 활성탄 충전 컬럼(104)에서의 세정 배수가 수송관(16)을 통과한 재생 세정수를 이용하는 것이 가능하다.

테레프탈산염의 수용액은 펌프(44)에 의해 수송관(15)을 통해서 용해성 불순물 제거 공정, 예컨대 견형 원통 흡착용 활성탄 충전 컬럼(104)에 공급된다. 이에 앞서서, 견형 원통 교반조(103)에 부설한 체크 필터(99) 등에 의해 불용해성 불순물의 제거를 피하고, 최종적으로 불용해성 불순물의 제거를 피한 테레프탈산염의 수용액을 불순물 분리 공정으로 보내는 것이 바람직하다.

또한, 이 실시 형태에 있어서도 제1 발명의 제2 실시 형태와 마찬가지로, 테레프탈산염과 에틸렌글리콜로 분해한 반응 분해 슬러리는, 미리 교축 장치(100)로 교축 조작을 행한 후, 수평 벨트형 진공 여과기(106A)에 공급할 수 있다.

『그 밖의 실시 형태』

테레프탈산염과 에틸렌글리콜의 반응 분해 슬러리에 있어서 에틸렌글리콜을 분리하는 데 있어서, 수평 벨트형 진공 여과 용해기(102)에 의하지 않고, 원심 분리기 등의 분리기를 이용할 수 있는 것에 관해서는 전술한 바와 같다. 또한, 상기 각 실시 형태의 요소를 적절하게 조합하여 시스템을 구축하는 것이 가능하다.

<기초 실시예>

150 mm  $\phi$ ×200 mmH의 가열 재킷을 외벽에 갖는 견형 원통 교반조에 에틸렌글리콜을 채워 170℃로 승온하고, 6 내지 8 mm 정도의 각이진 회수한 분쇄 PET 600 g과 탄산나트륨 330 g을 투입하여 교반하면서 40분 반응시켰다. 계속해서, 에틸렌글리콜과 테레프탈산나트륨을 원심 분리하고, 다시 130℃ 진공 오븐에서 2시간 건조하여 액체분을 충분히 제거하며, 건조 고형분(테레프탈산나트륨, 불용해 PET 및 고형 불순물)과 여과액(에틸렌글리콜과 용해 불순물)을 얻었다. 그 여과액은 증류에 의해 용해 불순물을 분리하고, 에틸렌글리콜을 회수하여 재이용에 기여한다.

한편, 건조 고형분은 5배량의 물로 용해하여 원심 분리를 하고, 불용해 고형 불순물을 제거했다. 계속해서, 그 여과액은 단 활성탄탑(입자 지름이 상단으로부터 하단에 걸쳐서 순차적으로 작아지고, 중간단에 양이온 교환 수지층이 설치되어 있음)을 통과하며, 용해성 불순물이 제거되어 순도가 높은 테레프탈산나트륨액을 약 7000 cc 얻었다.

이 테레프탈산나트륨액에 진한 황산을 교반하면서 pH가 약 2가 될 때까지 약 310g을 가하여 중화하고, 이것을 원심 분리하여 테레프탈산케이크와 황산나트륨액으로 분리했다. 테레프탈산케이크는 충분히 물로 세정하고 건조하여 510 g의 테레프탈산을 회수했다. 이 순도는 99.9%, 회수율은 98.5%였다. 황산나트륨액은 가열하고 수분을 제거하여 망초로서 회수했다.

(실시예 1 : 도 1에 도시하는 제1 발명의 제1 실시 형태에 대응)

피드부에서는 그 지름이 200 mm, 길이는 1000 mm, 피치는 10 mm 이며, 반응 분해부 및 압출부에 있어서는 그 피치가 5 mm, 교축부에서는 그 지름은 200 mm에서 100 mm로 축소하며, 길이는 200 mm, 끝이 가는 부분 사이에서 피치가 5 mm 인 날개를 갖는 날개 부착 스크류를 구비한 가열 반응기에, 에틸렌글리콜을 채워 170℃로 승온하고, 회수한 분쇄 PET(5 내지 8 mm 정도의 각이진 후레이크) 약 5 kg과, 수산화나트륨 2.7 kg을 각각 80 g, 40 g/min로 연속 투입하며, 스크류 회전수 5 rpm로 반응 분해시켜 1시간 동안 연속 운전을 하였다.

교축하여 토출된 에틸렌글리콜 30% 포함하는 테레프탈산나트륨의 슬러리를 폭 300 mm, 길이 5000 mm(4000 mm가 흡인 여과, 1000 mm가 용해)의 수평 벨트형 진공 여과 용해기에 약 6 mm 두께로 공급하고, 3.5 cm/min의 속도로 흡인 여과함과 동시에, 약 4 mm 두께가 된 슬러리를 5배량의 물로 용해하며, 얻어진 테레프탈산나트륨액을 200 $\phi$ ×500 mm의 활성탄탑에 공급하고, 250 cc/min의 속도로 용해성 불순물을 제거하며, 계속해서 이것을 중화조에 pH 4의 황산 70 cc/min과 동시에 공급하며, 초음파 진동을 주면서 교반하고, 석출된 테레프탈산을 중화조 바닥부에서 물과 함께 추출하여 수평

벨트형 진공 여과기에 공급했다. 향류 세정에 의해 청정화된 테레프탈산을 분쇄 장치 부착 패들식 회전 진공 건조기에서 건조 분쇄하고, 순도가 좋은 입도 분포가 뚜렷한 테레프탈산을 3.2 kg 얻었다. 순도는 99.9%, 입도 분포는 35 $\mu$ ±20 $\mu$ , 회수율 95.4% 였다.

또한, 여과기에서 모아진 황산나트륨액은 농축, 정석, 망초 분리 공정에서 결정 망초로 얻어지고, 증발 수분은 향류 세정에서 사용했다.

(실시예 2 : 도 8에 도시하는 제2 발명의 실시 형태에 대응)

도 8에 도시하는 제2 발명의 실시 형태에 의해서도 최종적으로 얻어진 테레프탈산의 순도, 입도 분포 및 회수율은 실시예 1과 거의 동일했다.

『제3 발명의 제1 실시 형태』

회수 PET 분쇄품은 청량 음료수의 용기 등을 분쇄하여 된 것이지만, 청량 음료수의 용기 등은 그 부위에 따라서 반응 분해에 요구되는 시간이 다르다. 예컨대, EG 500g 중에 회수 PET 분쇄품 150 g을 투입하여 약 180℃로 승온한 후, 탄산나트륨 90 g을 투입하여 교반 속도 300 rpm에서 25분간 교반한 경우, 반응 분해하지 않은 회수 PET 분쇄품의 양(잔량)은 그 부위가 어디였는가에 따라서 표 3에 도시한 바와 같은 양이 된다.

[표 3]

샘플		잔량(g)	잔량(%)
노즐 결정부	백화부	28	19.0
동연신부	투명부	2	1.3
비정부	비결정프리폼	64	43.0

따라서, 여러 가지 부위로 이루어진 회수 PET 분쇄품을 완전히 분해하기 위해서는 반응 분해가 가장 느린 부위를 완전히 분해할 수 있을 만큼의 시간이 소요된다. 즉, 반응 분해가 빠른 부위에 관해서는 반응 분해의 종료 후에도 반응 분해가 가장 느린 부위 때문에 처리를 계속하는 것이 되기 때문에 처리 효율이 나빠진다.

그런데 제3의 발명에 따라서, 반응 분해 공정을 2단 이상의 다단으로 하면, 회수 PET 분쇄품의 반응 분해 시간을 맞추기 위한 단계를 설치할 수 있다. 따라서, 처리 효율을 향상시킬 수 있다.

도 10은 제3 발명의 제1 실시 형태를 도시한다. 이 형태에서는, 반응 분해 공정을 견형 원통 교반조(101A)에서, 100℃ 이상 그리고 회수 PET 분쇄품이 실질적으로 반응 분해를 시작하지 않는 온도 이하의 온도로 5분 이상, 바람직하게는 20분 이상 예비 가열하는 예비 가열 단계와, 견형 원통 교반조(101B)에서, 회수 PET 분쇄품이 실질적으로 반응 분해를 시작하는 온도 이상 그리고 용매의 끓는점 이하의 온도로 반응 분해 가열하는 반응 분해 가열 단계로 나누어 행한다.

특히, 용매로서 EG를 사용하는 본 실시 형태에서는, 예비 가열을 100 내지 140℃, 분해 가열을 130 내지 180℃로 행하면 좋다. 회수 PET 분쇄품은 용매 중에 수분이 많아지면 보다 낮은 온도에서 반응 분해가 시작되지만, 용매로서 물을 사용하지 않고 EG만을 사용하는 본 실시 형태에 있어서는 130 내지 140℃ 전후에서 반응 분해가 시작된다. 또한, EG의 끓는점은 196℃이고, EG가 비등하면 그 필요량이 많아지기 때문에 반응 분해 가열을 180℃ 이하로 한다.

또한, 이 때에 사용하는 견형 원통 교반조(101A, 101B)는 전술한 형태에 있어서의 반응 분해 공정에서 사용한 견형 원통 교반조(101)와 마찬가지로의 구성인 것을 사용할 수 있다. 즉, 견형 원통 교반조(101A, 101B)는 열 매체(92A, 92B)가 유통하는 가열 재킷(91A, 91B)을 외벽에, 온도 조절용 냉각수 코일(93A, 93B)을 내부에 구비하고, 각 단계에서의 온도 조건 및 상압에서 교반을 행하는 것이다.

PET, 알칼리 및 EG는 수송관(9)을 통해서 밸브(9A)에서 조정하면서 견형 원통 교반조(101A)에 공급된다. 본 실시 형태에서는, 회수 PET 분쇄품과 EG의 질량비가 1:0.8 ~ 1.2가 되도록 한다. 견형 원통 교반조(101A)에서는, PET, 알칼리 및 EG를 예비 가열하면서 교반하여 슬러리형으로 만들고, 이 슬러리액은 수송관(10)을 통해서 밸브(10A)로 조정되면서 견형

원통 교반조(101B)에 공급된다. 이 견형 원통 교반조(101B)에서는, 또한 필요하다면 본 실시 형태에서는, 회수 PET 분쇄품과 EG의 질량비가 1:2.0 ~ 2.5가 되도록 EG를 추가하고, 반응 분해 가열하면서 교반하여 회수 PET 분쇄품을 테레프탈산염과 EG로 반응 분해한다. 반응 분해한 슬러리액은 밸브(11A)에 의해서 조정하면서, 펌프(41)에 의해서 수송관(11)을 통과하고 고액 분리 공정에 이송된다. 이후의 처리는 도 1에 따라 설명한 처리와 마찬가지로이다.

『제3 발명의 제2 실시 형태』

뒤이어, 도 11은 제3 발명의 제2 실시 형태를 도시한다. 도 11은 도 1에서의 예비 가열 공정 및 반응 분해 공정에 대응하는 것이다. 이 형태는 제1 실시 형태에서의 견형 원통 교반조(101B) 대신에 스크류 프레스형 횡형 반응 분해 장치를 사용하는 것이다. 이 반응 분해 장치의 구성은 도 1의 경우와 마찬가지로이고, PET, 알칼리 및 EG를 예비 가열·교반하여 얻은 슬러리액을 밸브(10A)로 조정하면서, 수송관(10)을 통해서 투입구(3)에 투입하고, 또한 필요에 따라서는 투입구(4)에 EG를 투입하여 주로 본체부(1A) 내부에서 회수 PET 분쇄품을 테레프탈산염과 EG로 연속적으로 반응 분해한다. 반응 분해한 슬러리액은 끝이 가는 부분(1B)에서 교축하여 고액 분리 공정에 이송된다. 이후의 처리는 도 1의 처리 형태와 마찬가지로이다.

『제3 발명의 제3 실시 형태』

또한, 도 12는 제3 실시 형태를 도시한다. 이 형태에서는 제1 실시 형태에서의 견형 원통 교반조(101A)를 복수 개, 본 실시 형태에서는 101A1, 101A2 및 101A3의 3가지로 하는 것이다. 일반적으로, 회수 PET 분쇄품을 결정화하는 예비 가열의 단계가 회수 PET 분쇄품을 반응 분해하는 분해 가열의 단계보다 많은 시간이 필요하다. 따라서, 본 실시 형태와 같이 예비 가열을 복수 개의 견형 원통 교반조에서 병렬적으로 행하면 견형 원통 교반조(101B)에서의 분해 가열 처리도 연속적으로 행할 수 있다.

PET, 알칼리 및 EG는 수송관(9)을 통해서 밸브(9A1~9A3)로 조정하면서 견형 원통 교반조(101A1~101A3)에 공급한다. 이 견형 원통 교반조(101A1~101A3)에서, PET, 알칼리 및 EG는 예비 가열되면서 교반하여 슬러리형이 되고, 이 슬러리액은 밸브(10A1~10A3)로 조정하면서 수송관(10)을 통해서 견형 원통 교반조(101B)에 공급된다. 이 견형 원통 교반조(101B) 이후에 있어서의 처리는 도 1에 의해 설명된 처리와 마찬가지로이다.

이상의 실시 형태에 있어서, 회수 PET 분쇄품에는 표 4에 도시한 바와 같은 용매보다도 비중이 작은 PP나 PE 등의 EG에 대하여 부유하는 이물질이 혼입하는 경우가 많다.

【표 4】

대상	비중
PP	0.90
PE	0.91~0.97
EG	1.1155
PET	1.56~1.69

그래서, 가열하는 단계 이전에 용매보다도 비중이 작은 PP나 PE 등의 EG에 부유하는 이물을 제거하는 단계를 마련할 수 있다.

(실시예 3)

150 mmφ×200 mmH의 가열 재킷을 외벽에 구비하는 견형 원통 교반조에 EG 1200g을 채워 150℃로 승온한 후, 6 내지 8 mm정도의 각이진 회수한 분쇄 PET 600g과 탄산나트륨 360g을 투입하여 10분간 교반하였다(예비 가열 단계).

계속해서, 이 교반에 의해서 얻은 슬러리를 예비 가열 단계에서의 견형 원통 교반조와 동일한 형상의 견형 원통 교반조에 공급했다. 그리고, EG를 600g 추가하여 180℃까지 승온하고 10분간 교반하였다(반응 분해 가열 단계).

반응 분해 후의 슬러리로부터 고형분인 테레프탈산염을 분리하여 물에 용해시킨 결과, 잔류 미반응 PET은 0 g이며 반응율은 100%였다.



(비교예 1)

150 mm $\phi$ ×200 mmH의 가열 재킷을 외벽에 갖는 견형 원통 교반조에 EG 1800g을 채워 180℃로 승온한 후, 6 내지 8 mm 정도의 각이진 회수한 분쇄 PET 600g과 탄산나트륨 360 g을 투입하여 30분간 교반했다.

반응 분해 후의 슬러리로부터 고형분인 테레프탈산염을 분리하여 물에 용해시킨 결과, 잔류 미반응 PET는 22 g이며 반응율은 96.3%였다.

이상으로부터, 예비 가열하는 예비 가열 단계를 마련하면, 테레프탈산의 회수율이 높아지는 것 이외에도 처리 시간이 줄어드는 것을 알았다.

『제4 발명의 실시 형태』

제4 발명은 상기 반응 분해(가열 반응 분해) 공정에 앞서서 회수 PET 분쇄품을 열에 의해 열화시키는 것이다.

열에 의한 열화 처리는, 열에 의한 열화 처리 장치, 예컨대 도 13에 도시된 바와 같은 스크류 압출기(170)로서 행할 수 있다. 이 스크류 압출기(170)는 통 형상으로 내부가 진공으로 되어 있는 외통(171)을 갖고, 그 내부에는 외통(171)의 축방향을 축으로 하는 스크류(172)를 구비하고 있다. 또한, 외통(171)의 기저부 상측에서는 회수 PET 분쇄품을 투입하기 위한 호퍼(hopper : 173)를 구비하며, 외통(171)의 선단부에서는 열에 의해 열화한 회수 PET 분쇄품을 배출하기 위한 다이(174)를 구비한다. 또한, 외통(171)의 주연부에는 열 매체를 통과시키는 재킷(175)을 구비하고 있다.

호퍼(173)로부터 회수 PET 분쇄품을 투입하면, 외통(171) 내에 구비된 스크류(172)가 이러한 회수 PET 분쇄품을 선단 방향(지면 좌측에서 우측으로의 방향)으로 이송하고, 이와 함께 재킷(175)에 의해 회수 PET 분쇄품을 가열하여 연속적으로 열에 의해 열화시킨다. 이 때, 회수 PET 분쇄품의 가열은 290 내지 330℃에서 5 내지 20분간 행하면 좋다.

또한, 열에 의한 열화 처리는 도 11에 개념적으로 도시한 가열 롤 장치(190)에 의해서도 행할 수 있다. 가열 롤 장치(190)는 PET 투입 용기(192)와, 2축의 가열 롤(191A) 및 가열 롤(191B)을 구비하고 있고, 가열 롤(191A) 및 가열 롤(191B)은 적절한 온도, 본 실시 형태에서는 350℃로 가열되어 다른 가열 롤과 대향하는 면이 아래 방향으로 향하도록 회전하고 있다.

회수 PET 분쇄품을 PET 투입 용기(192)에 투입하면, 가열 롤(191A) 및 가열 롤(191B)은 회수 PET 분쇄품을 가열 롤(191A)과 가열 롤(191B) 사이를 통해서 아래 방향으로 이송하면서 가열하고 연속적으로 열에 의해 열화시킨다.

이와 같이 열에 의해 열화시킨 회수 PET 분쇄품은, 분쇄기(180)에 의해 3 내지 5 mm 정도의 크기로 절단하여 반응 분해 공정으로 이송한다. 이후의 처리는 상기의 형태에 나타낸 것과 마찬가지로 한다.

단지, 반응 분해 공정에 있어서는 열을 더 사용하는 것이 되기 때문에, 열에 의해 열화하여 분쇄된 회수 PET 분쇄품이 갖는 열을 유효하게 이용할 수 있도록, 회수 PET 분쇄품을 저류하지 않고 연속적으로 반응 분해 장치에 보내주는 것이 바람직하다. 이 반응 분해 장치로서는 기본 형태에서 나타낸 것 외에, 앞에 나타난 스크류 압출기(170)와 같은 구성을 사용할 수도 있다. 이러한 경우는, 호퍼(173)로부터 열에 의해 열화한 회수 PET 분쇄품 외에 EG 및 알칼리를 투입한다. 이에 따라, 다이(174)로부터 반응 분해 슬러리가 배출된다.

(실시예 4)

6 내지 8 mm 정도의 각이진 회수한 분쇄 PET를 본 실시 형태에서 나타낸 스크류 압출기에 연속적으로 공급하고 280 내지 300℃에서 가열했다. 상기 가열로 인하여 열에 의해 열화한 회수 PET 분쇄품은, 분쇄기에 의해 다시 분쇄되어 3 내지 5 mm 정도로 된다(열에 의한 열화·분쇄 공정).

분쇄기에 의해 분쇄한 회수 PET 분쇄품은 150 mm $\phi$ ×200 mmH의 가열 재킷을 외벽에 구비한 견형 원통 교반조에 투입된다. 견형 원통 교반조에는 미리 EG 1800g을 채워 180℃로 승온해 두었다. 투입하는 회수 PET 분쇄품의 양은 600 g으로 하고, 이 때는 탄산나트륨 360g도 투입했다. 투입 후, 15분간 교반하였다(반응 분해 공정).



이에 따라 생성된 반응 분해 슬러리를 고액 분리하여 고휘 테레프탈산염을 얻고, 이 고휘 테레프탈산염을 물로 용해시켰다. 이 경우의 잔류 미반응 PET은 0 g이고 반응율은 100%였다.

(비교예 2)

150 mm $\times$ 200 mmH의 가열 재킷을 외벽에 구비하는 견형 원통 교반조에 EG 1800g을 채워 180 $^{\circ}$ C로 승온한 후, 6 내지 8 mm 정도의 각이진 회수한 분쇄 PET 600g과 탄산나트륨 360g을 투입하여 30분간 교반했다.

이에 따라 생성된 반응 분해 슬러리를 고액 분리하여 고휘 테레프탈산염을 얻고 이 고휘 테레프탈산염은 물로 용해시켰다. 이 경우의 잔류 미반응 PET는 22 g이고 반응율은 96.3%였다.

이상으로부터, 반응 분해에 앞서서 열에 의해 열화하면, 테레프탈산의 회수율이 높아질 뿐만 아니라 처리 시간이 줄어드는 것을 알았다.

『제5 발명의 제1 실시 형태』

도 15 및 도 16는 제5 발명의 제1 실시 형태를 도시한다. 이 형태에서는 회수 PET 분쇄품에서 테레프탈산염 수용액을 생성하기까지의 공정을 분해 분리 용해 장치(120)만으로 행하는 것이다.

분해 분리 용해 장치(120)는 감압실(121)과, 감압실(121)의 하면부(121A)와 연통하고 있고 수평 방향을 축으로 하는 횡형의 반응 분해실(122)을 구비한다. 감압실(121)에는 회수 PET 분쇄품 및 알칼리를 감압실(121) 내에 공급하기 위한 공급구(124)와, 용매(EG) 및 고휘 테레프탈산염을 용해하기 위한 물을 감압실(121) 내에 공급하기 위한 공급구(123)와, 분해 분리 용해 장치(120) 내부를 진공화하기 위한 진공화 펌프 등의 진공화 수단(도시하지 않음)으로 이어지는 흡인구(125)가 구비된다. 또한, 반응 분해실(122)의 주연부(122A) 외측면에는 가열 수단, 본 실시 형태에서는 열 매체가 통하는 재킷(126B)이 구비되고, 반응 분해실(122) 내에는 반응 분해실(122)의 축 방향을 축으로 하여 반응 분해실(122)의 주연부(122A) 내측면에까지 연장되는 교반 날개(127)가 구비된다. 또한, 감압실(121)의 주연부 외측면에서도 가열 수단, 본 실시 형태에서는 열 매체가 통하는 재킷(126A)을 구비하고 있다.

분해 분리 용해 장치(120)에서는, 우선 공급구(123)를 통해서 감압실(121) 내에 EG(용매)가 공급된다. 공급된 EG는 감압실(121)의 하면부(121A)를 통하여 반응 분해실(122)에 저장되며, 이렇게 저장된 EG를 재킷(126B)에 의해 120 내지 190 $^{\circ}$ C, 본 실시 형태에서는 180 $^{\circ}$ C로 가열한다. EG를 가열했으면, 공급구(124)를 통해서 회수 PET 분쇄품 및 알칼리를 공급하여 교반 날개(127)에 의해서 교반한다. 이 교반에 의해 회수 PET 분쇄품이 테레프탈산염과 EG로 반응 분해한다(반응 분해 공정).

전술한 바와 같이, 이 때에 첨가하는 알칼리로서 탄산나트륨 등의 탄산염을 사용하면 반응 분해 개시와 동시에 탄산가스가 발생하기 때문에, 불활성 가스(예컨대, 질소가스)의 공급이 불필요하게 된다.

반응 분해가 종료되면, 가열 상태를 유지하고, 또한 교반 수단, 본 실시 형태에서는 교반 날개(127)에 의한 교반을 계속한 채로 진공화 수단(도시하지 않음)에 의해서 흡인구(125)로부터 흡인을 행하여, 분해 분리 용해 장치(120) 내[감압실(121) 및 반응 분해실(122) 내]를 진공 상태로 한다. 이에 따라, EG는 증발하고 흡인구(125)를 통하여 시스템 밖으로 배출되기 때문에, 고휘 테레프탈산염이 반응 분해실(122)내에 남게 된다(고액 분리 공정). 이 때, EG의 증발은 잔류하는 고휘 테레프탈산염의 EG 함유량이 20 내지 30 질량%가 되도록 행하는 것이 바람직하다.

고액 분리 공정에서는 고휘 테레프탈산염이 반응실(122)의 주연부(122A) 내측면에 부착될 우려가 있다. 그러나, 본 실시 형태에 있어서는 교반 날개(127)가 반응 분해실(122)의 주연부(122A) 내측면에까지 연장되도록 되어 있고, 특히 교반 날개(127)의 선단부에는 긁어냄부(127A)를 설치하고 있기 때문에 이러한 우려가 없다.

EG의 증발 제거가 종료되었다면 공급구(123)를 통해서 분해 분리 용해 장치(120) 내에 고휘 테레프탈산염의 3 내지 5질량배의 물을 공급하고, 교반 날개(127)로 교반하여 고휘 테레프탈산염을 용해한다(용해 공정). 이때, 반응 분해실(122) 내를 90 $^{\circ}$ C 정도로 가열하면 용해가 용이하게 된다.

용해에 의해 생성된 테레프탈산염 수용액은, 밸브(128)를 통해서 분해 분리 용해 장치(120)로부터 추출하고, 다음 공정으로 이송한다. 이후의 처리는 도 1에 도시하는 형태와 마찬가지로의 처리를 행할 수 있다.

『제5 발명의 제2 실시 형태』

도 17은 제2 실시 형태를 모식적으로 도시했다. 이 형태에 있어서는 제1 발명의 형태에 있어서의 테레프탈산염과 EG의 고액 분리를 고액 분리기나 원심 분리기 등의 기계를 사용하지 않고 용매 제거 장치(130)에서 행하는 것이다.

용매 제거 장치(130)는 증발 용기(131)에 반응 분해 공정(장치)으로부터의 열 분해 슬러리를 공급하기 위한 공급구(132)와, 제거한 용매(본 실시 형태에 있어서는 EG) 및 회수 PET 분쇄품의 모노머가 포함된 EG를 시스템 밖으로 배출하기 위한 용매 배출구(133)를 구비하고 있다. 또한, 본체(131) 내에는 공급구(132)로부터 유하 수단(도시 생략)에 의해 유하한 열 분해 슬러리가 접촉하는 위치에는, 축부의 열 매체(134A)에 의해 가열면(134B)이 용매의 끓는점 이상, 특히 용매로서 EG를 사용하는 본 실시 형태에 있어서는 200℃ 이상이 되는 통 형상의 회전 롤(134)이 마련되어 있다.

용매 제거 장치(130)에 있어서는, 우선 유하 수단에 의해, 공급구(132)를 통해서, 증발 용기(131) 내에 열 분해 슬러리를 유하한다. 유하한 열 분해 슬러리는 증발 용기(131) 내의 회전 롤(134)과 접촉한다. 이 회전 롤(134)은 축부를 중심으로 회전하고 있고, 가열면(134B)이 용매의 끓는점 이상의 온도가 되어 있기 때문에, 회전 롤(134)과 접촉한 용매는 순간적으로 증발하는 것이 된다. 가열면은 롤형이 아니라 평판형으로 할 수 있지만, 롤형으로 하여 회전시키는 쪽이 가열면의 온도를 일정하게 유지할 수 있기 때문에 바람직하다. 증발한 EG는 회수하여 반응 분해 공정(장치)에 반송할 수 있다. 또한, 회전 롤(134)의 회전 속도 및 가열면(134B)의 온도를 조정하면 EG의 증발량을 조절할 수 있다.

열 분해 슬러리는 EG가 증발하면 고형 테레프탈산염을 주성분으로 하는 고체가 되어 증발 용기(131)의 본체 아래쪽으로 낙하한다. 증발 용기(131)의 아래쪽으로 낙하한 고형분은 배출구(135)를 통해서 시스템 밖으로 배출하고 용해 공정으로 이송한다. 이후는 마찬가지로이다.

또한, 이와 같이 고형 테레프탈산염으로서 용해 공정으로 보내는 일없이, 증발 용기(131)의 본체 내에 물을 공급하고, 이 본체 내에서 용해하여 테레프탈산염 수용액으로 만들 수도 있다.

(실시예 5)

150 mmφ×200 mmH의 가열 재킷을 외벽에 구비하는 견형 원통 교반조에 EG 1800g을 채워 180℃로 승온한 후, 6 내지 8 mm정도의 각이진 회수한 분쇄 PET 600g과 탄산나트륨 360 g을 투입하여 30분간 교반했다.

계속해서, 진공 펌프로 견형 원통 교반조 내를 100 mmHg로 만들고, 30분간 교반하면서 EG를 증발시켜 고형물을 얻었다. 이 고형물의 EG 함유량은 20 질량% 였다.

또한, 견형 원통 교반조 내에 고형물의 5질량배의 물을 공급하여 테레프탈산염 수용액을 얻었다. 이 테레프탈산염 수용액은 함유하는 미반응 PET나 PP, PE 등의 불용해 불순물을 제거하기 위해서 경사 스크린을 통과하였다. 이 때의, 미반응 PET는 18g이고 반응율은 97% 였다.

『제6 발명 제1 실시 형태』

다음에, 제6 발명에 관한 제1 실시 형태에 관해서 설명한다. 제6 발명은 상기의 중화·석출 공정에 있어서 산의 첨가를 복수단으로 행하는 것이지만, 본 실시 형태에서는 2단으로 행하고, 제2차 중화단에 있어서의 수용액의 pH가 2 내지 4가 되게 하면서, 제2차 중화단에서의 수용액을 테레프탈산을 분급하는 기능을 갖는 분급조로 이송하고, 이 분급조에서 입자 지름이 소정치 이하인 테레프탈산 결정을 선별하며, 선별한 테레프탈산 결정을 1차 중화단에 있어서의 수용액에 복귀시켜 용해시킨다.

구체적으로, 도 18에 도시하는 형태에 있어서, 포트(142) 및 중화조(143)는 제1단계의 중화 반응을 행하기 위한 것이고(제1차 중화단), 포트(144) 및 중화조(145)는 제2단계의 중화 반응을 행하기 위한 것이며(제2차 중화단), 분급조(146)는 입자 지름이 소정치 이하인 테레프탈산 결정을 선별하기 위한 것이다.

우선, 고액 분리·용해·불순물 제거 공정에서의 테레프탈산염 수용액은 불순물 제거기, 본 실시 형태에 있어서는 견형 원통 흡착용 활성탄 충전탑(104)을 거친 후(여기까지의 처리는 기본 형태에 있어서 설명한 것과 마찬가지로임), 일단 테레프탈산염 수용액 저류조(140)에 모인다. 그리고, 이 저류조(140)에 모인 테레프탈산염 수용액은 펌프(150)에 의해 수송관(155)을 통과하고, 수송관(155)에 부설되어 있는 열 교환기(141)에 의해 95℃로 가열하여 포트(142)로 이송된다. 이 포트

(142)는 중화조(143)의 상단에 부설된 것으로, 중화조 내에는 교반기(142A)를 설치해 놓는다. 포트(142)로는 도 1에 도시된 상태에서 중화조로서 설명되어 있는 도 4에 도시된 구성의 것을 사용할 수도 있다. 포트(142)에서는 저류조(140)의 테레프탈산염 수용액에 황산 등의 산을 첨가하고, 또한 후술하는 분급조(146)의 테레프탈산 미세 결정 수용액을 혼입하여 교반기(142A)에 의해 교반한다. 산을 첨가하여 교반한 테레프탈산염 수용액은 또한 중화조(143)에 이송되고, 교반기(143A)에 의해 계속 교반된다(이상, 제1차 중화단).

상기 제1차 중화단에서의 산의 첨가는 중화조(143)의 수용액에서 테레프탈산이 석출되지 않도록 행할 필요가 있고, 예컨대 중화조(143)의 수용액이 pH가 6이 되도록 첨가된다. 이 단에서 산은 열 분해 공정에서 첨가된 알칼리를 중화하여 알칼리염으로 만든다.

중화조(143)에서의 중화가 종료된 테레프탈산염 수용액은, 중화조(143)의 상측 측부(143B)에서 수송관(156)을 통해서 포트(142)와 마찬가지로의 구성을 갖는 포트(144)에 이송된다.

포트(144)에서는, 중화조(143)의 테레프탈산염 수용액에 황산 등의 산을 첨가하여 교반기(144A)에 의해 교반한다. 또한, 산을 첨가하여 교반한 테레프탈산염 수용액은 중화조(143)와 마찬가지로의 구성을 갖는 중화조(145)에 이송되고 교반기(145A)에 의해 계속 교반된다(이상, 제2차 중화단).

상기 제2차 중화단에서의 산의 첨가는 중화조(145)의 수용액에서 테레프탈산 결정이 석출되도록 행할 필요가 있고, 예컨대 중화조(145)에 있어서의 수용액이 pH가 2 내지 4가 되도록 첨가한다.

중화조(145)에서의 중화에 의해 테레프탈산 결정을 함유하는 데에 이른 수용액은 중화조(145)의 상측 측부(145B)에서 수송관(157)을 통해서 분급조(146)에 이송된다.

상기 분급조(146)에서는, 수면에서 일정한 범위에 있는 상층액을, 즉 입자 지름이 소정치 이하인 테레프탈산 결정(테레프탈산 미세 결정)을 함유하는 수용액을 분급조(146)의 상측 측부(146B)에서 펌프(151)에 의해 수송관(159)을 통해서 포트(142)에 다시 보낸다. 이에 따라, 분급조(146) 내의 테레프탈산의 입자 지름은 평균화되어 그 값(평균 입자 지름)도 커진다.

상층액의 반송이 종료된다면, 분급조(146) 내의 테레프탈산 수용액은 조 바닥부에서 펌프(152)에 의해 수송관(158)을 통해서 고액 분리·세정 공정으로 이송된다. 이후의 처리는 기본 형태에 있어서와 마찬가지로이다.

#### 『제6 발명의 제2 실시 형태』

도 19는 제6 발명의 제2 실시 형태를 도시한다. 이 제2 실시 형태도 기본적인 구성은 제1 실시 형태와 마찬가지로이지만, 중화조(145)에 의한 중화 후의 처리가 다르다. 중화조(145)에서의 중화에 의해 테레프탈산 결정을 함유하는 것에 이른 수용액 중, 상층 부분의 수용액(테레프탈산 미세 결정을 함유하는 수용액)은 중화조(145)의 상측 측부(145B)에서 수송관(160)을 통해서 포트(142)에 다시 보내진다. 한편, 수용액 중, 하층 부분의 수용액(입자 지름이 비교적 큰 테레프탈산 결정을 함유하는 수용액)은 중화조(145)의 바닥부에서 추출되고, 그 일부는 수송관(158)을 통해서 펌프(152)에 의해 고액 분리·세정 공정으로 이송되며, 나머지의 부분은 필요에 따라서는 테레프탈산 결정과 물 등으로 고액 분리되고, 테레프탈산 결정은 수송관(161)을 통해서 포트(142)에 복귀하여 재용해된다. 이에 따라, 테레프탈산 결정의 순도가 오름과 동시에 테레프탈산 결정의 입자 지름이 한층 더 커진다.

#### (실시예 6)

회수 PET 분쇄품을 열 분해하여 얻은 테레프탈산염을 물로 용해하여 테레프탈산 수용액으로 만들고, 계속해서 필터에 의해 불용해성 불순물을, 활성탄에 의해 용해성 불순물을 제거했다.

상기 불순물을 제거한 수용액은 10 질량%의 테레프탈산염, 10 질량%의 EG 및 20 질량%의 알칼리를 함유하고 있었다. 이 수용액을 95℃까지 가열하고, 60 kg/Hr에서 200 mmφ×300 mmH의 1차 반응조(유리제 비이커, 교반기 부착)에 연속 공급했다. 이 1차 반응조에는 후술하는 분급조에서의 테레프탈산 수용액도 60 kg/Hr로 연속적으로 공급했다. 또한, 이 1차 반응조에는 4N-황산을 수용액의 pH가 6이 되도록 첨가했다. 1차 반응조에 있어서는 테레프탈산이 석출되지 않았다(1차 중화단).

이상의 1차 반응조로부터 테레프탈산염 수용액을 연속적으로 뽑아내어 200 mm $\phi$ ×300 mmH의 2차 반응조(유리제 비이커, 교반기 부착)에 연속 공급했다. 이 2차 반응조에 있어서는 4N-황산을 수용액의 pH가 3이 되도록 첨가하여 테레프탈산을 석출시켰다(2차 중화단).

2차 반응조의 테레프탈산 수용액은, 계속해서 분급조에 이송 분급되고, 이 분급조의 상청액을 1차 중화조의 수용액로 복귀시켰다.

분급조에 남은 테레프탈산 수용액은 여과·세정·건조의 각 공정을 거쳐서 건조 테레프탈산이 된다. 이 테레프탈산의 평균 입자 지름은 30  $\mu$ m, 순도 99.9%였다.

### 발명의 효과

본 발명은 폐 PET에서 그 원료인 테레프탈산을 회수하는 방법 및 장치에 관한 것으로, 본 발명의 회수 방법 및 장치를 사용하면 보다 더 실용적이며 공업적인 프로세스를 구성할 수 있고, 이를 통해 테레프탈산 회수율도 또한 높아진다.

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1.

- (1) 회수 PET 분쇄품을 에틸렌글리콜 중에 폴리에틸렌테레프탈레이트와 등물 또는 그 이상의 알칼리가 존재하는 조건하에서, 테레프탈산염과 에틸렌글리콜로 연속적으로 반응 분해하는 반응 분해 공정과,
- (2) 상기 테레프탈산염과 에틸렌글리콜의 반응 분해 슬러리로부터 에틸렌글리콜을 분리하고, 고품 테레프탈산염을 물로 용해하여 불용해 불순물을 제거하는 고액(固液) 분리·용해·불순물 제거 공정과,
- (3) 상기 테레프탈산염의 수용액을 산으로 중화하여 테레프탈산을 석출시키는 중화·석출 공정과,
- (4) 테레프탈산 결정의 석출 슬러리로부터 테레프탈산 결정을 고액 분리함과 동시에 테레프탈산 결정을 세정하는 고액 분리·세정 공정과,
- (5) 세정된 테레프탈산을 건조하여 분쇄하는 건조·분쇄 공정

을 포함하는 것을 특징으로 하는 회수 PET 분쇄품에서 테레프탈산을 회수하는 방법.

#### 청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 알칼리로는 탄산나트륨을 주성분으로 하는 것을 사용하고, 산으로는 황산을 사용하는 것을 특징으로 하는 회수 PET 분쇄품에서 테레프탈산을 회수하는 방법.

#### 청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 (4) 공정의 분리액에서 물을 증발시킴과 동시에 알칼리염을 석출시켜 분리하는 농축·정석(晶析)·망초(芒硝) 분리 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 회수 PET 분쇄품에서 테레프탈산을 회수하는 방법.

#### 청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 (2) 공정에서 수평 벨트형 진공 여과 용해기를 사용함으로써 에틸렌글리콜의 분리, 고형 테레프탈산 염의 용해 및 불용해 불순물 제거를 연속적으로 행하는 것을 특징으로 하는 회수 PET 분쇄품에서 테레프탈산을 회수하는 방법.

### 청구항 5.

제1항에 있어서,

(6) 상기 (2) 공정에서 고액 분리한 에틸렌글리콜을 반응 분해 공정에 반송하는 공정과,

(7) 상기 (4) 공정에서의 염, 물 및 에틸렌글리콜을 포함하는 고액 분리액으로부터 물을 증발시킴과 동시에 염을 석출시켜 분리하고, 나머지 에틸렌글리콜을 반응 분해 공정에 반송하는 공정

을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 회수 PET 분쇄품에서 테레프탈산을 회수하는 방법.

### 청구항 6.

제1항에 있어서, 상기 (2) 공정과 (3) 공정 사이에,

(8) 상기 (2) 공정에서의 수용액 중의 용해성 불순물을 흡착제를 장전한 흡착탑에서 연속적으로 제거하는 공정

을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 회수 PET 분쇄품에서 테레프탈산을 회수하는 방법.

### 청구항 7.

제5항 또는 제6항에 있어서, 상기 (2) 공정의 용해 공정에서 사용하는 물로서, 제6항의 흡착탑의 세정수 및 상기 (7) 공정에서의 증발 수분을 냉각하여 얻은 응축수 중 적어도 하나를 사용하는 것을 특징으로 하는 회수 PET 분쇄품에서 테레프탈산을 회수하는 방법.

### 청구항 8.

제1항에 있어서, 상기 (1) 공정에서 상기 (2) 공정으로 이행시킬 때에 상기 반응 분해 슬러리를 교축 수단에 통과시켜, 에틸렌글리콜이 고액 분리·용해·불순물 제거 공정으로 이행하는 것을 억제하는 것을 특징으로 하는 회수 PET 분쇄품에서 테레프탈산을 회수하는 방법.

### 청구항 9.

제8항에 있어서, 상기 교축 수단은 끝이 가는 통체와 그 통체 내에 배치되는 스크류 컨베이어를 구성 요소로 하는 것을 특징으로 하는 회수 PET 분쇄품에서 테레프탈산을 회수하는 방법.

### 청구항 10.

제1항에 있어서, 상기 (1)의 공정에 있어서, 본체부와 그 선단부에 끝이 가는 부분을 구비하는 통체 내에 상기 끝이 가는 부분에 대응하는 부분의 끝이 가늘게 된 스크류 컨베이어가 배치된 횡형 반응 분해 장치를 이용하고, 이 반응 분해 장치 내

에 회수 PET 분쇄품, 에틸렌글리콜 및 알칼리를 공급하여 주로 상기 본체부 내에서 테레프탈산염과 에틸렌글리콜로 반응 분해시켜 반응 분해 슬러리를 상기 끝이 가는 부분으로부터 교축하는 것을 특징으로 하는 회수 PET 분쇄품에서 테레프탈산을 회수하는 방법.

### 청구항 11.

제1항에 있어서, (3) 공정에서의 중화 시에, 중화조 내에 상기 테레프탈산염의 수용액을 공급함과 동시에 그 수용액 중에 산을 분사하여 그 분사 위치를 시간이 경과함에 따라 둘레 방향으로 변경하는 것을 특징으로 하는 회수 PET 분쇄품에서 테레프탈산을 회수하는 방법.

### 청구항 12.

제1항 또는 제11항에 있어서, (3) 공정에서의 중화 시에, 중화조 내에서 중화를 피할 때에 초음파 진동을 부여하는 것을 특징으로 하는 회수 PET 분쇄품에서 테레프탈산을 회수하는 방법.

### 청구항 13.

제1항에 있어서, 상기 (5) 공정의 건조 시에, 재킷 및 교반 날개 수단 중 적어도 하나에 열 매체를 유통시켜 간접 가열하는 동시에 용기 내를 감압 상태로 유지하면서 건조시키는 것을 특징으로 하는 회수 PET 분쇄품에서 테레프탈산을 회수하는 방법.

### 청구항 14.

제1항에 있어서, 상기 (4) 공정에서, 테레프탈산 결정의 석출 슬러리로부터 테레프탈산 결정을 고액 분리함과 동시에 테레프탈산 결정을 세정하는 것에 있어서, 테레프탈산 결정의 석출 슬러리를 주행하는 여과포 상에 공급하고, 여과포의 주행 방향을 복수 개의 여과·세정 존으로 구분하며, 각 여과·세정 존의 여과포 상에서 세정액을 살포하여 각 여과·세정 존의 아래쪽에서 여과액을 진공 흡인하고, 상기 여과·세정 존의 여과액은 상류측의 여과·세정 존의 세정액으로서 사용하여 향류 세정 여과를 행하는 것을 특징으로 하는 회수 PET 분쇄품에서 테레프탈산을 회수하는 방법.

### 청구항 15.

(1) 회수 PET 분쇄품을 에틸렌글리콜 중에 폴리에틸렌테레프탈레이트와 등물 또는 그 이상의 알칼리가 존재하는 조건하에서, 테레프탈산염과 에틸렌글리콜로 반응 분해하는 반응 분해 공정과,

(2) 이 테레프탈산염과 에틸렌글리콜의 반응 분해 슬러리로부터 에틸렌글리콜을 분리하는 고액 분리 공정과,

(3) 이 에틸렌글리콜이 분리된 테레프탈산염을 물에 용해하는 용해 공정과,

(4) 이 수용액을 산으로 중화하여 테레프탈산을 석출시키는 중화·석출 공정과,

(5) 테레프탈산 결정의 석출 슬러리로부터 테레프탈산 결정을 고액 분리함과 동시에 테레프탈산 결정을 세정하는 고액 분리·세정 공정과,

(6) 세정된 테레프탈산을 건조하여 분쇄하는 건조·분쇄 공정

을 포함하는 것을 특징으로 하는 회수 PET 분쇄품에서 테레프탈산을 회수하는 방법.

**청구항 16.**

제15항에 있어서, 상기 (1) 공정에 있어서 수직형의 교반조에서 반응 분해를 행하고, (1) 공정에서 상기 (2) 공정으로 이행시킬 때에 상기 반응 분해 슬러리를 끝이 가는 통체와 그 통체 내에 배치되는 스크류 컨베이어를 구성 요소로 하는 횡형의 교축 수단에 통과시켜 에틸렌글리콜의 (2) 공정으로의 이행을 억제하면서, 또한 상기 통체의 대직경측에서 에틸렌글리콜을 상기 교반조에 반송하는 것을 특징으로 하는 회수 PET 분쇄품에서 테레프탈산을 회수하는 방법.

**청구항 17.**

회수 PET 분쇄품을 용매 중에 폴리에틸렌테레프탈레이트와 등물 또는 그 이상의 알칼리가 존재하는 조건하에서, 테레프탈산염과 에틸렌글리콜로 반응 분해하는 반응 분해 공정을 포함하고, 생성된 테레프탈산염으로부터 테레프탈산을 회수하는 방법으로서,

상기 반응 분해 공정을 2단 이상의 다단으로 하는 것을 특징으로 하는 회수 PET 분쇄품에서 테레프탈산을 회수하는 방법.

**청구항 18.**

제17항에 있어서, 상기 반응 분해 공정이 100℃ 이상 그리고 상기 분쇄품이 실질적으로 반응 분해를 시작하지 않는 온도 이하의 온도로 5분 이상 예비 가열하는 예비 가열 단계와, 상기 분쇄품이 실질적으로 반응 분해를 시작하는 온도 이상 그리고 용매의 끓는점 이하의 온도로 반응 분해 가열하는 반응 분해 가열 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 회수 PET 분쇄품에서 테레프탈산을 회수하는 방법.

**청구항 19.**

제18항에 있어서, 상기 용매로서 에틸렌글리콜을 사용함과 동시에 상기 예비 가열을 100 내지 140℃, 상기 반응 분해 가열을 130 내지 180℃에서 행하는 것을 특징으로 하는 회수 PET 분쇄품에서 테레프탈산을 회수하는 방법.

**청구항 20.**

제18항 또는 제19항에 있어서, 예비 가열하는 단계 이전에 용매보다도 비중이 작은 이물질을 제거하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 회수 PET 분쇄품에서 테레프탈산을 회수하는 방법.

**청구항 21.**

제17항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 반응 분해 공정의 최종단의 반응 분해 장치로서, 본체부와 그 본체부의 선단에 위치하는 끝이 가는 부분을 구비하는 통체 내에 상기 끝이 가는 부분에 대응하는 부분의 끝이 가는 스크류 컨베이어를 구비한 횡형 반응 분해 장치를 이용하며, 이 횡형 반응 분해 장치 내에 회수 PET 분쇄품과 용매와 알칼리를 공급하고 분해 가열하면서 주로 상기 본체부 내에서 상기 분쇄품을 테레프탈산염과 에틸렌글리콜로 반응 분해하여 이 반응 분해 슬러리를 상기 끝이 가는 부분으로부터 교축하는 것을 특징으로 하는 회수 PET 분쇄품에서 테레프탈산을 회수하는 방법.

**청구항 22.**

제18항에 있어서, 알칼리로서 탄산나트륨을 사용함과 동시에 예비 가열 및 분해 가열 시의 회수 PET 분쇄품과 에틸렌글리콜의 질량비를 1:0.8 ~ 1.2 및 1:2.0 ~ 2.5로 하는 것을 특징으로 하는 회수 PET 분쇄품에서 테레프탈산을 회수하는 방법.

**청구항 23.**

회수 PET 분쇄품을 용매 중에 폴리에틸렌테레프탈레이트와 등몰 또는 그 이상의 알칼리가 존재하는 조건하에서, 테레프탈산염과 용매로 가열 반응 분해하여 생성된 테레프탈산염에서 테레프탈산을 회수하는 방법으로서,

상기 가열 반응 분해에 앞서서 상기 분쇄품을 열에 의해 열화(劣化)시키는 것을 특징으로 하는 회수 PET 분쇄품에서 테레프탈산을 회수하는 방법.

**청구항 24.**

제23항에 있어서, 분쇄품의 열에 의한 열화를 290 내지 330℃에서 5분 이상 행하는 것을 특징으로 하는 회수 PET 분쇄품에서 테레프탈산을 회수하는 방법.

**청구항 25.**

제23항 또는 제24항에 있어서, 열에 의한 열화를 스크류 압출기에 의해 행하는 것을 특징으로 하는 회수 PET 분쇄품에서 테레프탈산을 회수하는 방법.

**청구항 26.**

제23항 또는 제24항에 있어서, 열에 의해 열화한 분쇄품이 갖는 열을 가열 반응 분해에 이용하는 것을 특징으로 하는 회수 PET 분쇄품에서 테레프탈산을 회수하는 방법.

**청구항 27.**

용매 및 알칼리가 존재하는 조건하에서, 회수 PET 분쇄품을 테레프탈산염과 에틸렌글리콜로 열 분해하는 과정과, 열 분해 슬러리로부터 용매를 제거하는 과정을 포함하고, 상기 테레프탈산염으로부터 테레프탈산을 회수하는 데에 있어서,

상기 열 분해 슬러리를 대기압 또는 감압 상태에서 용매를 증발시켜 고품 테레프탈산염을 얻는 것을 특징으로 하는 회수 PET 분쇄품에서 테레프탈산을 회수하는 방법.

**청구항 28.**

용매 및 알칼리가 존재하는 조건하에서, 회수 PET 분쇄품을 테레프탈산염과 에틸렌글리콜로 열 분해하는 과정과, 열 분해 슬러리로부터 용매를 제거하는 과정을 포함하고, 용매가 제거된 고품 테레프탈산염을 물로 용해시켜 테레프탈산을 회수하는 데에 있어서,

상기 용매 제거는, 열 분해 슬러리를 대기압 또는 감압 상태에서 용매를 증발시켜 상기 고품 테레프탈산염이 함유하는 용매의 양을 20 내지 30 질량%가 되도록 행하는 것을 특징으로 하는 회수 PET 분쇄품에서 테레프탈산을 회수하는 방법.

**청구항 29.**



회형의 반응 분해실과, 그 내부에 투입되는 용매, 알칼리 및 회수 PET 분쇄품을 교반하는 교반 수단 및 가열 수단과, 상기 반응 분해실의 상부로 연통하는 감압실과, 그 감압실에 연결된 진공화 수단을 구비하며, 상기 반응 분해실 내의 용매는 상기 감압실을 통해서 제거되며 얻어진 고형 테레프탈산염은 테레프탈산의 회수 공정으로 이행되도록 구성되는 것을 특징으로 하는 회수 PET 분쇄품에서 테레프탈산을 회수하는 장치.

### 청구항 30.

제29항에 있어서, 알칼리로서 탄산염이 사용되며, 반응 분해실 내부는 발생하는 탄산가스로 밀봉되는 것을 특징으로 하는 회수 PET 분쇄품에서 테레프탈산을 회수하는 장치.

### 청구항 31.

용매 및 알칼리가 존재하는 조건하에서, 회수 PET 분쇄품을 테레프탈산염과 에틸렌글리콜로 열 분해하는 반응 분해 장치와, 상기 용매의 끓는점 이상의 온도로 유지된 가열면을 갖는 증발 용기와, 상기 열 분해 슬러리를 상기 가열면에 유하시키는 유하 수단을 구비하며, 상기 증발 용기 내에서 증발한 용매는 회수하여 상기 반응 분해 장치에 공급하는 구성인 것을 특징으로 하는 회수 PET 분쇄품에서 테레프탈산을 회수하는 장치.

### 청구항 32.

알칼리가 존재하는 조건하에서, 회수 PET 분쇄품을 테레프탈산염과 에틸렌글리콜로 열 분해하고, 열 분해 슬러리로부터 에틸렌글리콜을 제거하여 고형 테레프탈산염을 얻으며, 이 고형 테레프탈산염을 물로 용해하여 테레프탈산염 수용액으로 하고, 이 테레프탈산염 수용액에 산을 첨가하여 중화하여 테레프탈산을 석출시켜 테레프탈산을 회수하는 방법으로서,

상기 산의 첨가를 복수의 단으로 행하고, 또한 최종단에 있어서의 수용액의 pH가 2 내지 4가 되도록 행함과 동시에, 최종단으로부터의 테레프탈산 결정물 전방단에 반송하여 용해시키는 것을 특징으로 하는 회수 PET 분쇄품에서 테레프탈산을 회수하는 방법.

### 청구항 33.

제32항에 있어서, 전방단에서의 산 첨가는 테레프탈산이 석출되지 않도록 행하는 것을 특징으로 하는 회수 PET 분쇄품에서 테레프탈산을 회수하는 방법.

### 청구항 34.

알칼리가 존재하는 조건하에서, 회수 PET 분쇄품을 테레프탈산염과 에틸렌글리콜로 열 분해하고, 열 분해 슬러리로부터 에틸렌글리콜을 제거하여 고형 테레프탈산염을 얻으며, 이 고형 테레프탈산염을 물로 용해하여 테레프탈산염 수용액으로 하고, 이 테레프탈산염 수용액에 산을 첨가하고 중화하며 테레프탈산을 석출시켜 테레프탈산을 회수하는 방법으로서,

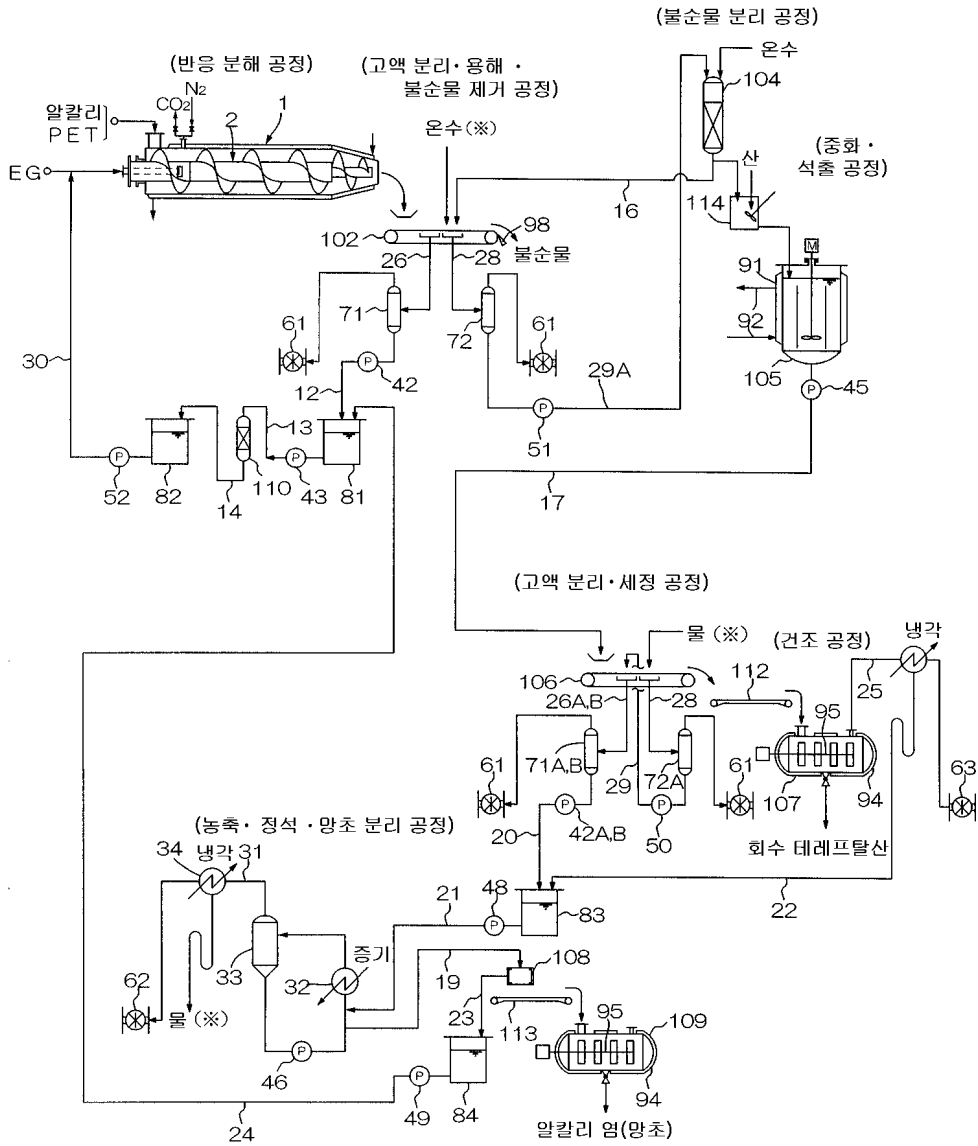
상기 산의 첨가를 복수단으로 행하고, 또한 최종단에 있어서의 수용액의 pH가 2 내지 4가 되도록 행함과 동시에, 최종단에 있어서의 수용액을 분급 기능을 갖는 분급 장치에 공급하고, 이 분급 장치로 분급한 미세 테레프탈산 결정분을 모액(母液)과 함께 전방단에 반송하는 것을 특징으로 하는 회수 PET 분쇄품에서 테레프탈산을 회수하는 방법.

### 청구항 35.

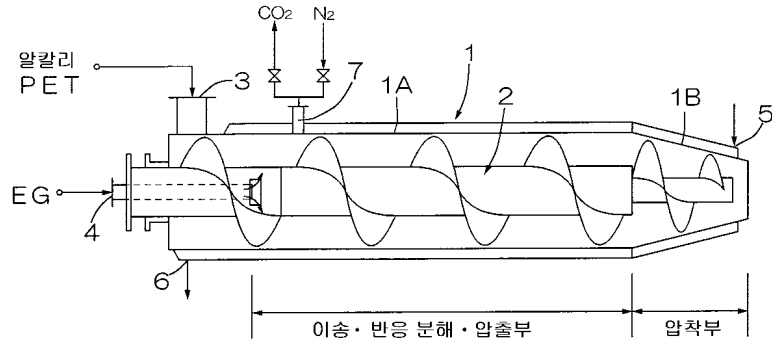
제32항 내지 제34항 중 어느 한 항에 있어서, 석출된 테레프탈산 결정을 함유하는 수용액을 고액 분리하여 테레프탈산 결정을 얻고, 이 테레프탈산 결정을 전방단에 반송하여 재용해시키는 것을 특징으로 하는 회수 PET 분쇄품에서 테레프탈산을 회수하는 방법.

도면

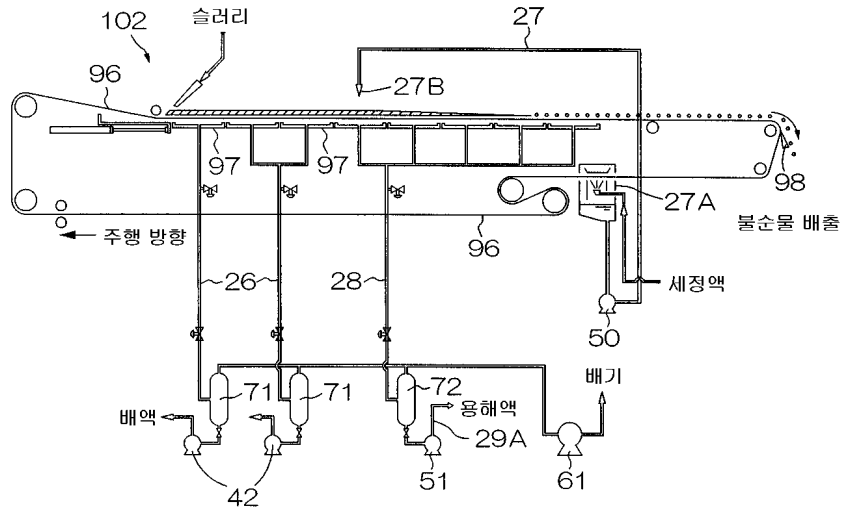
도면1



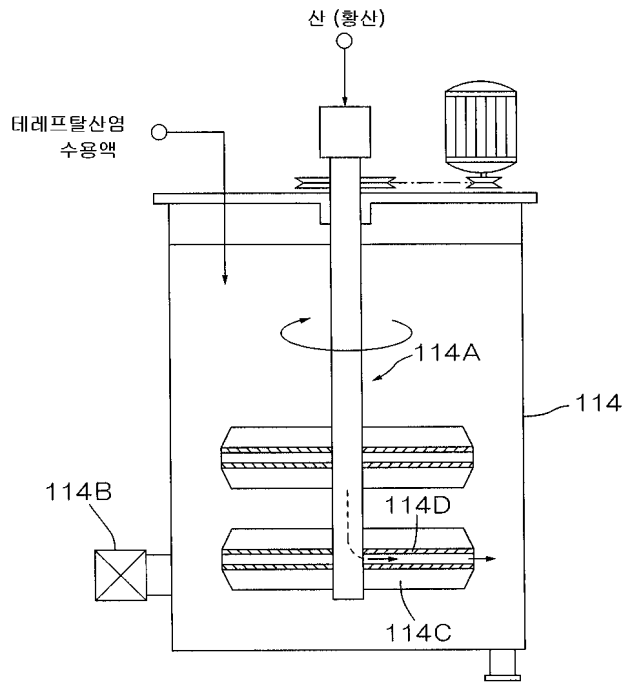
도면2



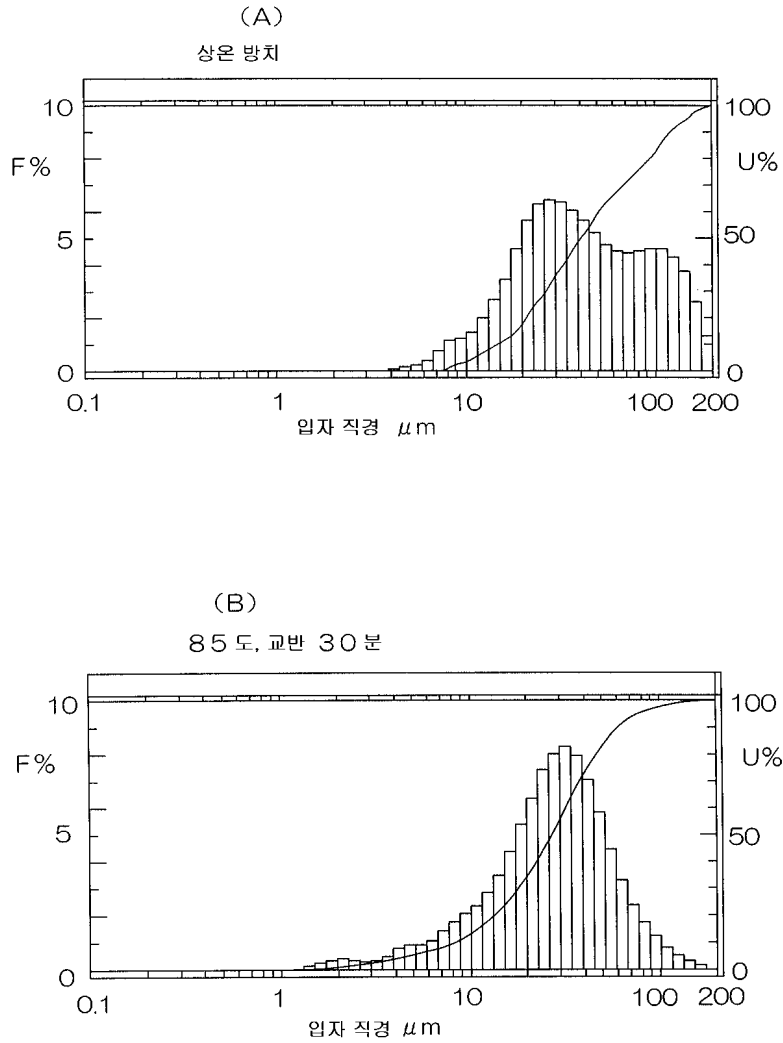
도면3



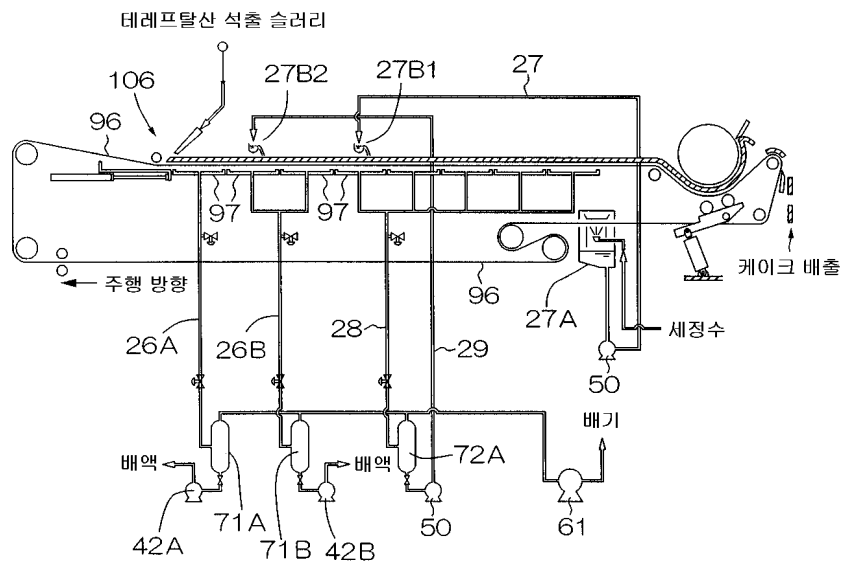
도면4



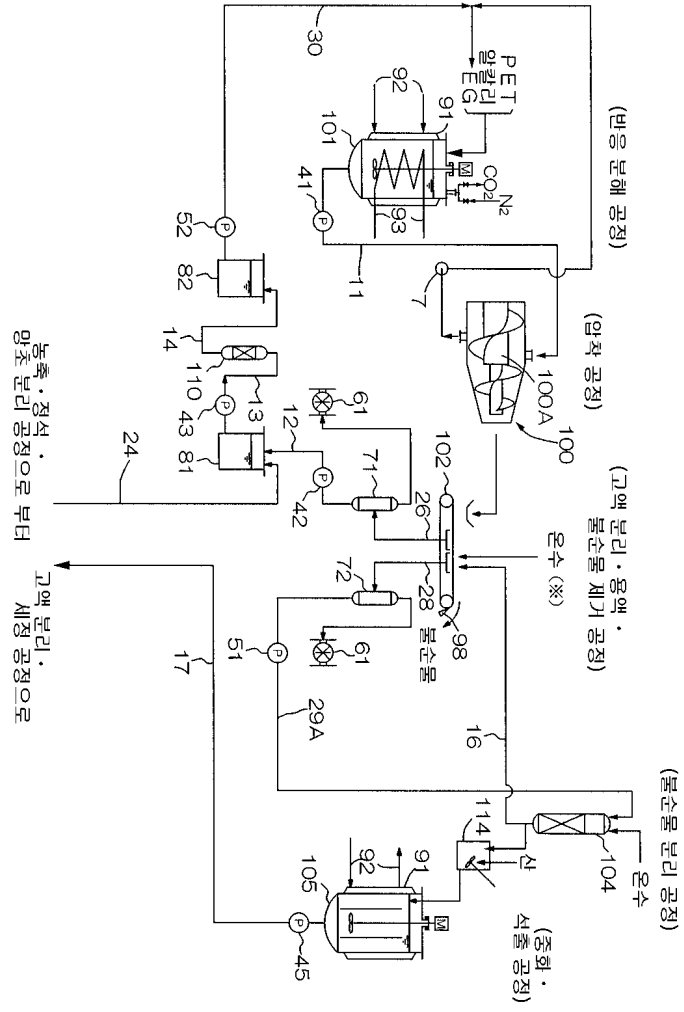
도면5



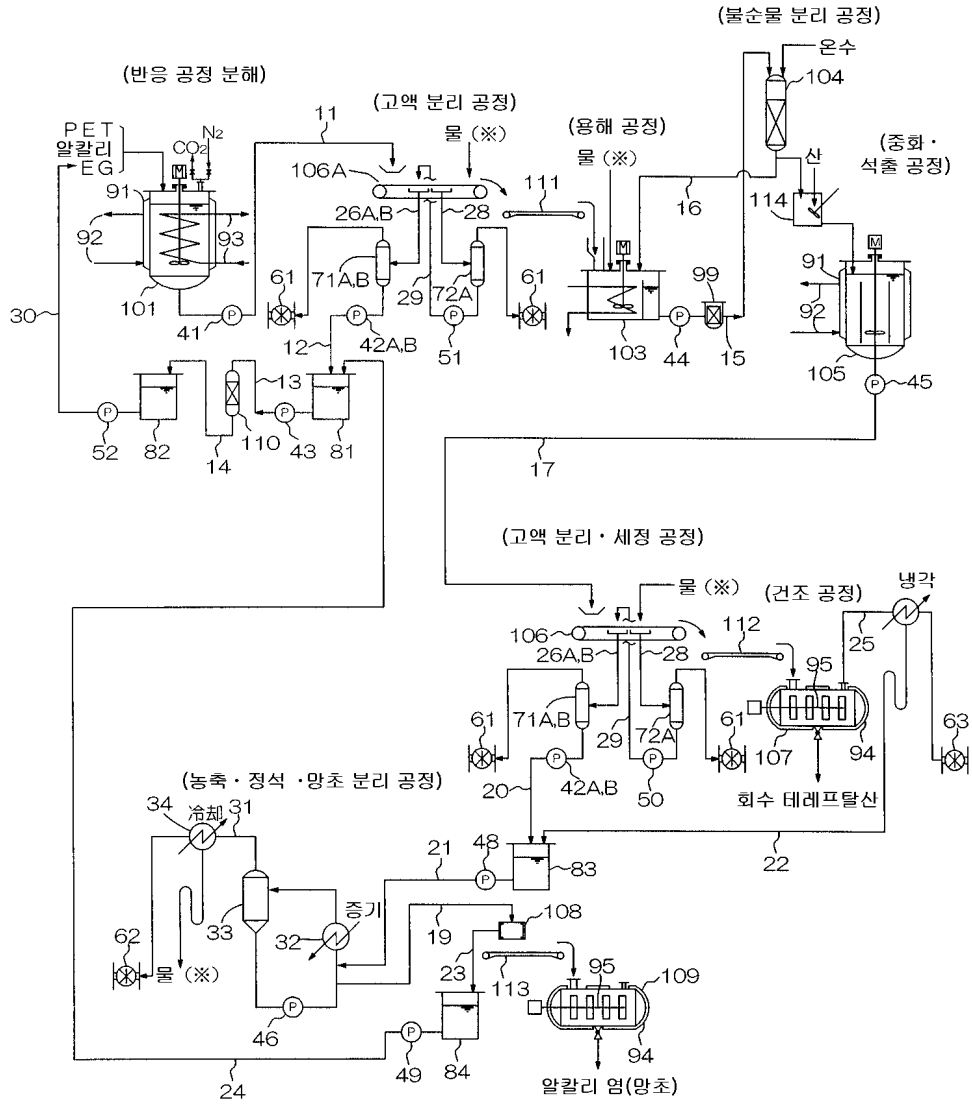
도면6



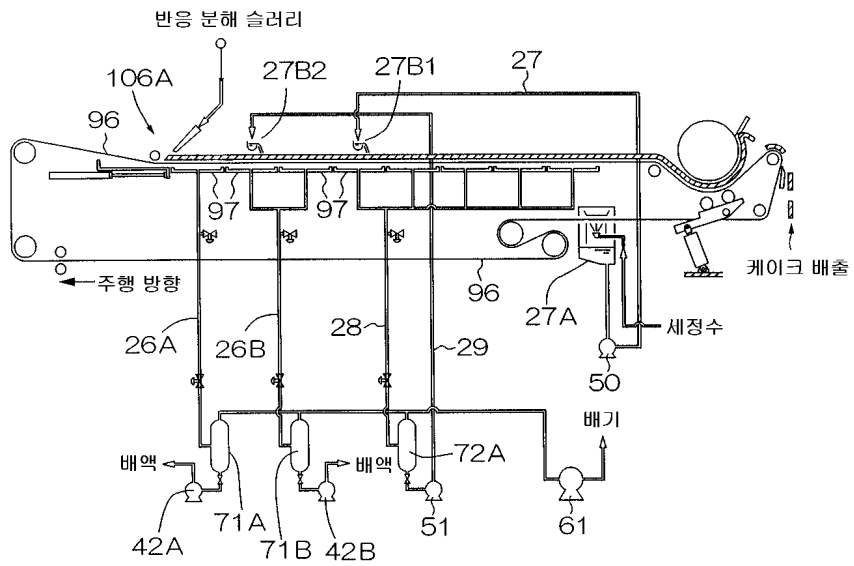
도면7



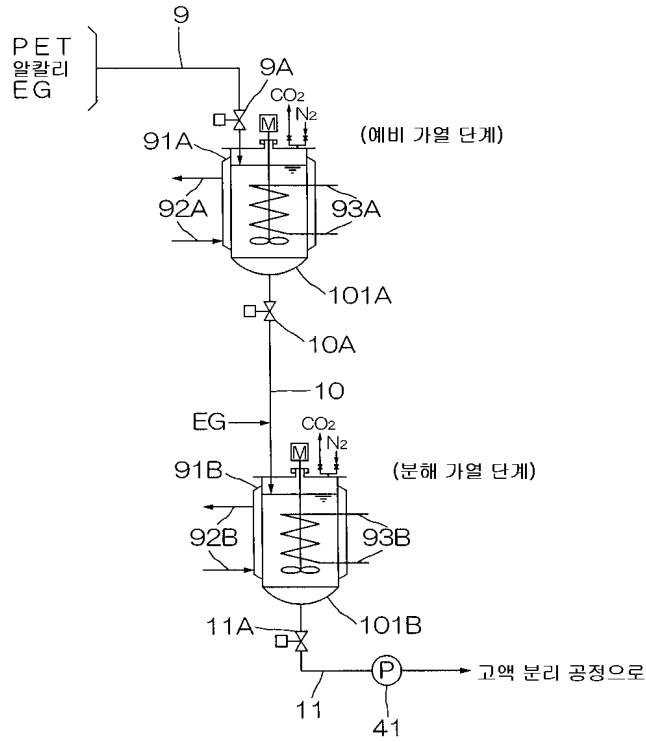
도면8



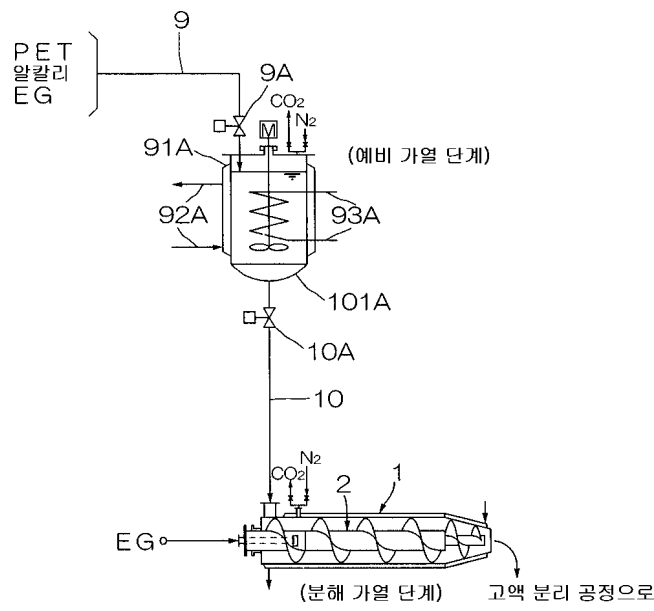
도면9



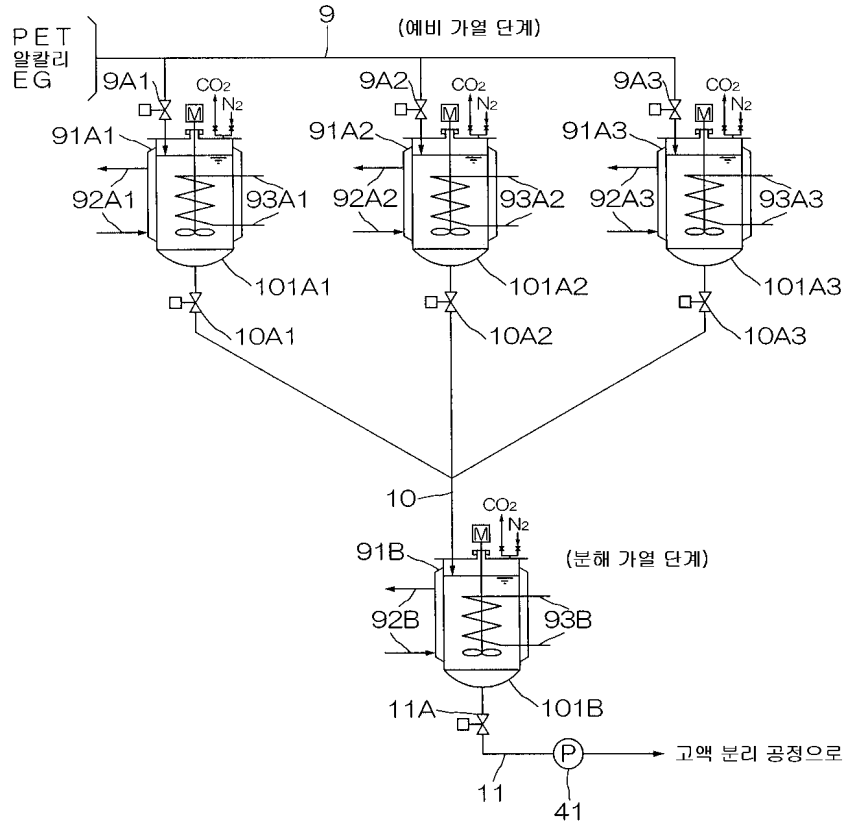
도면10



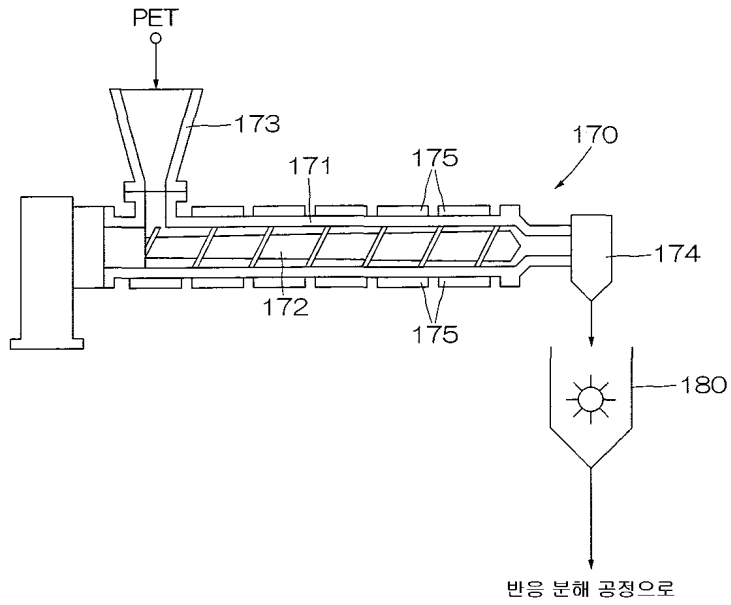
도면11



도면12

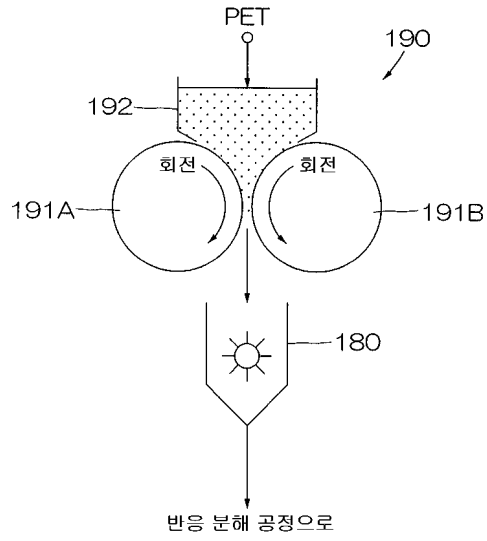


도면13

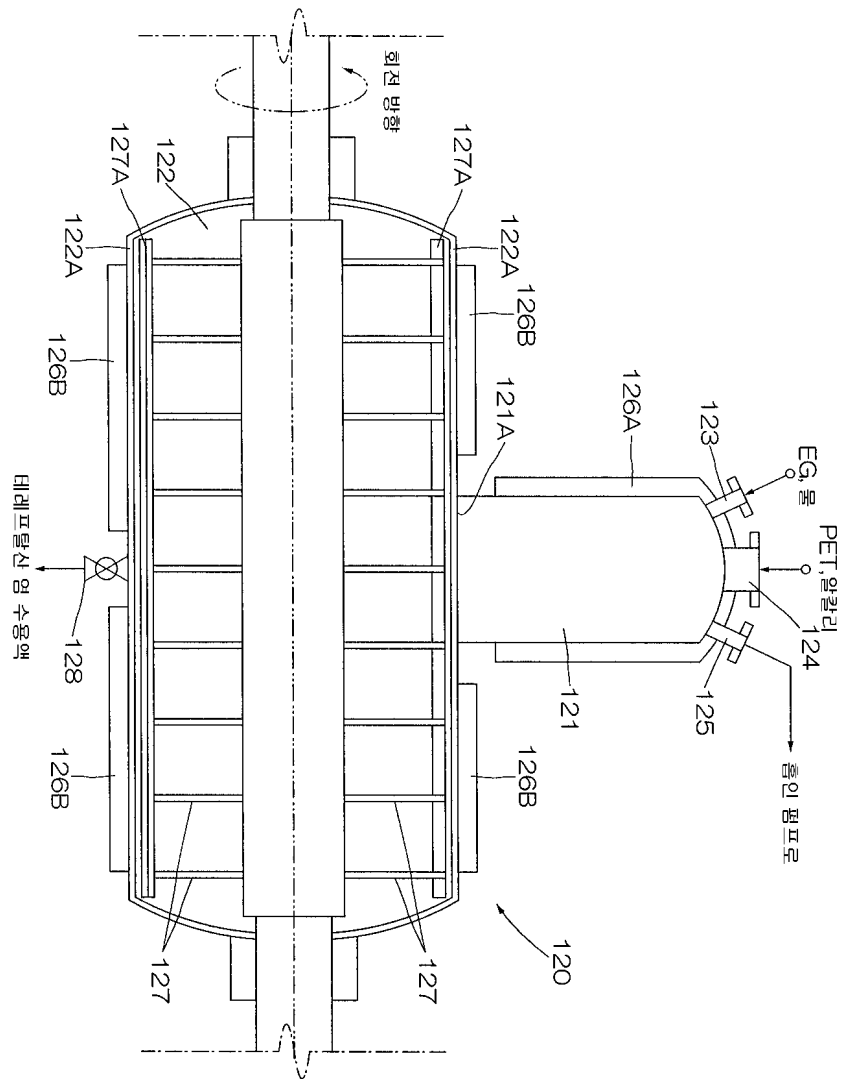




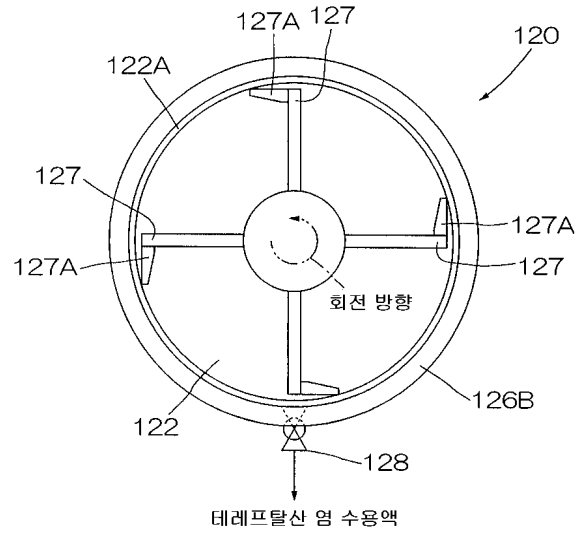
도면14



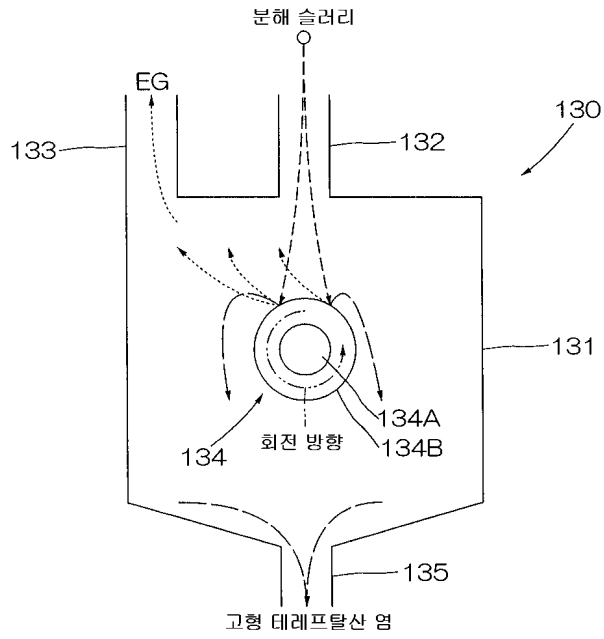
도면15



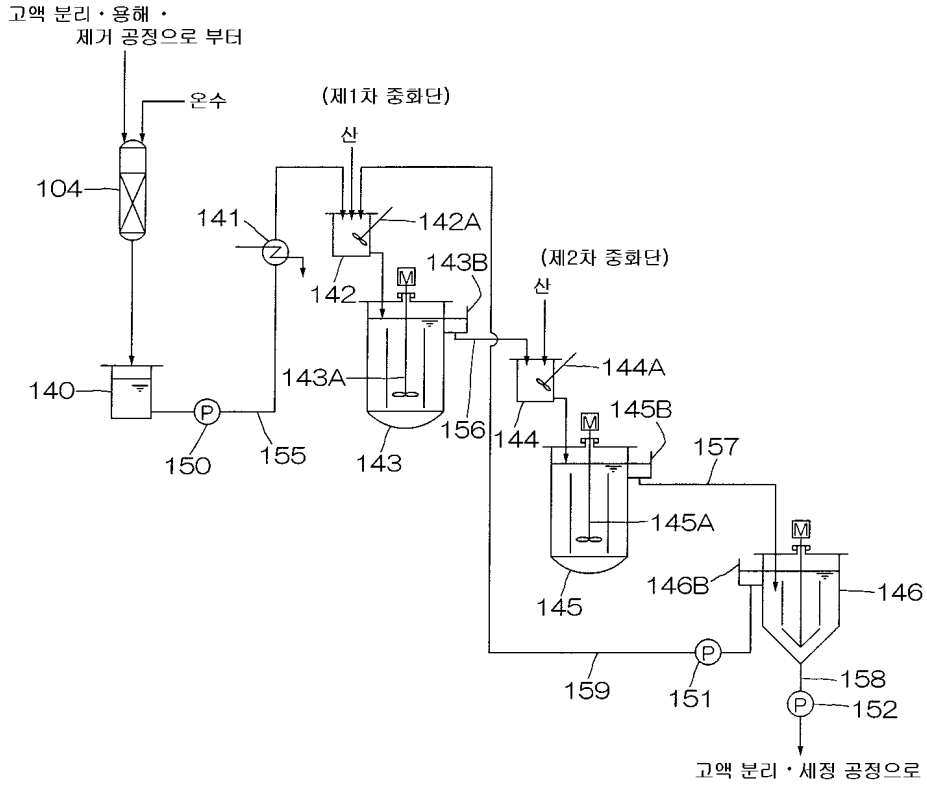
도면16



도면17



도면18



도면19

