



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년07월15일
(11) 등록번호 10-0846316
(24) 등록일자 2008년07월09일

(51) Int. Cl.

C07C 69/82 (2006.01) C07C 67/03 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0037549

(22) 출원일자 2007년04월17일

심사청구일자 2007년04월17일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020040099970 A

(73) 특허권자

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 궁동 220번지 충남대학교

(72) 발명자

한명완

대전광역시 유성구 어은동 한빛 아파트 119-1006

강경석

대전광역시 유성구 신성동 하나아파트 106-803호

김보경

대전 서구 갈마 2동 310-3 은하빌라 302 호

(74) 대리인

권오식, 김종관, 박창희

전체 청구항 수 : 총 8 항

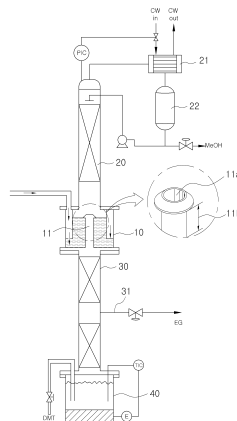
심사관 : 김동석

(54) 폴리에스터 메탄올리시스 기체로부터 디메틸테레프탈레이트를 분리하기 위한 장치

(57) 요약

본 발명은 폴리에틸렌테레프탈레이트의 해중합 생성물로서 저압 메탄올리시스 반응기로부터 배출되는 디메틸테레프탈레이트(DMT), 메틸-2-히드록시에틸테레프탈레이트(MHET), 에틸렌글리콜 및 메탄올을 포함하는 메탄올리시스 기체로부터 디메틸테레프탈레이트 및 에틸렌 글리콜을 효율적으로 분리하는 장치에 관한 것이다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

폴리에틸렌테레프탈레이트의 해중합 생성물로서 디메틸테레프탈레이트(DMT), 메틸-2-히드록시에틸테레프탈레이트(MHET), 에틸렌글리콜 및 메탄올을 포함하는 메탄올리시스 기체로부터 디메틸테레프탈레이트를 효율적으로 분리하는 장치에 있어서,

메탄올리시스 기체가 유입되어 응축되는 액체저장조(10);

상기 액체저장조(10)의 상부에 구비되는 메탄올증류탑(20);

상기 액체저장조(10)의 하부에 구비되는 에틸렌글리콜증류탑(30);

상기 에틸렌글리콜증류탑(30)의 하부에 구비되는 디메틸테레프탈레이트저장조(40);

를 포함하는 것을 특징으로 하는 디메틸테레프탈레이트 분리 장치.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 액체 저장조(10)의 중심에는 내부에 증공부(11a)가 구비되고 하단은 상기 에틸렌글리콜증류탑(30)의 상부와 연결되며 상기 액체 저장조 내부의 일정 높이(11b)까지 돌출 형성되어 액상의 에틸렌글리콜과 디메틸테레프탈레이트가 일정 높이까지 상승한 후 넘쳐흐르도록 하는 관형상의 굴뚝(Chimney, 11)이 더 구비되는 것을 특징으로 하는 디메틸테레프탈레이트 분리 장치.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 메탄올증류탑(20)의 상부에는 기체 상태의 메탄올을 응축시켜 액체 상태로 회수하기 위한 응축기(21) 및 저장조(22)가 더 구비되는 것을 특징으로 하는 디메틸테레프탈레이트 분리 장치.

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 에틸렌글리콜증류탑(30)은 기화된 에틸렌글리콜이 배출되도록 측류 유출부(31)가 더 구비되는 것을 특징으로 하는 디메틸테레프탈레이트 분리 장치.

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 액체저장조(10)는 증류탑의 운전압력을 조절하여 메탄올리시스 기체가 액상으로 응축될 수 있는 온도로 유지되고, 메탄올리시스 기체와 액체 저장조의 액체가 직접 접촉에 의해 메탄올리시스 기체가 응축되고, 이 과정에서 메탄올리시스 기체의 현열과 잠열로 인해 메탄올이 기화되도록 하는 것을 특징으로 하는 디메틸테레프탈레이트 분리 장치.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 메탄올 증류부(20)는 단(tray) 또는 충전물(packing)로 이루어지며, 이 부분에서의 분리 정제에 의해 탑 상부로 메탄올이 배출되고, 기화되지 못한 일부 메탄올과 에틸렌글리콜 및 디메틸테레프탈레이트 혼합물은 액상으로 응축되어 다시 액체저장조(10)로 흘러내리도록 하는 것을 특징으로 하는 디메틸테레프탈레이트 분리 장치.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 에틸렌글리콜 증류부(30)는 에틸렌글리콜은 기화되고, 디메틸테레프탈레이트는 액상으로 응축되어 디메틸

테레프탈레이트저장조(40)로 흘러내리도록 분리정제가 일어나도록 하는 것을 특징으로 하는 디메틸테레프탈레이트 분리 장치.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 디메틸테레프탈레이트 저장조(40)는 디메틸프탈레이트가 액상으로 저장되고, 에틸렌글리콜이 기화되도록 온도가 유지되는 것을 특징으로 하는 디메틸테레프탈레이트 분리 장치.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <8> 본 발명은 폴리에틸렌테레프탈레이트의 해중합 생성물로서 저압 메탄올리시스 반응기로부터 배출되는 디메틸테레프탈레이트(DMT), 메틸-2-히드록시에틸테레프탈레이트(MHET), 에틸렌글리콜 및 메탄올을 포함하는 메탄올리시스 기체로부터 디메틸테레프탈레이트를 효율적으로 분리하는 장치에 관한 것이다. 여기서 MHET는 DMT와 함께 배출되어 후속 공정인 DMT 가수분해 공정에서 테레프탈산(TPA)으로 전환된다.
- <9> 메탄올리시스는 메탄올을 이용하여 폴리에스터를 해중합하는 공정이다. 이때 반응물은 기체 상태로 배출되는데, 상기 기체는 주로 과량의 메탄올, 디메틸테레프탈레이트(dimethyl terephthalate, DMT), 메틸-2-히드록시에틸테레프탈레이트(methyl-2-hydroxyethylterephthalate, MHET)와 에틸렌글리콜로 구성되어 있다. 본 발명은 이러한 기체의 주요 성분인 메탄올, 에틸렌글리콜(EG), 디메틸테레프탈레이트(DMT)로 분리 정제할 필요가 있다. 분리된 메탄올은 메탄올리시스 공정에서 재사용하는 것이 가능하다.
- <10> 이를 위하여 종래에는 부분응축 열교환기 및 증류탑이 사용되었다. 이러한 열교환기의 냉각 매체는 DMT의 고화점 이상으로 유지되어야 하며, 기체가 응축될 수 있도록 온도가 낮아야 한다. 이렇게 함으로써 DMT가 고체로 변하거나 열교환기를 오염시키지 않도록 한다. 즉 열교환기의 관들이 DMT 고체로 막히지 않도록 해야 하나 DMT의 고화점과 융점(140 ℃) 사이의 온도, 즉 액상 온도 영역이 협소하기 때문에 DMT가 승화하여 고체 부착물을 형성하는 경향이 있다. 따라서 DMT가 관벽에 석출되지 않도록 하기 위해서는 냉매의 온도가 적절한 영역에서 잘 유지되어야 한다.
- <11> 또한 DMT기체는 DMT 고화점 이하인 건조한 표면에서는 고체로 변하여 장치가 막히는 등의 문제를 발생시키는 문제가 발생하는데, 이를 막기 위해서 미국 특허 제5,578,173호에서는 DMT 포화 응축액을 증류탑 내벽에 분사하여 건조 표면에 DMT 기체가 접촉하지 않도록 하였으며 이에 덧붙여 증류탑의 단 영역들에 메탄올을 분사하도록 하였다. 그러나 메탄올리시스 반응기에서 나오는 기체중의 DMT 기체를 분사를 통해서 완전히 회수하기는 어려운 것을 확인하였다. 즉 매우 많은 양의 메탄올을 분사하여도 DMT를 응축시키는 것이 어렵고, 이에 따라 탑 상부에서 DMT가 고체화 되어 증류탑 운전에 문제를 발생시키는 문제점이 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <12> 본 발명에서는 이러한 난점들을 해소하고 부분 응축기와 스프레이 탑 혹은 스프레이 영역을 단순화하는 장치를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.
- <13> 이는 메탄올리시스 반응기로부터 배출되는 기체를 액체저장조에 직접 접촉하도록 하여 DMT, EG 등의 고비점 물질들을 응축시키고, 이 기체의 현열 및 응축열을 활용하여 액체저장조의 메탄올을 증발시켜 증류탑의 분리에너지로 사용하도록 하였다.

발명의 구성 및 작용

- <14> 상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명은 폴리에스터, 즉, 폴리에틸렌테레프탈레이트를 분해하는 해중합 반응기에 연결된 것으로, 해중합을 거쳐 생성되는 기체 상태의 원료 중 디메틸테레프탈레이트와 에틸렌글리콜 및 메탄올을 효율적으로 분리 회수하기 위한 장치를 제시한다.

- <15> 즉, 본 발명은 폴리에틸렌테레프탈레이트의 해중합반응기의 마지막단에 설치되는 것으로, 해중합은 에틸렌글리콜을 이용한 글리콜리시스 반응과 메탄올을 이용한 메탄올리시스 반응으로 이루어지며, 통상적으로는 글리콜리시스 반응 후 메탄올리시스 반응이 이루어지고 있으므로 본 발명의 장치는 메탄올리시스 반응기의 후단에 설치될 수 있다.
- <16> 본 발명은 상기 메탄올리시스 반응기로부터 배출되는 기체 상태의 반응 생성물을 효율적으로 분리하도록 하는 장치로서, 특히 고화점과 융점(140 ℃) 사이의 온도, 즉 액상 온도 영역이 협소하기 때문에 분리가 어려운 것으로 알려진 디메틸테레프탈레이트를 효율적으로 분리하기 위한 장치를 제공하고자 한다.
- <17> 이하는 구체적인 설명을 위하여 도 1을 참고하여 설명한다.
- <18> 본 발명은 폴리에틸렌테레프탈레이트의 해중합 생성물로서 디메틸테레프탈레이트(DMT), 메틸-2-히드록시에틸테레프탈레이트(MHET), 에틸렌글리콜 및 메탄올을 포함하는 메탄올리시스 기체로부터 디메틸테레프탈레이트를 효율적으로 분리하는 장치에 있어서,
- <19> 메탄올리시스 기체가 유입되어 응축되는 액체저장조(10);
- <20> 상기 액체저장조(10)의 상부에 구비되는 메탄올증류부(20);
- <21> 상기 액체저장조(10)의 하부에 구비되는 에틸렌글리콜증류부(30);
- <22> 상기 에틸렌글리콜증류부(30)의 하부에 구비되는 디메틸테레프탈레이트저장조(40);
- <23> 를 포함하는 것을 특징으로 하는 디메틸테레프탈레이트 분리 장치를 제시한다.
- <24> 특히, 본 발명에서 상기 액체 저장조(10)의 중심에는 내부에 증공부(11a)가 구비되고 하단은 상기 에틸렌글리콜증류부(30)의 상부와 연결되며 상기 액체 저장조 내부의 일정 높이(11b)까지 돌출 형성되어 액상의 에틸렌글리콜과 디메틸테레프탈레이트가 일정 높이까지 상승한 후 넘쳐흐르도록 하는 관형상의 굴뚝(11)이 더 구비되는 것이 바람직하다. 이 굴뚝은 필요에 따라 여러 개를 설치할 수 있다.
- <25> 또한, 상기 메탄올증류부(20)의 상부에는 기체 상태의 메탄올을 응축시켜 액체 상태로 회수하기 위한 응축기(21) 및 저장조(22)가 더 구비되는 것이 바람직하다.
- <26> 또한, 상기 에틸렌글리콜증류부(30)은 기화된 에틸렌글리콜이 배출되도록 측류 유출부(31)가 더 구비되는 것이 바람직하다.
- <27> 본 발명에서 상기 액체저장조(10)는 메탄올리시스 기체가 액상으로 응축될 수 있는 온도로 유지되고, 메탄올리시스 기체는 액체 저장조의 액체와 직접 접촉하게 된다. 즉 메탄올리시스 기체는 액체 저장조의 액체를 밀어내면서 액체를 통과하게 된다. 따라서 바깥 원통부분의 액위가 안쪽 원통 부분의 액위보다 낮게 유지된다. 이 과정에서 메탄올리시스 기체는 액체와 접촉하면서 응축하게 되고 메탄올리시스 기체의 현열과 잠열로 인해 액체저장조(10) 내의 메탄올이 기화하게 된다. 이때 이 증류부의 압력은 2기압에서 10 기압, 바람직하게는 2 기압에서 5기압을 유지하는 것이 좋다. 이때 액체저장조(10)는 120 ℃에서 200 ℃ 사이의 온도가 유지된다. 이는 낮은 압력에서는 DMT가 승화하여 탑상부로 상승하여 증류부의 각 부분에 고화되어 고체 DMT에 의해 증류탑이 막히는 문제를 유발 할 수 있기 때문이다.
- <28> 상기 메탄올 증류부(20)는 단(tray) 또는 충전물(packing)로 이루어지며, 이 부분에서의 분리 정제에 의해 탑상부로 메탄올이 배출되고, 기화되지 못한 일부 메탄올과 에틸렌글리콜 및 디메틸테레프탈레이트 혼합물은 액상으로 응축되어 다시 액체저장조(10)로 흘러내리도록 한다. 즉, 탑상에서 환류되어 내려오는 액체 흐름과 액체저장조에서 기화된 흐름 및 EG 정제부에서 상승하는 기체 흐름과 접촉하여 탑상부로 정제된 메탄올이 배출되고, 메탄올 및 에틸렌글리콜과 디메틸테레프탈레이트 혼합물은 액상으로 다시 액체저장조(10)로 흘러내리게 된다. 이때 탑상의 온도는 증류탑 운전압에서 메탄올 비점인 70 ℃에서 100 ℃ 정도가 유지된다.
- <29> 상기 에틸렌글리콜증류부(30)에서는 에틸렌글리콜은 기화되고, 디메틸테레프탈레이트는 액상으로 응축되어 디메틸테레프탈레이트저장조(40)로 흘러내리게 된다. 따라서 EG 배출부 (31)는 증류탑 운전압에서의 EG의 비점온도가 유지되고, 디메틸테레프탈레이트 저장조 (40)는 이 증류탑 운전압에서의 비점온도가 유지된다.
- <30> 즉, 본 발명은 메탄올리시스 반응을 거쳐 유입된 기체는 상기 액체저장조(10)에 저장되는 액상의 메탄올, 에틸렌글리콜 및 디메틸테레프탈레이트 혼합물과 접촉하여 응축되며, 이때 유입되는 기체의 잠열로 인해 증발된 기체는 메탄올 증류부(20)의 상부로 상승하여 응축기(21)에서 응축되고, 저장(22)되며, 일부는 환류되어 메탄올

증류부(20)를 거쳐 액체저장조(10)에 쌓이게 된다.

- <31> 상기 액체저장조(10)의 내부에서 쌓인 액상의 메탄올, 에틸렌글리콜 및 디메틸테레프탈레이트는 관형의 굴뚝(chimney)를 넘쳐흐른 후 증공부(11a)를 타고 에틸렌글리콜 증류부(30)로 하강하게 된다. 이 액체 흐름은 증류탑 하부의 재비기로부터 상승하는 기체와 접촉하여 분리 정제되어 메탄올 농도가 높은 기체 흐름이 액체저장조(10)를 우회하여 상승하게 되고, 에틸렌글리콜은 기체 상태로 측류 유출(side draw)로 얻어지고 가장 고비점 물질인 DMT는 탑하부에서 얻어진다. 이때 얻어지는 에틸렌글리콜은 미량의 DMT와 메탄올을 포함하고 있으며, DMT는 미량의 MHET등의 고비점 물질들을 포함하게 된다.
- <32> 본 발명이 제시하는 전체 증류탑은 메탄올리시스 기체 흐름을 세 성분으로 분리한다. 탑 상부로 메탄올이 분리 정제되며, 탑 중앙에서 에틸렌글리콜을 기체 상태로 배출시켜, 즉 측류 유출(side draw)로 얻게 된다. 또한, 탑 하부로는 DMT가 얻어진다. 탑상부 즉, 메탄올증류부(20)로 부터 얻어진 메탄올은 메탄올리시스 반응기로 재순환되어 재사용될 수 있다. 탑상부에 약간의 EG가 포함될 수 있으나 이것은 메탄올리시스 반응기에서 문제가 되지 않는다. 측류 유출된 에틸렌글리콜은 후속의 증류탑(미도시)으로 들어가 탑상부로 미량의 메탄올이 포함된 EG를 얻을 수 있으며, 탑하부로는 DMT를 소량 포함한 EG를 얻을 수 있다. 미량의 메탄올을 포함한 EG는 두 물질간의 비점차가 크므로 간단한 증류장치를 이용하여 순수한 EG를 얻을 수 있다. 또한 DMT를 포함한 EG는 페 폴리에스테르의 용해 및 글리콜리시스 반응에 사용되도록 앞 공정으로 재순환되어 재사용될 수 있다.
- <33> 또한 디메틸테레프탈레이트저장조(40)에서 얻어진 DMT는 후속 공정인 가수분해조로 보내져 테레프탈산(TPA)을 제조하는 원료로 사용될 수 있다. 따라서 MHET를 포함한 DMT에 미량 성분 들어있는 불순물들은 후속 가수분해 및 결정화 공정에서 제거된다.
- <34> 본 발명의 장점은 하나의 탑에서 세성분이 분리되도록 하여 공정이 매우 단순화되었으며 분리에너지도 대폭 절약할 수 있다는 점이다. 또한 탑 중앙에서 배출된 기체는 분리도가 낮은 증류탑을 상압에서 운전할 수 있으므로 낮은 장치비용이 소요된다. 기존의 메탄올리시스 기체의 증류 정제 시스템의 경우 언급된 세성분을 분리하기 위하여 두 개의 증류탑이 사용된다 (미국 특허 5,051,528, 미국특허 5,672,780). 즉 첫 번째 탑에서 메탄올이 DMT와 EG로부터 분리되고 두 번째 탑에서 DMT와 EG가 분리된다. 이에 따라 첫 번째 탑의 재비기 및 탑 하단에서 에틸렌글리콜과 DMT가 같이 오랜 시간 체류하게 됨에 따라 메탄올리시스 기체와 함께 온 촉매의 영향으로 중합반응이 진행되어 올리고머가 형성되고 이에 따라 증류탑이 오염되는 문제점이 발생하였다. 그러나 본 발명에서는 EG와 DMT가 같이 체류하는 시간이 매우 짧기 때문에, 즉 DMT 농도는 탑하부가 높고, EG 농도는 탑 중앙부가 높기 때문에 두 성분 간의 반응이 일어나기 어려워 올리고머 생성을 막을 수 있다는 특징이 있다.

발명의 효과

- <35> 본 발명은 공정의 단순화로 장치비를 대폭 절약할 수 있으며, 메탄올리시스 기체의 열을 증류 에너지로 직접 활용하므로 에너지를 크게 절약할 수 있는 효과가 있다. 또한 메탄올리시스 기체 중의 승화성이 강한 DMT를 효과적으로 응축하여 이를 행하기 위하여 사용되는 기존의 부분응축기 및 분사탑(spray tower)을 생략하고 제안하는 간단한 구조의 기액 접촉 시스템으로 대체할 수 있다. 또한 기존의 메탄올리시스 기체 분리 정제의 문제점인 DMT와 EG의 중합에 의한 올리고머 형성 문제를 해결할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- <1> 도 1은 본 발명에 따른 장치를 나타낸 단면도이다.
- <2> -도면의 주요 부분의 설명-
- | | |
|-----------------|--------------------|
| <3> 10 : 액체저장조 | 11 : 굴뚝 (Chimney) |
| <4> 11a : 증공부 | 11b : 높이 |
| <5> 20 : 메탄올증류부 | 21 : 응축기 |
| <6> 22 : 저장조 | 30 : 에틸렌글리콜증류부 |
| <7> 31 : 측류 유출부 | 40 : 디메틸테레프탈레이트저장조 |

도면

도면1

