



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0038860
(43) 공개일자 2011년04월15일

(51) Int. Cl.

B01J 19/00 (2006.01) C08J 11/04 (2006.01)

B01J 19/24 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0096032

(22) 출원일자 2009년10월09일

심사청구일자 2009년10월09일

(71) 출원인

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 공동 220번지 충남대학교

(72) 발명자

한명완

대전광역시 유성구 어은동 한빛 아파트 119-1006

(74) 대리인

박창희, 김종관, 권오식

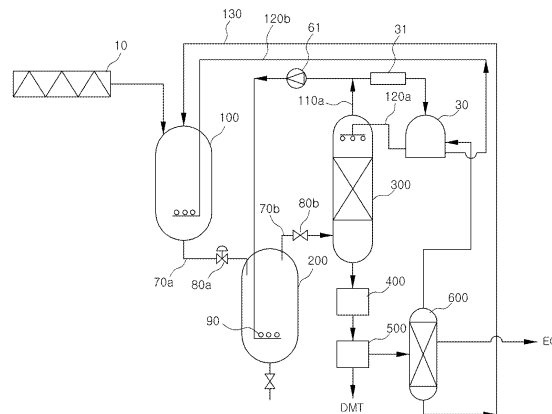
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 폴리에스터 폐기물의 재생방법 및 그 재생장치

(57) 요약

본 발명은 폴리에스터 폐기물의 재생방법 및 그 재생장치에 관한 것으로, 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate, PET)를 폴리에스터 원료물질인 디메틸테레프탈레이트(dimethyl terephthalate, DMT)와 에틸렌글리콜(ethylene glycol, EG)로 원료화하는 재생방법 및 그 재생장치에 관한 것이다. 보다 구체적으로 본 발명은 생성된 메탄올을 재순환하고, 디메틸테레프탈레이트의 결정화 공정을 통해 공정의 효율화 및 에너지 저감 효과를 달성하기 위한 신규의 연속식 재생방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 3A-6-1

부처명 교육과학기술, 환경부

연구관리전문기관

연구사업명 자원재활용 기술개발사업

연구과제명 저급 페폴리에스터로부터 화학원료 제조기술 개발

기여율

주관기관 충남대학교

연구기간 2006년05월01일~2010년03월31일

특허청구의 범위

청구항 1

폴리에스터 폐기물로부터 폴리에스터 원료 물질인 디메틸테레프탈레이트와 에틸렌글리콜을 생산하기 위한 폴리에스터 원료화 재생장치에 있어서,

원료투입기(10);

상기 원료투입기(10)로부터 공급되는 원료를 이용하여 글리콜리시스 반응과 메탄올리시스 반응이 한 반응기에 일어나는 제1반응기(100);

상기 제1반응기(100)의 생성물을 메탄올리시스 반응시키는 제2반응기(200);

상기 제2반응기(200)의 상단으로 배출되는 기체로부터 메탄올을 분리하여, 기상으로 제2반응기(200)에 재순환시키는 정류탑(300);

상기 정류탑(300)에 메탄올을 공급하기 위한 메탄올 저장조(30);

를 포함하는 것을 특징으로 하는 폴리에스터 원료화 재생장치.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 정류탑(300)은 제2반응기(200)의 생성물을 정류탑 하단부의 액상과 직접 접촉시켜 메탄올만을 기화시켜 분리하는 정류탑인 폴리에스터 원료화 재생장치.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 정류탑(300)은 제2반응기(200)의 생성물에서 분리된 메탄올과 메탄올 저장조(30)로부터 정류탑 상단부로 공급되어 환류 역할을 하고, 기화된 메탄올의 혼합물을 제2반응기로 재순환시키는 정류탑인 폴리에스터 원료화 재생장치.

청구항 4

제 2항에 있어서,

상기 분리된 메탄올의 일부를 메탄올 저장조(30)로 저장하기 위한 역압 조절기(31)를 더 포함하는 폴리에스터 원료화 재생장치.

청구항 5

제 1항 내지 제 4항에서 선택되는 어느 한 항에 있어서,

상기 정류탑(300)의 액상으로부터 디메틸테레프탈레이트를 결정화하는 결정화조(400)를 더 포함하는 폴리에스터 원료화 재생장치.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 결정화된 디메틸테레프탈레이트를 분리하는 고액 분리기(500)를 더 포함하는 폴리에스터 원료화 재생장치.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 고액 분리기(500)와 연결되어, 분리된 에틸렌글리콜 리치한 메탄올 액상으로부터 상단부에서는 메탄올을 분리하여 메탄올 저장조(30)로 저장하고, 하단부에서는 올리고머를 분리하여 제1반응기(100)로 재순환시키는 증류탑(600)을 더 포함하는 폴리에스터 원료화 재생장치.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 원료투입기(10)와 제1반응기(100)의 사이에 상기 원료투입기로부터 공급되는 원료의 무게를 제어 반응기로 공급되도록 하는 스크랩 중간 저장조를 더 포함하는 폴리에스터 원료화 재생장치.

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 제2반응기(200)로 이송을 하는 이송관(70a)에 내부의 액위를 감지하는 센서(미도시)를 더 포함하는 폴리에스터 원료화 재생장치.

청구항 10

제 9항에 있어서,

상기 제2반응기(200) 내부의 센서와 연결되며, 반응기 내의 액위 높이를 감지하여 액위가 낮아지는 경우 자동으로 밸브(80a)가 개폐되는 것을 특징으로 하는 폴리에스터 원료화 재생장치.

청구항 11

제 1항에 있어서,

상기 제2반응기(200)는 하부로부터 기화된 메탄올을 공급하기 위한 기포분산기(90)를 더 포함하는 폴리에스터 원료화 재생장치.

청구항 12

폴리에스터 폐기물로부터 폴리에스터 원료 물질인 디메틸테레프탈레이트와 에틸렌글리콜을 생산하기 위한 폴리에스터 원료화 재생방법에 있어서,

제1반응기에 원료를 투입하고, 일정량의 에틸렌글리콜과 해중합 촉매를 혼합하여 주입한 후, 메탄올을 계속 공급하면서 반응기 압을 증가시켜 해중합하는 단계;

상기 해중합 반응이 완료되면 제2반응기와 연결된 이송관의 이송밸브를 열어 제1반응기로부터 반응물이 이송되도록 하는 단계;

상기 제2반응기에서 생성된 기상 반응 생성물을 정류탑으로 이송시켜 탑 상단부에서는 순수한 메탄올을 분리하고, 탑 하단부에서는 나머지 메탄올, 디메틸테레프탈레이트 및 에틸렌글리콜을 액화시키는 단계;

상기 정류탑 상단부에서 분리되는 메탄올은 제2반응기로 재순환시키고, 일부 메탄올은 메탄올 저장조에 저장하는 단계;

상기 정류탑 하부로부터 나오는 액상을 결정화조로 이송시켜 디메틸테레프탈레이트를 결정화시키는 단계;

상기 결정화조 하부로부터 나오는 생성물을 고액 분리기로 이송시켜 디메틸테레프탈레이트 결정과 에틸렌글리콜 리치한 메탄올 액상을 분리하는 단계;

상기 에틸렌글리콜 리치한 메탄올 액상을 증류탑으로 이송시켜 에틸렌글리콜, 올리고머, 메탄올로 분리하고, 메탄올은 메탄올 저장조에 저장하고, 올리고머는 다시 제1반응기로 재순환시키는 단계;

를 포함하여 폴리에스터 폐기물로부터 디메틸테레프탈레이트와 에틸렌글리콜을 생산하는 것을 특징으로 하는 폴리에스터 원료화 재생방법.

청구항 13

제 12항에 있어서,

상기 제1반응기와 제2반응기는 이송관이 연결되어 압력차에 의해 반응물이 이송되도록 하는 것을 특징으로 하는 폴리에스터 원료화 재생방법.

청구항 14

제 12항에 있어서,

상기 제1반응기 온도는 200 ~ 300 ℃, 반응압력은 상압 ~ 50 bar의 압력으로 운전하고, 상기 제2반응기 온도는 200 ~ 300 ℃, 반응압력은 상압 ~ 10 bar로 운전하는 것을 특징으로 하는 폴리에스터 원료화 재생방법.

청구항 15

제 12항에 있어서,

상기 제2반응기의 액위가 낮아지면 자동적으로 이송관의 이송밸브가 열리고, 제1반응기에서 압력차에 의해 원료가 이송되어 공급되는 것을 특징으로 하는 폴리에스터 원료화 재생방법.

청구항 16

제 12항에 있어서,

상기 증류탑에서 분리된 에틸렌글리콜은 제1반응기에 투입할 수 있는 원료로 사용되는 것을 특징으로 하는 폴리에스터 원료화 재생방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 폴리에스터 폐기물의 재생방법 및 그 재생장치에 관한 것으로, 폴리에틸렌테레프탈레이트(이하 ‘PET’라 함)를 주성분으로 하는 폴리에스터 폐기물(보틀, 자기필름, 맥주병, 올리고머 슬러지 등)로부터 폴리에스터 원료물질인 디메틸테레프탈레이트(이하 ‘DMT’라 함)와 에틸렌글리콜(이하 ‘EG’라 함)로 원료화하는 재생방법 및 그 재생장치에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 최근 플라스틱 산업의 발달로 플라스틱 제품이 범람함에 따라 폐기물의 처리가 큰 환경문제로 대두되고 있다.
- [0003] 플라스틱 폐기물의 처리는 매립, 소각, 재활용 등의 세 가지 방법이 통용되고 있는데, 매립이나 소각은 매립지 부족과 환경오염 등의 문제를 야기 시키는바 재활용하는 것이 바람직한 방법이라 할 수 있겠다. 일반적으로 재활용 방법은 물리적 재활용과 화학적 재활용 두 가지로 나뉘 수 있는데, 먼저 물리적 재활용 방법은 발생된 플라스틱류의 폐기물을 물리적 방법으로 회수 및 선별한 뒤 재활용하는 방법이다. 그러나 상기 물리적 재활용 방법은 처리비용이 경제적이지 않지만 재활용할 경우 품질이 떨어지는 문제점을 갖고 있다.
- [0004] 화학적 재활용은 폐플라스틱을 해중합(depolymerization)시켜서 고분자 물질을 중합 원료인 단량체 상태로 회수하는 방법이다. 그러한 예로서 플라스틱 중 폐폴리에틸렌테레프탈레이트의 재활용 방법이 있는데, 기존의 공정은 다음의 공정들로 이루어진다.
- [0005] 폐폴리에스터를 해중합 촉매를 포함하는 에틸렌글리콜 중에 투입하여 비스-하이드록시테레프탈레이트(bis-hydroxyethyl terephthalate, BHET) 및 올리고머로 해중합하는 해중합공정과, 이렇게 부분 글리콜리시스된 제품을 에스터 교환 반응조에 투입하고, 에스터 교환 반응촉매와 메탄올(MeOH) 중에서 에스터 교환 반응시켜 조(粗) DMT와 EG를 생성시킨 후, 최종제품인 DMT와 EG로 정제하고, 메탄올은 반응기로 재순환시키는 결정화 및 증류공정으로 이루어진다.
- [0006] 이상의 공정 중 에스터 교환 반응조에 대해서 미국등록특허 제5,051,528호에서는 저압에서 과열된 메탄올 기체를 사용하여, 기체로서 DMT, EG, 메탄올이 반응기 상부로 배출되도록 하였으며 이렇게 하여 보다 오염된 PET를 처리할 수 있도록 하였다. 즉, 부분 글리콜리시스에 의해 BHET와 올리고머들이 얻어지고 이를 다시 메탄올리시스하여 DMT와 EG가 얻어진다. 그러나 부분 글리콜리시스에 의해 BHET까지 해중합되는 데는 이 반응이 가역 반응이기 때문에 긴 반응시간이 필요하다.
- [0007] 또한 이렇게 얻어진 BHET와 올리고머는 기체 메탄올에 의해 다시 해중합되어 DMT와 EG가 형성되나 기상으로 배

출되어야 하므로, 고압의 메탄올이 사용될 수 없음에 따라 반응속도가 느리다는 단점이 있었다.

- [0008] PET 메탄올리시스를 위한 많은 방법들이 특허 상에 나타나있다. 회분식 그리고 연속식 조건에서 운전이 되고 있으나 연속공정의 주요한 문제점은 고체 폴리에스터 폐기물을 고압으로 운전되는 메탄올리시스 반응기로 공급하는 것이 어렵다는 점이다. 이러한 이유로 메탄올리시스는 회분식 공정이 갖는 여러 가지 단점에도 불구하고 회분식으로 이루어지는 경우가 많다. 고압 회분식 공정은 메탄올 농도가 높게 유지됨에 따라 폴리에스터 해중합이 빠르게 일어나지만, 시간이 지남에 따라 제품으로 생성되는 DMT와 EG의 농도 증가에 의해 반응평형 제한에 의해 반응속도가 느려지게 되며, 이에 따라 완전히 DMT와 EG로 해중합이 되지 못하고 약 15% 정도는 올리고머 형태로 남게 되는 것으로 알려져 있다.
- [0009] 반면에 저압 연속식 해중합 공정은 반응기 상부로 DMT와 EG가 제거되기 때문에 반응 평형에 의해 제한을 받지 않으나 저압이기 때문에 반응액 중 메탄올 농도가 낮게 유지되어 반응 속도가 느리다는 단점을 갖는다.
- [0010] 이에 본 출원인이 선출원한 한국등록특허 제0837781호에서는 글리콜리시스 반응과 메탄올리시스 반응을 한 반응기에서 동시에 일어나도록 하여 폴리에스터 용해조, 글리콜리시스 반응기, 메탄올리시스 반응기의 역할을 하나의 고압 반응기가 수행하도록 하는 방법을 개시하였다. 상기 방법은 반응속도를 획기적으로 증진시키고, 반응효율 증대로 인한 원료 메탄올 사용량의 감소 효과를 얻을 수 있었다.
- [0011] 그러나 후속 공정인 메탄올리시스 반응기에서는 원료인 메탄올을 메탄올 저장조로부터 고압 펌프에 의해 주입하고, 또한 기화기에 의해 기화하는 등 공정상에서 복잡한 장치 및 에너지 소모가 큰 공정을 해야 할 수밖에 없었다.
- [0012] 따라서 상기 공정은 회수탑 내에서 분리된 메탄올을 액화하여 메탄올 저장조에 저장하고, 이를 다시 기화기를 통해 기화시켜 메탄올리시스 반응기에 투입함으로써 액화 및 기화를 반복하게 되므로 장치가 복잡하고, 상대적으로 많은 에너지가 소모되는 단점이 있었다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- [0013] 상기와 같은 문제점을 해결하고자 본 발명의 목적은 보틀(bottle), 폐자기 필름, 올리고머 슬러지 등의 폴리에스터 폐기물을 해중합하여 기존의 방법에 비해 장치를 단순화하여 에너지 절감 효과를 이룰 수 있으며, 고순도의 모노머 DMT를 얻을 수 있는 공정을 제공하는데 있다.
- [0014] 보다 구체적으로 본 발명은 첫째, 제2반응기(200)인 메탄올리시스 반응기에서 반응한 생성물에서 메탄올을 정류탑(300)에서 분리하여 응축이나 재기화 없이 제2반응기(100)로 재순환하게 함으로써, 순환되는 메탄올이 기화와 액화를 반복함에 따른 막대한 에너지 소모를 대폭 절감하고, 장치의 단순화를 얻는데 목적이 있다.
- [0015] 둘째, 제2반응기(200) 상단으로 배출되는 기상의 반응 생성물을 정류탑(300) 하단부에 있는 액상과 디핑(dipping) 등의 방법으로 직접 접촉하게 함으로써 DMT와 EG를 직접적으로 액화시키고, 용액 내의 메탄올만은 기화시키도록 하는 공정을 채택함으로써 순도가 높은 메탄올을 제2반응기(200)로 재순환하여 메탄올리시스 반응에 사용하는데 목적이 있다.
- [0016] 셋째, 제2반응기(200) 상단으로 배출되는 기상의 반응 생성물에서 분리된 메탄올과 메탄올 저장조(30)로부터 투입되는 원료 메탄올을 혼합하여 제2반응기(200)로 재순환시킴에 있어서 메탄올의 투입량을 조절할 수 있는 데에도 목적이 있다.
- [0017] 넷째, 또한 제2반응기(200)에 공급되는 메탄올은 정류탑(300) 상단에서 분리되는 메탄올에 의해 공급되기 때문에, 기존의 원료 메탄올 기화기, 가열기 및 고압 펌프가 따로 필요 없이 정류탑이 그 역할을 대신하게 하는데 그 목적이 있다.
- [0018] 다섯째, 본 발명은 정류탑(300) 하단부의 온도를 제어하여 메탄올만을 기화시켜 후속 결정화를 손쉽게 진행되도록 하고, 여섯째, 정류탑(300) 상부로 배출되는 메탄올량이 과량일 경우 일부는 역압 조절기(31)를 이용하여 메탄올 저장조에 저장할 수 있도록 반응 및 정류 조건을 자유롭게 조절하여 생산성을 향상시키는데 본 발명의 목적이 있다.

과제 해결수단

- [0019] 본 발명은 폴리에스터 폐기물의 재생방법 및 그 재생장치에 관한 것으로, 이하 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [0020] 본 발명에서 사용되는 기술 용어는 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.
- [0021] 도 1은 폴리에스터 폐기물로부터 원료물질인 DMT와 EG를 제조하는 폴리에스터 원료화 재생장치의 전체 공정 개략도로서, 본 고안의 구성은
- [0022] 원료투입기(10);
- [0023] 상기 원료투입기(10)로부터 공급되는 원료를 이용하여 글리콜리시스 반응과 메탄올리시스 반응이 한 반응기에 일어나는 제1반응기(100);
- [0024] 상기 제1반응기(100)의 생성물을 메탄올리시스 반응시키는 제2반응기(200);
- [0025] 상기 제2반응기(200)의 상단으로 배출되는 기체로부터 메탄올을 분리하여, 기상으로 제2반응기(200)에 재순환시키는 정류탑(300);
- [0026] 상기 정류탑(300)에 메탄올을 공급하기 위한 메탄올 저장조(30)를 포함한다.
- [0027] 보다 구체적으로 각 구성에 대하여 설명한다.
- [0028] 본 발명의 원료투입기(10)는 원료 공급 장치로서 압출기(extruder), 스크루 피더(screw feeder) 또는 에어 록 밸브(air lock valve) 등이 사용될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0029] 본 발명의 제1반응기(100)는 글리콜리시스와 메탄올리시스 반응이 동시에 일어나는 글리콜리시스/메탄올리시스 반응기로서, DMT 및 올리고머 등이 생성되도록 하여 용해조가 따로 필요 없으며, 해중합 속도를 획기적으로 증대시킬 수 있다.
- [0030] 상기 제2반응기(200)는 제1반응기(100)로부터 이송된 반응물을 제2반응기 하단부의 기포분산기(90)로부터 공급되는 메탄올로 메탄올리시스 시켜 해중합 반응을 완료함과 동시에 기상으로 반응 생성물을 배출함으로써 불순물을 상당히 포함한 폴리에스터 폐기물도 처리할 수 있는 특징이 있다.
- [0031] 또한 본 발명의 정류탑(300)은 제2반응기(200)의 생성물을 정류탑 하단부의 액상과 직접 접촉시켜 메탄올만을 기화시켜 분리하는 역할을 하며, 분리된 메탄올과 메탄올 저장조(30)로부터 정류탑 상단부로 공급되어 기화된 원료 메탄올의 혼합물을 제2반응기로 재순환시키는 역할도 한다.
- [0032] 또한 상기 정류탑(300)에 메탄올 공급을 위한 메탄올 저장조(30)는 운전 시작 시 제1반응기(100)로 메탄올을 공급하는 역할도 한다.
- [0033] 본 발명의 폴리에스터 원료화 재생장치는 상기 분리된 메탄올의 일부를 메탄올 저장조(30)로 저장하기 위한 역압 조절기(31); 상기 정류탑(300)의 액상으로부터 디메틸테레프탈레이트를 결정화하는 결정화조(400); 상기 결정화된 디메틸테레프탈레이트를 분리하는 고액 분리기(500); 상기 고액 분리기(500)와 연결되어, 분리된 에틸렌 글리콜 리치한 메탄올 액상으로부터 상단부에서는 메탄올을 분리하여 메탄올 저장조(30)로 저장하고, 하단부에서는 올리고머를 분리하여 제1반응기(100)로 재순환시키는 증류탑(600)을 더 포함할 수 있다.
- [0034] 또한 본 발명에서 상기 원료투입기(10)와 제1반응기(100)의 사이에 상기 원료투입기로부터 공급되는 원료의 무게를 제어 반응기로 공급되도록 하는 스크랩 중간 저장조가 더 구비될 수 있다.
- [0035] 또한 상기 제2반응기(200)로 이송을 하는 이송관(70a)에는 내부의 액위를 감지하는 센서(미도시)가 더 구비되어, 상기 제2반응기(200) 내부의 센서에서 반응기 내의 액위 높이를 감지하여 액위가 낮아지는 경우 자동으로 밸브(80a)가 개폐되도록 할 수 있다.
- [0036] 상기 제2반응기(200)와 정류탑의 압력은 정류탑(300) 상부에서 회수되는 메탄올의 일부 유출량 조절을 위한 역

압 조절기(back pressure regulator, BPR)(31) 또는 기타의 압력조절 밸브를 이용하여 조절할 수 있다.

- [0037] 또한 정류탑(300) 상부로 배출되는 메탄올량이 과량일 경우 일부 메탄올이 메탄올 저장조(30)로 회수되기 위해 서는 메탄올 저장조(30)의 상부에 메탄올을 응축시키기 위한 응축기(40)가 더 구비되는 것이 좋다.
- [0038] 다음으로 본 발명은 PET를 부분 글리콜리시스와 메탄올리시스 반응 및 정제 과정을 거쳐 폴리에스터 원료물질인 DMT(Dimethyl Terephthalate)와 EG(Ethylene Glycol)로 원료화하는 반응공정을 제공한다.
- [0039] 구체적으로 본 발명은 폴리에스터 폐기물로부터 폴리에스터 원료 물질인 디메틸테레프탈레이트와 에틸렌글리콜을 생산하기 위한 폴리에스터 원료화 재생방법에 있어서,
- [0040] 제1반응기(100)에 원료를 투입하고, 일정량의 에틸렌글리콜과 해중합 촉매를 혼합하여 주입한 후, 메탄올을 계속 공급하면서 반응기 압을 증가시켜 해중합하는 단계;
- [0041] 상기 해중합 반응이 완료되면 제2반응기(200)와 연결된 이송관(70a)의 이송밸브(80a)를 열어 제1반응기(100)로부터 반응물이 이송되도록 하는 단계;
- [0042] 상기 제2반응기(200)에서 생성된 기상의 반응 생성물을 정류탑(300)으로 이송시켜 탑 상단부에서는 순수한 메탄올을 분리하고, 탑 하단부에서는 나머지 메탄올, 디메틸테레프탈레이트 및 에틸렌글리콜을 액화시키는 단계;
- [0043] 상기 정류탑(300) 상단부에서 분리되는 메탄올은 제2반응기(200)로 재순환시키고, 일부 메탄올은 메탄올 저장조(30)에 저장하는 단계;
- [0044] 상기 정류탑(300) 하부로부터 나오는 액상을 결정화조(400)로 이송시켜 디메틸테레프탈레이트를 결정화시키는 단계;
- [0045] 상기 결정화조(400) 하부로부터 나오는 생성물을 고액 분리기(500)로 이송시켜 디메틸테레프탈레이트 결정과 에틸렌글리콜 리치한 메탄올 액상을 분리하는 단계;
- [0046] 상기 에틸렌글리콜 리치한 메탄올 액상을 증류탑(600)으로 이송시켜 에틸렌글리콜, 올리고머, 메탄올로 분리하고, 메탄올은 메탄올 저장조(30)에 저장하고, 올리고머는 다시 제1반응기(100)로 재순환시키는 단계를 포함한다.
- [0047] 상기 제1반응기(100)와 제2반응기(200)는 이송관(70a)이 연결되어 압력차에 의해 반응물이 이송되도록 하며, 보다 구체적으로는 상기 제2반응기(200)의 액위가 낮아지면 자동적으로 이송관(70a)의 이송밸브(80a)가 열리고, 제1반응기(100)에서 압력차에 의해 반응물이 이송되는 것을 특징으로 한다.
- [0048] 또한 상기 제1반응기(100) 온도는 200 ~ 300 ℃, 반응압력은 상압 ~ 50 bar의 압력으로 운전하고, 상기 제2반응기(200) 온도는 200 ~ 300 ℃, 반응압력은 상압 ~ 10 bar로 운전하여 압력차에 의해 반응물이 자동적으로 이송될 수 있도록 한다.
- [0049] 또한 상기 증류탑(600)에서 분리된 에틸렌글리콜은 제1반응기(100)에 투입할 수 있는 원료로 이용될 수 있다.
- [0050] 보다 구체적으로 설명하면, 본 발명의 공정에 사용되는 원료는 폴리에스터 폐기물로서 압출기(extruder), 스크루 피더(screw feeder) 또는 에어 록 밸브(air lock valve) 등의 원료투입기(10)에 의해 제1반응기(100)로 공급된다. 공급되는 폴리에스터 폐기물은 적정한 크기의 파우더에서 플레이크(flake)까지 고체 또는 멜트(melt) 형태로 공급될 수 있다. 이 제1반응기(100)는 연속적으로, 반연속적으로, 또는 회분식으로 운전될 수 있으며, 이를 이용하여 분자량이 큰 폴리에스터를 글리콜리시스 반응에 의해 BHET, MHET 또는 올리고머로 분자량을 크게 줄일 수 있다.
- [0051] 또한 메탄올리시스 반응이 병행되므로 상당량의 DMT가 제1반응기(100)에서 생성된다. 이 과정에서 메탄올리시스에 의해 생성된 EG는 글리콜리시스에 다시 사용될 수 있으므로 두 반응은 서로 상승효과를 보여준다. 또한 이렇게 생성된 EG는 새로이 공급되는 PET 원료물질을 용해하는데 사용되어 글리콜리시스에 필요한 EG 공급량을 크게 줄이거나 공급하지 않아도 되게 한다.
- [0052] 상기 제1반응기(100)에 촉매와 올리고머 등을 포함하는 에틸렌글리콜이 공급되면 글리콜리시스와 메탄올리시스 반응이 동시에 일어나 폴리에스터 폐기물을 대폭 감소시켜 후속 공정인 제2반응기(200)에서 디메틸테레프탈레이

트 및 에틸렌글리콜로의 전환이 쉽고 빠르게 일어나도록 한다. 제1반응기(100)의 압력 조절은 메탄올 저장조(30)에서 이송관(120b)을 통하여 제1반응기(100)로 공급되는 메탄올 공급량을 조절하여 이루어질 수 있다.

[0053] 상기 제1반응기(100)와 제2반응기(200)는 이송관(70a)이 연결되어 압력차에 의해 반응물이 이송되도록 하는 것을 특징으로 하며, 더욱 상세하게는 제2반응기(200)의 액위가 낮아지면 자동적으로 이송관(70a)의 이송밸브(80a)가 열리고, 제1반응기(100)에서 압력차에 의해 반응물이 이송되어 공급되도록 할 수 있다.

[0054] 본 발명의 제2반응기(200)는 반응기 하단부에서 기포분산기(90)를 통하여 메탄올이 공급된다. 하단부에서 공급된 메탄올과 제1반응기(100)에서 이송된 반응물은 직접 접촉하면서 메탄올리시스 반응이 일어나 제2반응기(200) 상단부로 기상의 반응 생성물이 배출된다. 이 과정에서 메탄올은 반응물질일 뿐만 아니라 반응 생성물을 동반 배출시키는 역할을 하게 된다.

[0055] 상기 제2반응기(200)에서 생성된 반응 생성물은 이송관(70b)의 이송밸브(80b)가 열리면서 정류탑(300)으로 이송되고, 정류탑(300) 하단부에 있는 액상, 즉, DMT, EG, 메탄올 용액과 직접 접촉하여 탑 상부로는 메탄올만을 분리할 수 있고, 탑 하부에서는 메탄올, DMT 및 EG를 액화시켜 후속 결정화 공정을 유리하게 한다. 상기 메탄올 분리는 탑 상부로 원료 메탄올을 공급하여 환류(reflux) 시키면서 하강하는 액체 흐름과 상승하는 메탄올 기체 흐름이 단탑(tray) 또는 충전물(packing)에서 접촉하게 되어 분리가 일어난다. 상기 공정으로 메탄올 및 다른 생성물의 분리 효율을 높일 수 있다.

[0056] 상기 정류탑(300) 상부로 메탄올이 회수되면 이 중 대부분이 순환압축기(61) 또는 블로워(blower)를 통하여 제2반응기(200)인 저압 연속식 메탄올리시스 반응기로 재순환된다.

[0057] 상기 제2반응기(200)와 정류탑의 압력은 정류탑(300) 상부에서 회수되는 메탄올의 일부 유출량 조절을 위한 역압 조절기(back pressure regulator, BPR)(31) 또는 기타의 압력조절 밸브를 이용하여 조절할 수 있다. 또한 상기 정류탑(300) 상부로 배출되는 메탄올량이 과량일 경우에는 역압 조절기(31)에 의해 일부 메탄올을 메탄올 저장조(30)에 저장할 수 있다.

[0058] 따라서 본 발명은 메탄올 저장조(30)에서 공급되는 원료 메탄올을 기화하여 해중합 반응기에 공급하는 기존의 공정들에 비해 많은 에너지를 저감할 수 있게 된다. 또한 정류탑(300) 상부로 메탄올이 회수됨에 따라 정류탑 하부로는 DMT 및 EG가 농축되어 후속 결정화 작업에 도움을 준다.

[0059] 상기 정류탑(300)으로부터 나오는 DMT 및 EG는 결정화조(400)로 이송되어 결정화 작업을 거치는데, 상기 결정화 작업은 상압에서 이루어지며, 농축 혹은 냉각에 의해 DMT를 결정화하고, 결정화조(400) 하부에 설치된 고액 분리기로 이송되어 원심 분리기 또는 필터 등을 사용하여 DMT 결정과 EG 리치한 메탄올 액상으로 분리할 수 있다. 상기 공정을 통하여 수득한 DMT는 종래 방법에 비해 회수율이 상당히 높고, 고순도로 얻을 수 있는 이점이 있다.

[0060] 상기 에틸렌글리콜(EG) 리치한 메탄올 액상은 에틸렌글리콜 및 메탄올을 과량 함유한 액상으로 소량의 올리고머도 포함되어 있다.

[0061] 이어서 EG 리치한 메탄올 액상은 증류탑(600)으로 이송되어 후속 분리공정을 거쳐 EG, 올리고머 및 메탄올로 분리되고, 이때 상기 증류탑(600)은 연속식 또는 회분식으로 운전될 수 있다. 상기 증류탑(600)에서 분리된 메탄올은 메탄올 저장조(30)에 저장되며, 올리고머는 이송관(130)을 통해 제1반응기(100)로 재순환되도록 하고, EG는 EG 저장조에 저장되어 폴리에스터 원료화 재생방법에 재사용 될 수 있다.

효 과

[0062] 본 발명에서는 메탄올리시스 생성물을 정류탑(300) 하단부에 있는 액상과 직접 접촉시켜 DMT와 EG를 액화시키고, 원료 메탄올을 정류탑(300) 상부에 주입하여 환류(reflux) 시키는 것으로써 메탄올을 기체 상태로 탑 상부에서 분리할 수 있다.

[0063] 또한 회수된 메탄올 기체는 순환압축기(61) 또는 블로워를 통해 제2반응기(200)로 재순환되면서, 제2반응기(200) 하단부의 기포분산기(90)를 통하여 반응기 내의 폴리에스터 용액과 직접 접촉하여 메탄올리시스 반응이 일어나도록 하고, 상기 공정으로 기존의 메탄올 순환에 있어서 기화 및 액화의 반복을 통한 에너지 비용을 획기적으로 절감할 수 있다.

[0064] 뿐만 아니라, 이를 위한 메탄올 기화기, 가열기, 고압 펌프 등을 사용하지 않아도 됨에 따라 장치의 단순화 및

장치비의 대폭적인 절감을 이룰 수 있다. 또한 제2반응기(200)와 정류탑(300)의 압력은 정류탑(300) 상부의 기체 유출량을 조절함으로써 반응 및 정류 조건을 자유롭게 조절가능하며, 정류탑(300) 하부의 결정화조(400) 및 고액 분리기(500)의 도입으로 단량체 회수율이 높고, 고순도의 모노머 DMT를 얻을 수 있는데 효과적이다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0065] 이하, 도 1을 통해 본 발명을 보다 상세하게 설명하나, 이는 발명의 구성 및 효과를 이해시키기 위한 것 일뿐, 본 발명의 범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.
- [0066] 본 발명의 폴리에스터 원료화 재생장치 및 그 재생방법을 설명하면 다음과 같다.
- [0067] 먼저, 폐폴리에스터 원료를 원료투입기(10)에 넣어 제1반응기(100)에 투입한다. 이때 공급 장치인 원료투입기(10)로 압출기(extruder), 스크루 피더(screw feeder) 또는 에어 록 밸브(air lock valve) 등이 사용될 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 공급되는 폴리에스터 폐기물은 적정한 크기의 파우더에서 플레이크(flake)까지 고체 또는 멜트(melt) 형태로 공급될 수 있다. 이 제1반응기(100)는 연속적으로, 반연속적으로, 또는 회분식으로 운전될 수 있다. 일정량의 에틸렌글리콜과 메탄올을 제1반응기(100)에 주입하여 해중합 반응이 일어나게 하고, 필요에 따라 증류탑(600)에서 분리된 올리고머를 제1반응기(100)에 투입하여 반응에 참여시킬 수 있다. 반응기의 온도를 원하는 온도까지 상승시킨 후, 메탄올 저장조(30)에서부터 이송관(120b)을 통해 제1반응기(100)에 원료 메탄올을 공급하여 원하는 반응기 압에 도달하도록 한다. 이때 반응기 압이 일정하게 유지되도록 지속적으로 메탄올을 공급한다. 이 고압인 제1반응기(100)에서 글리콜리시스 반응과 메탄올리시스 반응이 동시에 일어남에 따라 분자량이 크게 감소하여 폴리에스터 폐기물은 DMT 및 올리고머 용액 상태가 된다.
- [0068] 저압인 연속식 제2반응기(200)에서는 이송관(70a)과 이송 밸브(80a)에 의해 제1반응기(100)로부터 이송된 반응물을 제2반응기(200) 하부의 기포분산기(90)로부터 투입되는 메탄올과 반응시켜 메탄올리시스 반응이 일어나도록 한다. 반응 생성물은 반응기 상부에 연결된 이송관(70b)과 이송 밸브(80b)에 의해 기상으로 반응생성물이 배출된다. 이에 따라 제2반응기(200)의 액위가 낮아지면 제1반응기(100)로부터 일정량의 반응물이 이송되도록 한다. 이때 상기 이송은 압력차에 의해 자동적으로 이송이 되며, 제2반응기(200) 내부의 이송관(70a) 하부에는 센서(미도시)가 구비되어 반응액의 높이를 감지하도록 하는 것이 바람직하며, 상기 센서는 이송관의 밸브(80a)와 연결되어 센서에 의해 밸브가 자동으로 작동되도록 하는 것도 가능하다.
- [0069] 상기 제2반응기(200)로 반응물을 넘겨준 제1반응기(100)는 회분식으로 운전하는 경우 다시 고체 폴리에스터 폐기물이 투입되고, 올리고머 및 에틸렌글리콜 용액과 메탄올이 제1반응기(100)에 공급되어 앞서 설명된 과정을 반복하여 새로운 회분식 반응을 시작한다.
- [0070] 즉, 제1반응기(100)에서 고압 반응을 통하여 폴리에스터 폐기물을 DMT 및 올리고머로 변환 시키고, 제2반응기(200)에서는 메탄올리시스에 의해 연속적으로 DMT, EG, 올리고머, 메탄올 등을 기상으로 배출한다. 이때 제2반응기(200)의 액위가 낮아지면 제1반응기(100)의 반응물을 다시 제2반응기(200)로 이송하여 원하는 액위가 되도록 하고, 제1반응기(100)는 새로운 회분을 시작한다.
- [0071] 한편 제2반응기(200)에서 배출된 기상의 반응 생성물은 이송관(70b)에 의해 정류탑(300)으로 이송되어 정류탑(300) 하단부에 있는 액상과 직접 접촉시켜 DMT와 EG를 액화시키고, 메탄올은 기화되도록 한다. 이와 같은 직접 접촉에 의한 메탄올 및 다른 생성물을 분리함에 따라 많은 에너지를 절감할 수 있다.
- [0072] 또한 원료 메탄올을 정류탑(300) 상부에 주입하여 환류(reflux) 시키고, 이 액체 흐름과 반응 생성물의 기체 흐름을 단탑 또는 충전물 등에서 접촉시켜 탑 상부로 메탄올만을 분리한다. 분리된 메탄올 기체는 정류탑(300) 상부의 순환압축기(61) 또는 블로워를 이용하여 제2반응기(200)에 주입된다. 이 후 기포분산기(90)를 통하여 메탄올이 제2반응기(200) 내의 폴리에스터 용액과 접촉하여 메탄올리시스 반응이 일어나도록 한다.
- [0073] 또한 정류탑(300) 상부에서 배출되는 메탄올이 과량으로 배출되는 경우, 메탄올 기체의 일부를 역압 조절기(back pressure regulator, BPR)(31) 또는 기타의 압력조절 밸브를 이용하여 메탄올 저장조(30)에 저장하도록 하여 제2반응기(200)에 투입되는 메탄올의 양을 조절한다.
- [0074] 반면, 제2반응기(200)에 투입되는 메탄올의 양을 증가시킬 경우에는 메탄올 저장조(30)의 메탄올을 정류탑(300)의 상단부로 더 많이 투입하여 기화시켜 제2반응기(200)로 투입할 수 있다. 상기 정류탑(300) 하부의 DMT 농도는 메탄올 저장조(30)에서 이송관(120a)를 통하여 정류탑(300) 상부로 공급되는 원료 메탄올 주입량(환류량)

을 조절하여 탑 하부의 온도를 맞추어 조절하고, 정류탑(300) 하부의 가열량은 메탄올 기체의 순환 유속을 감안하여 결정한다.

상기 정류탑(300) 하단부에서 액화된 DMT와 EG는 결정화조(400)로 이송되어 상압에서 냉각에 의해 DMT를 결정화하고, 결정화조(400) 다음에 설치된 고액분리기(500)에서 DMT와 EG 리치한 메탄올 액상을 분리한다. 이어서 EG 리치한 메탄올 액상은 증류탑(600)으로 이송되어 EG, 메탄올, 일부 올리고머로 분리되고, 메탄올은 메탄올 저장조(30)로 저장하고, EG는 회수하여 제1반응기(100)에 투입할 수 있는 원료로 사용한다. 또한 증류탑(600)의 하단부에서 일부 얻어지는 올리고머도 제1반응기(100)로 투입하여 다시 해중합 되도록 한다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 폴리에스터 폐기물 원료화 장치의 개략도를 나타낸 것이다.

<도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

10 - 원료투입기 30 - 메탄올 저장조

31 - 역압 조절기

90 - 기포 분산기

200 - 제2반응기 300 - 정류탑

400 - 결정화조 500 - 고액 분리기

600 - 증류탑

70a, 70b, 110a, 120a, 120b, 130 - 이송관

80a, 80b - 이송 밸브

도면

도면1

