(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년09월20일
(11) 등록번호 10-0983349
(24) 등록일자 2010년09월14일

(51) Int. Cl.
C07C 51/02 (2006.01) *C07C 63/26* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2006-7015142
(22) 출원일자(국제출원일자) 2004년01월27일
심사청구일자 2009년01월23일
(85) 번역문제출일자 2006년07월26일
(65) 공개번호 10-2006-0127925
(43) 공개일자 2006년12월13일
(86) 국제출원번호 PCT/IB2004/000257
(87) 국제공개번호 WO 2005/082826
국제공개일자 2005년09월09일
(56) 선행기술조사문헌
GB0822834 A
US6580005 B1

(73) 특허권자
유니버시다드 이베로아메리카나 에이.씨.
멕시코 멕시코 디.에프. 01210 로마스 데 산타 페 프로롱가시온 파세오 데 라 레포마 넘버 880
(72) 발명자
프레고소-인판테 아르투로 과달루페
멕시코 씨.피. 01210 델레가시온 알바로 오브레곤 콜. 산타 페 토레 디-1302 자비에르 바로스 시에라 245
베가-랑헬 록산나
멕시코 디.에프. 53100 멕시코 씨디. 사텔리테 시 수이토 악토레스레오폴드 베리스타인 넘버 19
피구에로아-고메즈-크레스포 마리크루즈
멕시코 디.에프. 03020 멕시코 콜. 나르바르테 욱스말 넘버 26
(74) 대리인
박장원

전체 청구항 수 : 총 8 항 심사관 : 이영완

(54) 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET) 폐기물의 화학적재활용 방법

(57) 요 약

본 발명은 알코올계 반응 매질 중에서, PET 폐기물 입자를 화학양론적 또는 과화학양론적 양의 금속성 강염기와 반응시키는 비누화 반응 단계를 포함하는 PET 폐기물의 화학적 재활용 방법에 관한 것으로, 여기서 상기 반응은 바람직하게는 대기 하, 그의 비점에서 수행됨으로 해서, 반응 산물을 알코올계 반응 매질 내로 통합된 에틸렌 글리콜, 테레프탈산염, 및 염기 금속의 형태로 얻는다. 본 발명에 따라, 상기 반응에 의해, 상품 가치가 매우 높은 산물인 에틸렌 글리콜, 테레프탈산 및 그의 염을 얻을 수 있다.

특허청구의 범위

청구항 1

(a) PET 폐기물 입자를 물과 섞이지 않는 알코올계 반응 매질 중 화학양론적 양 또는 과량의 강염기 금속과 반응시켜 반응 산물로서 염기 금속과 테레프탈산과의 염 및, 알코올계 반응 매질에 혼입된 에틸렌 글리콜을 얻는 단계. 이 반응은 상기 알코올계 반응 매질의 비점까지의 온도 및 대기압 하에서 수행된다;

(b) i) 반응 혼합물을 90℃ 미만의 온도로 냉각하는 단계; ii) 테레프탈산 염을 용해시키기 위해 충분량의 물을 반응 매질에 첨가함으로써, 2개의 상, 즉 테레프탈산 염이 용해되어 있는 수성상과 에틸렌 글리콜이 혼입되어 있는 알코올계 반응 매질로 이루어진 유기상을 얻는 단계; 및 iii) 테레프탈산을 함유하는 수성상을 유기상으로부터 분리하는 액체-액체 분리 단계를 포함하여 이루어지는, 알코올계 반응 매질로부터 이러한 테레프탈산 염을 분리하는 단계;

(c) (b) 단계의 테레프탈산 염으로부터 테레프탈산을 얻고, 상기염을 테레프탈산 보다 강한 산과 반응시켜 테레프탈산을 결정으로서 침전시키는 단계로 되는 테레프탈산 형성 단계;

(d) (c) 단계에서 침전된 테레프탈산을 테레프탈산이 결정화된 매질로부터 분리하는 고체-액체 분리 단계; 및

(e) (b)단계에서 분리된 반응 매질로부터 에틸렌 글리콜과 알코올계 반응 매질을 분리하고 에틸렌 글리콜을 회수하는, 에틸렌 글리콜의 회수 단계

를 포함하여 이루어지는, PET 폐기물의 화학적 재활용 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 알코올계 반응 매질은 탄소수가 4-8개인 일차, 이차 또는 삼차의 직쇄형 또는 분지형 알코올 또는 그의 혼합물 중에서 선택된 1가 알코올로 이루어진 것인 PET 폐기물의 화학적 재활용 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, PET 폐기물 입자는 사용된 음료수 병 및 음료수 용기와 같은 어떤 원료로부터 얻어져도 무방하고, 상기 원료는 섬유, 필름 등과 같은 어떠한 형상이어도 좋은 것인 PET 폐기물의 화학적 재활용 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 비누화 반응 단계에서 사용되는 염기는 알칼리성 금속 수산화물 또는 알칼리토 금속 수산화물 중에서 선택되는 것인 PET 폐기물의 화학적 재활용 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 사용된 염기는 수산화나트륨 (NaOH) 또는 수산화칼륨 (KOH)인 것인 PET 폐기물의 화학적 재활용 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 테레프탈산 형성 단계인 (c) 단계에서, 이 반응이 일어나는 매질의 pH가 산성 pH에 도달할 때까지 진한 황산 또는 염산을 사용함으로써 테레프탈산 결정을 침전시키는 것인 PET 폐기물의 화학적 재활용 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 고체-액체 분리 단계인 (d) 단계에서, 테레프탈산 결정을, 결정화가 일어난 매질로부터 여과 공정에 의해 분리한 다음 세척 및 정제시키는 PET 폐기물의 화학적 재활용 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 에틸렌 글리콜의 회수 단계인 (e) 단계에서, 에틸렌 글리콜이 혼입되어 있는 알코올계 반응 매질을 증류시킴으로써, 알코올계 반응 매질로부터 에틸렌 글리콜을 분리 및 회수하는 PET 폐기물의 화학적 재활용 방법.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 폴리머 폐기물로부터 화학적 산물을 회수하기 위한 화학 산업 분야에서 사용되는 기술, 특히, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET) 폐기물의 화학적 재활용 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 현재, 폴리에스테르는 다양한 제품에서 널리 사용되고 있는데, 그 중에서도, PET로 더 많이 알려진 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (테레프탈산과 에틸렌 글리콜로부터의 포화 폴리에스테르)는 가장 널리 알려진 것 중 하나이다.

[0003] 최근, PET는 물이나 기타 병입 음료와 같은 다양한 액상 제품의 용기 제조를 위해 집중적으로 사용되기 때문에, 그 소비량이 폭증하고 있다. 전세계적으로 PET 소비량은 3대 주요 시장, 즉, 직물, 비디오 테이프 및 주로 음료의 병입 제조를 위한 포장 및 용기 산업 분야에서 천삼백만톤에 달하는 것으로 추산되고 있다.

[0004] 이와 관련해서, PET는 경량이고, 강도가 높으며, 가스 침투성이 낮고, 무엇보다 인체 건강에 무해하기 때문에 음료용 용기 제조에 특히 많이 사용되고 있다.

[0005] PET의 사용과 관련한 이러한 장점에도 불구하고, 이 재료는 그만큼이나 환경 문제를 일으키는데, 이는 PET병이 일단 폐기되면 큰 부피를 차지하고, 대기 및 생물학적 물질에 대한 내성이 크기 때문에 매우 느리게 분해되기 때문이다. 따라서, PET는 현재 오염 물질로서 분류되고 있다.

[0006] 이러한 생태학적 문제 및 경제적 문제를 해소하기 위해, 종래부터 다양한 기술과 공정에 의해 PET와 기타 폴리에스테르류의 재활용 방법이 연구되어 왔는데, 예를 들면 "자원 재활용법"으로 알려진 기술은 폐폴리머를 수집, 세척, 분쇄 및 과립화하여 이를, 고품질 및/또는 고순도 기준을 만족시킬 필요가 없는 여러 아이템을 생산하는

데 이용하는 단순한 공정으로 이루어진 것이다; 따라서, 이러한 재활용 기술의 응용 분야는 상당히 좁다.

[0007] 이와 달리, "화학적 재생법" (탈중합법)은 폴리머 사슬을 끊는 방법이다. 이와 관련해서, 종래 기술 분야에는 PET 또는 기타 폴리에스테르를 탈중합시키는 몇가지 중요한 화학적 공정이 있는데, 이러한 공정은 다음의 4가지 주요 그룹으로 분류할 수 있다: a) 해당, b) 알코올 분해, c) 가수분해 및 d) 비누화.

[0008] 해당 반응은 약 180 내지 250℃의 온도 조건에서 폴리에스테르를 에틸렌 글리콜과 같은 디올로 분해하는 것으로 이루어진다. 이 공정에 의해 PET가 분해될 경우, 결과적인 산물은 주로 비스(히드록시에틸)테레프탈레이트 (BHET)와 반응 매질에 통합되는 에틸렌 글리콜 (EG)이다. 이와 같이, 해당 공정의 단점 중 하나는, 반응을 수행하는데 고온을 필요로 하고, 이는 산업 규모에서 볼 때 막대한 에너지 소비를 수반한다.

[0009] 해당 분해의 일례는 유럽 특허출원 제 1,227,075 A1호에서 찾아볼 수 있는데 이 문헌은 폴리에스테르, 특히 PET로부터 디메틸 테레프탈레이트 (DMT)와 에틸렌 글리콜을 회수하는 방법을 개시하고 있다. 개시된 이 방법은 에틸렌 글리콜에서 폴리에스테르의 탈중합 촉매를 사용하고 있는 점을 눈여겨 볼 필요가 있는데, 이 반응은 175 내지 190℃의 온도 및 1 내지 5 atm (0.1 내지 0.5 Mpa)의 압력 하에서 일어난다.

[0010] 알코올 분해의 경우, 폴리에스테르를 알코올, 주로 메탄올로 분해하며, 이 때 탈중합은 200 내지 300℃의 온도 및 2 내지 300 atm의 압력 조건에서 일어난다; 이 방법은 이러한 압력을 견디는 장비를 필요로 한다는 단점이 있다. 다른 한편, PET가 분해될 때, 이러한 방법에 의해 얻어지는 주생성물은 디메틸 테레프탈레이트 (DMT)와 에틸렌 글리콜 (EG)이다.

[0011] US 5,051,528호에는 메탄올분해 공정이 개시되어 있는데, 이 방법에서는 테레프탈산과 에틸렌 글리콜 올리고머에 PET를 용해시킨 다음, 메탄올로 처리하여 DMT와 에틸렌 글리콜을 얻는다.

[0012] 가수분해에 의한 탈중합의 경우, OH 이온에 의해 에스테르 결합을 파괴시키는 것을 이용한다. 마찬가지로, 가수분해에는 다음의 변형법들이 있다:

[0013] i) 알칼리성 또는 염기성 가수분해. 이 방법에서는 수성 매질 중에서 폴리에스테르를 분해시키기 위해 알칼리, 주로 NaOH가 사용되며, 반응은 고온 및 고압에서 진행된다; 다른 예에서, 반응 매질은 에틸렌 글리콜일 수도 있다;

[0014] ii) 중성 가수분해. 이 경우 반응은 고온에서 물을 이용하여 일어난다;

[0015] iii) 산성 가수분해. 이 반응에서는 진한 황산을 사용하여 폴리에스테르를 분해시킨다.

[0016] 알칼리성 가수분해의 예는 유럽 특허출원 0 973 715 B1호에서 찾아볼 수 있는데, 이 방법에서는 PET를 수용액 중, 150 내지 280℃의 온도 범위에서 중탄산 암모니아 및 알칼리성 금속 중에서 선택된 반응성 제제와 함께 가열시킨다.

[0017] 마지막으로, 비누화를 이용한 탈중합 반응의 경우, PET를 용융시킨 다음, 수산화칼륨이나 수산화나트륨과 같은 강염기로 200℃를 넘는 온도에서 처리한다.

[0018] 전술한 내용과 관련해서, US 6,580,005 B1호에는 PET의 탈중합 공정이 개시되어 있는데, 이 방법은 전통적인 PET 분해 공정의 장점을 극복하는 것에 목표를 두고 있다. 특히, 이 문헌은 분쇄된 PET 폐기물로부터 테레프탈산을 회수하는 방법을 개시하고 있는데, 이 방법은 (a) 분쇄된 PET 폐기물을 에틸렌 글리콜 중, PET와 동몰량 또는 그 이상의 비율의 알칼리 존재 하에 연속 분해시켜, 테레프탈산 염과 에틸렌 글리콜을 연속적으로 제공하는, 분해 반응 단계; (b) 테레프탈산과 에틸렌 글리콜의 분해 반응으로부터 비롯된 테레프탈산 염으로부터 에틸렌 글리콜을 분리시키고, 테레프탈산 염은 물에 용해시키는 한편, 불용성 불순물은 제거시키는, 불순물의 용해 및 제거를 위한 고체-액체 분리 단계; (c) 상기 테레프탈산 염의 용액을 테레프탈산이 결정화될 수 있도록 산을 이용하여 중화시키는 중화/결정화 단계; (d) 테레프탈산 결정 덩어리를 고체-액체 분리시켜 테레프탈산 결정을 수득한 후 세정하는 세정/고체-액체 분리 단계; 및 (e) 테레프탈산 결정을 세정, 건조 및 분쇄하는 건조/분쇄 단계를 포함하여 이루어진다.

[0019] 전술한 방법으로부터, 분해 반응 단계에 고온, 특히, 130 내지 180℃ 범위의 고온이 필요하며, 이 출원 명세서의 실시예로부터, PET 사슬을 분해하기 위해서는 180 내지 190℃에 이르는 온도가 필요하다는 것을 다시 상기할 수 있다. 마찬가지로, 분해 반응에 앞서 분쇄된 PET를 100 내지 140℃의 온도 범위에서 가열하는 예열 단계, 또는 290 내지 330℃의 온도 범위에서 열분해시키는 단계가 행해진다는 점 역시 주목해야 한다. 전술한 전단계들뿐만 아니라, 후자의 단계에서도 고온이 필요함을 알 수 있다.

[0020] 전술한 방법의 또 다른 중요한 단점은 분해 반응에서 사용되는 알칼리로서 탄산나트륨을 사용한다는 것인데, 이로 인해, 이 화합물이 분해 반응 동안 이산화탄소를 발생킴으로 해서, 반응 압력을 증가시키고; 이에 따라, 이러한 가압 조건을 견딜 수 있도록 사용되는 장비를 고안해야만 하기 때문이다.

[0021] 간단히 말해서, 종래 기술에서 알려진 화학적 분해 방법은 중요한 결점들, 특히 이러한 방법이 고온 및/또는 고압에서 수행되는 탈중합 반응 단계를 포함함으로 해서, 고에너지 소비로 인해 경제적 관점에서 불리하다거나, 또는 고압을 견디는 장비를 필요로 한다는 점에서 매력적이지 못하다. 그 결과, 효율 뿐만 아니라, 경제적으로도 유리한 방법을 개발할 필요가 대두되었다.

[0022] 전술한 사정으로 인해, PET 폐기물의 화학적 재활용 방법의 개발을 통해 종래기술의 화학적 PET 분해 공정의 단점을 해소하려는 노력이 시도되었는데, 이 방법은 종래 기술의 탈중합 반응 공정에서 사용되는 것보다 저온에서 수행되는 탈중합 반응 단계 (비누화)를 포함하고, 여기서 상기 비누화 단계는 대기압 또는 그 이상에서 부가적으로 수행된다. 이러한 방법에 의해 회수된 산물은 출발 물질로서 사용될 수 있다.

[0023] 발명의 요약

[0024] 종래 기술의 결점들을 고려해서, 본 발명의 한가지 목적은 폐 PET로부터 상품 가치가 높은 화학 물질을 높은 효율로 얻기 위한, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 PET 폐기물의 실질적이면서도 간편한 화학적 재활용 방법을 제공하는 것으로, 상기 방법은 저온 및 바람직하게는 대기압 하에서 수행되는 탈중합 반응 (비누화) 단계를 포함하여 이루어진다.

[0025] 본 발명의 또 다른 목적은 PET 분해로부터 높은 전환율을 가능케 하는, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 PET 폐기물의 화학적 재활용 방법을 제공하는 것이다.

[0026] 본 발명의 또 다른 목적은 폴리에틸렌 테레프탈레이트 PET 폐기물의 화학적 재활용 방법을 제공하는 것으로, 이 방법에서는, 비누화 반응 단계 후의 후속 반응 단계에 의하여, 에틸렌 글리콜, 테레프탈산 또는 그의 염과 같은 생성물들을 회수함으로써 이렇게 회수된 화합물을 출발물질로서 재사용가능하게 할 수 있다.

[0027] 삭제

발명의 상세한 설명

[0028] 놀랍게도 PET는 종래 기술에 기재된 여하한 탈중합 반응 온도보다도 낮은 알코올계 반응 매질의 비점으로 정의되는 온도에서 수행되는 비누화 반응에 의해 탈중합될 수 있음과, 상기 비누화 단계는 대기압, 또는 그보다 높은 압력, 바람직하게는 대기압 하에서 수행될 수 있는 것으로 나타났다. 에틸렌 글리콜, 테레프탈산 또는 그의 염과 같은 상업적 가치가 높은 화합물을 회수하기 위하여, 비누화 반응 후 일련의 공정을 더욱 수행할 수 있다.

[0029] 본 발명의 특정 구체예에 따라 폴리에틸렌 테레프탈레이트 PET 폐기물의 화학적 재활용 방법이 개시되며, 이 방법의 일례는 다음 단계를 포함하여 이루어지는 것으로, 이는 어디까지나 설명 목적을 위한 예시로서 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다:

[0030] a) PET 폐기물 입자를 알코올계 반응 매질 중에서 화학양론적 양 또는 과량의 강염기 금속과 반응시키는 비누화 반응 단계. 여기서 상기 반응은 알코올계 반응 매질의 비점까지의 온도에서 일어나며, 반응 산물로서 테레프탈산과 염기성 금속과의 염 및 에틸렌 글리콜이 얻어지고, 여기서 후자, 즉 에틸렌 글리콜은 알코올계 반응 매질 중에 통합되어 있다. 바람직한 구체예에서, 비누화 반응 단계는 대기압에서 수행되며, 대기압보다 높은 압력에서 수행할 수도 있다.

[0031] b) 얻어진 테레프탈산 염의 분리 단계. 여기서 후자는 알코올계 반응 매질로부터 분리된다;

[0032] c) (b) 단계의 테레프탈산 염으로부터 테레프탈산을 얻는 단계로서, 상기 염을 테레프탈산보다 더 강한 산과 반응시켜 테레프탈산을 결정으로서 침전시키는, 테레프탈산 형성 단계;

[0033] (d) (c) 단계에서 침전된 테레프탈산을 그것이 결정화된 매질로부터 분리시키는, 고체-액체 분리 단계;

[0034] (e) (b) 단계에서 분리된 반응 매질로부터 에틸렌 글리콜과 알코올계 반응 매질을 분리 및 회수시키는, 에틸렌 글리콜 회수 단계.

[0035] 전술한 방법과 관련해서, PET 폐기물 입자는 사용된 바 있는 음료수병 및 포장재와 같은 어떠한 원료로부터 얻

어져도 무방하며, 섬유, 필름 등과 같은 모든 공지의 형태일 수 있다.

[0036] 비누화 반응 단계에서, PET와의 반응에 사용되는 염기는 알칼리성 금속 수산화물 또는 알칼리토 금속 수산화물 중에서 선택되며, 수산화나트륨 (NaOH) 또는 수산화칼륨 (KOH)이 바람직한 구체예이다.

[0037] 비누화 반응이 일어나는 알콜올계 반응 매질은, 기본적으로: 일가 또는 다가 알코올, 일가 알코올의 혼합물, 다가 알코올의 혼합물 또는 일가 알코올과 다가 알코올과의 혼합물로 구성될 수 있다. 본 발명의 바람직한 구체예에서, 알코올계 반응 매질은 탄소 원자 1-8개의 일차, 이차, 또는 삼차 직쇄형 또는 분지형 일가 알코올 또는 이들의 혼합물을 포함한다. 바람직한 구체예에서, 알코올계 반응 매질은 메탄올/에탄올의 20:80 v/v 혼합물이다.

[0038] 본 발명의 화학적 재활용 방법의 또 다른 구체예에서, 테레프탈산 염의 분리 단계와 관련해서, 이 단계는 알코올계 반응 매질이 물과 섞이지 않을 경우, 이러한 분리 단계는 다음의 단계들, 즉: i) 반응 혼합물을 90℃ 미만의 온도로 냉각하고; ii) 테레프탈산 염을 용해시키기 위해 충분량의 물을 반응 매질에 첨가함으로써, 2개의 상, 즉 테레프탈산 염이 용해되어 있는 수성상과 에틸렌 글리콜이 혼입되어 있는 알코올계 반응 매질로 이루어진 유기상을 얻고; iii) 테레프탈산을 함유하는 수성상을 유기상으로부터 분리하는 액체-액체 분리 단계를 포함하여 이루어진다. 이어서, 상기 분리된 수성상을 (c) 단계에서 처리하여 테레프탈산을 형성시키는 한편, 분리된 유기상은 단계 (e)를 거쳐 에틸렌 글리콜을 회수한다.

[0039] 본 발명의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 PET 폐기물의 화학적 재활용 방법의 또 다른 구체예에 있어서, 알코올계 매질이 물과 섞이는 경우, 테레프탈산 염의 분리 단계는 다음의 단계들, 즉: i) 필요에 따라 비누화 반응의 (a) 단계의 반응 혼합물을 냉각시키는 단계; ii) 반응 혼합물을 여과시켜 형성된 테레프탈산 염의 결정을 에틸렌이 혼입되어 있는 알코올계 반응 매질로부터 분리하는 단계; 및 iii) 분리된 결정을 유기 용매로 세척하여 테레프탈산 염에 혼입되어 있을 수 있는 에틸렌 글리콜 잔기와 알코올계 매질을 제거하는 단계를 포함하여 이루어진다. 이어서, 분리된 테레프탈산 염은 (c) 테레프탈산의 형성 단계를 거치는 한편, 에틸렌 글리콜이 혼입된 알코올계 매질은 (d) 회수 단계를 거치도록 한다.

[0040] 용매는 메탄올, 에탄올, 아세톤, 디클로로메탄, 클로로포름 또는 알코올계 반응 매질과 섞일 수 있는 기타 비활성 유기 용매 중에서 선택된다.

[0041] 다른 한편, 분리된 테레프탈산 염으로부터 테레프탈산을 형성시키는 단계의 경우, 이 반응이 일어나는 매질이 산성 pH가 될 때까지, 테레프탈산 염을 진한 황산이나 염산과 같이, 테레프탈산보다 강한 산과 반응시킴으로써, 테레프탈산 결정을 침전시킨다. 이들 결정을 나중에 단계 (d)의 고체-액체 분리 단계에서 분리하고, 바람직하게는, 여과 공정 및 이어서 종래 기술에 알려진 다양한 세척 및 정제 단계를 거쳐, 출발 물질로서 사용가능한 테레프탈산을 얻는다.

[0042] 본 발명의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 PET 폐기물의 화학적 재활용 방법에 있어서, 한가지 목적은 비누화 반응시 형성된 에틸렌 글리콜을 회수함으로써, 일단 테레프탈산염으로부터의 결정이 (b) 단계에서 분리되면, 에틸렌 글리콜이 혼입된 알코올계 반응 매질을 증류시키거나 또는 액체-액체 분리에 관한 기타 공지 종래 기술로 처리하여, 분리 단계를 수행함으로써, 출발 물질로서 다시 사용할 수 있는 에틸렌 글리콜과 알코올계 매질을 개별적으로 회수시키는 것이다.

[0043] 본 발명의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 PET 폐기물의 화학적 재생 방법을 이하에 실시예를 들어 더욱 상세히 설명하나, 이들 예는 어디까지나 설명을 위해 제시되니 것으로서, 본 발명이 이들 실시예로 제한되는 것은 아니다.

실 시 예

[0044] **실시예 1**

[0045] PET 폐기물 병을 작은 조각들로 절단하여, 이들 조각 3 g을 100 ml 들이 둥근바닥 플라스크에 넣고 1.5 g NaOH 플레이크와 30 ml의 옥탄올과 한데 혼합하였다. 이 혼합물을 연속적으로 교반하면서 환류 온도 (약 183℃)에서 15분간 유지시켰다. 그 후, 반응 혼합물을 냉각시키고 물 50 ml를 플라스크에 첨가하여 잔류 고체 (테레프탈산 나트륨)을 용해시킨 다음, 플라스크 내용물을 여과시켜 미반응 PET의 양을 측정하자, 0으로 나타났다. 여과된 액체, 즉 한가지는 수성상이고 또 하나는 유기상인 여과된 액체를 분리 깔대끼에 부어 두개의 상을 분리시켰다. 그 후, 수성상을 산성 pH에 도달할 때까지 염산 농축물을 첨가함으로써, 침전된 테레프탈산을 여과, 세척 및 건조시키자, 얻어진 생성물의 수율은 96 중량%였다. 이렇게 얻은 생성물은 IR 분광학에 의한 측정값은, 테레프탈

산에 대해 문헌에 보고된 것과 동일한 값을 갖는 것으로 분류되었다.

[0046] **실시예 2**

[0047] 반응에 에틸렌 글리콜 20 ml를 사용하고; 일단 혼합물을 가열하여 183℃에서 5분간 유지시킨 후, 이를 냉각하고 플라스크 내용물을 여과하여 반응중 형성된 테레프탈산 나트륨으로부터 에틸렌 글리콜을 분리한 것을 제외하고 실시예 1의 공정을 반복하였다. 침전물(염)을 에탄올로 세정하여 침전물 중에 혼입된 에틸렌 글리콜을 회수하였다. 테레프탈산 나트륨은 3.2 g이었고 이는 98% 수율에 해당한다. 에탄올을 세척액으로부터 증발시켜 에틸렌 글리콜을 회수하고, 이를 다시 사용하였다.

[0048] **실시예 3**

[0049] 헥산올 20 ml를 사용하고; 혼합물을 147℃에서 가열한 후 15분간 유지시킨 다음, 냉각시킨 것을 제외하고 실시예 1의 공정을 반복하였다. 플라스크 내용물을 여과하여 형성된 테레프탈산 나트륨으로부터 액상을 분리하고, 테레프탈산을 아세톤으로 세정하여 헥산올과 침전물 중에 혼입된 에틸렌 글리콜을 회수하였다. 이렇게 얻은 염을 PET 폐기물 잔사 없이 물에 용해시켰다. 아세톤을 세척액으로부터 증발시켜 헥산올과 에틸렌 글리콜을 회수하였다.

[0050] **실시예 4**

[0051] 둥근 바닥 플라스크에 작은 조각으로 절단된 PET 1 g과 NaOH 0.5 g을 넣고 반응 매질로서 10 ml 1-펜탄올을 사용하여 반응시켰다; 반응 온도는 124℃였고 이 온도에서 10분간 유지시켰다. 반응 혼합물을 12 ml의 물로 처리하여, 형성된 백식 침전물 (테레프탈산 나트륨)을 용해시킴으로써 유기상과 수성상의 2개의 상을 얻었다. 이들 2개의 상들을 분리 깔때기에서 분리시켜, 수성상은 여과하여 불용성 불순물을 제거하였다. 일단 수성상을 여과한 후, 이를 pH가 약 2가 될 때까지 황산으로 처리함으로서, 테레프탈산을 침전시켰다. 백색 침전물을 여과하고 물로 세척한 다음 건조시켰다. 얻어진 테레프탈산의 중량은 0.83 g으로서, 96% 수율을 나타내었다.

[0052] **실시예 5**

[0053] 비누화 반응에 7 ml의 1-부탄올을 사용하여, 108℃에서 15분간 비누화를 수행한 것을 제외하고 실시예 4의 방법을 반복하였다. 일단 테레프탈산이 결정화되면 이를 건조시켜, 이 화합물 0.83 g을 얻었다. 수율 96%.

[0054] **실시예 6**

[0055] 500 ml 들이 유리 반응기에서, 150 ml의 1-프로판올 중 분쇄된 PET 폐기물 30 g을 15 g의 NaOH와 89℃의 온도 조건에서 격렬하게 기계 교반시키면서 15분간 반응시켰다. 얻어진 반응 혼합물을 필터 스크린을 이용하여 여과시켜 잔여 입자를 제거하였다. 여과된 액체를 진한 염산과 반응시켜 테레프탈산을 형성시킨 후 이를 침전시켰다. 그 후, 얻어진 혼합물을 여과하여, 침전물로부터 테레프탈산을 회수하는 한편, 1-프로판올과 에틸렌 글리콜을 증류에 의해 여액으로부터 회수하였다. PET 잔사의 양은 1.1 g이었으며, 96% 전환율을 나타낸다.

[0056] **실시예 7**

[0057] PET 1 g을 작은 조각으로 절단하고, 이를 78℃의 온도에서 1-펜탄올/에탄올의 40:60 v/v 혼합물 7 ml 및 0.5 g NaOH와 5분간 반응시켰다. 반응 혼합물에 12 ml의 물을 첨가하여 침전물 (테레프탈산 나트륨)을 용해시킴으로써 2개의 상을 얻었다. 얻어진 혼합물을 여과하고 잔사를 세정 및 건조시켜 PET의 전환율을 구하였다. PET 잔사는 0.02 g으로 칭량되었으며, 이는 98%의 전환율을 나타내는 것이다. 수성상을 황산으로 처리함으로써, 테레프탈산을 침전시킨 다음 이를 여과, 세정 및 칭량하였다. 수용액으로부터의 테레프탈산의 회수율은 95%가 넘었다.

[0058] **실시예 8**

[0059] 에탄올 7 ml를 사용하고, 73℃에서 15분간 비누화 반응을 수행한 것을 제외하고 실시예 7의 방법을 반복하였다. 반응 종료 후 물을 첨가하여, 형성된 테레프탈산을 용해시킨 다음, 이 혼합물을 여과하여 미반응 PET를 분리하자, 0.31 g인 것으로 나타났으므로, 전환율은 69%였다. 이어서 여액을 황산으로 처리하여 테레프탈산을 회수하였다.

[0060] **실시예 9**

[0061] 59℃에서 20분간 메탄올 7 ml를 사용한 것을 제외하고 실시예 7의 방법을 반복하였다. 비누화 반응 종료 후, 충분량의 물을 가하여 형성된 테레프탈산 염을 용해시킨 다음, 플라스크 내용물을 여과하여 미반응 PET 잔사를 분리하자, 이는 0.25 g인 것으로 나타났으므로, 75%의 전환율을 나타내었다. 이어서 여액을 황산으로 처리하여 테

레프탈산을 회수하였다.

[0062] 전술한 실시예들은 모두 대기압 550 mg Hg (0.74 atm)의 해발 2,240 미터에 위치하는 멕시코 시티에서 수행되었다는 점에 주목되어야 한다; 따라서, 알코올계 매질의 비점은 760 mm Hg (1 atm)의 대기압 하에서 공지된 값 보다 낮았다.

[0063] 전술한 바에 따라, 본 발명의 PET 폐기물을 화학적으로 재생시키는 방법은 종래 기술의 탈중합 반응에서 사용되는 것보다 낮은 온도, 바람직하게는 대기압에서 수행되는 비누화 반응에 의해 이러한 화합물의 화학적 분해를 가능케 해주는 것이다. 마찬가지로, 사용되는 알코올에 따라, 수율이 96%에 달한다. 따라서, 당업자라면, 본 발명 명세서에 개시된 PET의 화학적 분해 방법의 구체예들은 단지 설명 목적을 위해 제시된 것일 뿐이며, 다른 많은 변형례와 구체예가 본 발명의 범위를 벗어남이 없이 가능하다는 것으로부터, 본 발명이 이들 실시예로 한정되는 것이 아님을 잘 이해할 것이다.

[0064] 이제까지 비록 몇가지 구체예를 들어 본 발명을 설명하였지만, 수많은 변형을 가할 수 있으며, 예컨대, 비누화 반응에 사용된 염기, 알코올계 매질의 선택, 및 이러한 반응이 일어나는 압력 뿐만 아니라, 에틸렌 글리콜, 테레프탈산 및 그의 염을 회수하는 방법에 변형을 가할 수 있음을 다시 한번 강조한다. 따라서, 본 발명은 종래 기술에 의해 요구되는 것과 첨부된 특허청구범위에 의한 것을 제외하고는 한정되지 않는다.