



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0156804
(43) 공개일자 2022년11월28일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10G 1/00 (2006.01) C08F 10/02 (2006.01)
C10B 53/07 (2006.01) C10G 1/10 (2006.01)
C10G 51/04 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C10G 1/002 (2013.01)
C08F 10/02 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2022-7024209
- (22) 출원일자(국제) 2022년12월23일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2022년07월13일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2020/066822
- (87) 국제공개번호 WO 2021/201932
국제공개일자 2021년10월07일
- (30) 우선권주장
63/002,053 2020년03월30일 미국(US)
63/002,020 2020년03월30일 미국(US)
- (71) 출원인
세브란 유.에스.에이.인크.
미합중국 94583 캘리포니아주 샌래몬 불링거 캐년
로드 6001
- (72) 발명자
팀켄, 헤-경
미국 캘리포니아주 94583 샌래몬 피.오. 박스
6006
맥코드, 카메론
미국 캘리포니아주 94583 샌래몬 피.오. 박스
6006 세브란 코포레이션
- (74) 대리인
특허법인충정

전체 청구항 수 : 총 31 항

(54) 발명의 명칭 정제 FCC 또는 FCC/알킬화 장치를 통한 플라스틱 폐기물의 폴리에틸렌으로 의 순환 경제

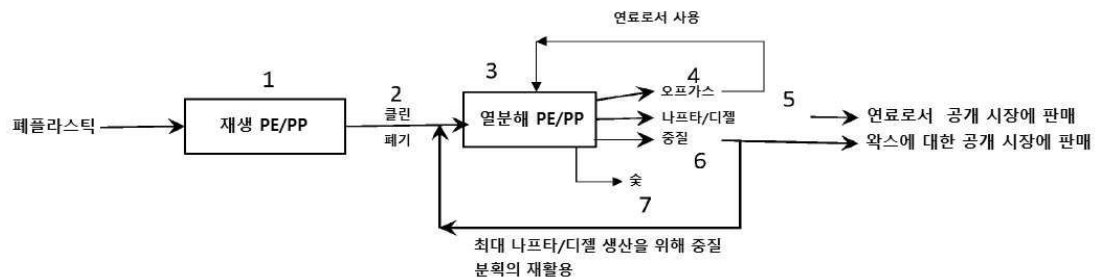
(57) 요약

일 실시양태에서, 폐 플라스틱을 폴리에틸렌 중합을 위한 재활용물로 전환시키기 위한 연속 공정이 제공된다. 이 공정은 폴리에틸렌 및/또는 폴리프로필렌을 함유하는 폐 플라스틱을 선택하는 단계, 및 폐 플라스틱을 열분해 반응기를 통해 통과시켜 폴리올레핀 폐기물의 적어도 일부를 열적으로 분해하고 열분해된 유출물을 생성하는 단계

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1

도 1(기본 케이스)
연료 또는 왁스로 폐플라스틱의 열분해



를 포함한다. 상기 열분해된 유출물은 오프가스, 나프타/디젤 및 중질 분획을 포함하는 열분해 오일 및 선택적으로 왁스, 및 숯으로 분리된다. 상기 열분해 오일은 정제 FCC 장치로 전달되고, 여기서 액체 석유 가스 C₃ 올레핀/파라핀 혼합물 분획 및 뿐만 아니라 C₄ 올레핀/파라핀 혼합물 분획이 회수된다. 일 실시양태에서, 상기 열분해 오일은 먼저 FCC 공급물 전처리기로 전달된다. 상기 액체 석유 가스 C₃ 올레핀/파라핀 혼합물 분획은 에틸렌 생산을 위해 증기 분해기로 전달된다. C₄ 올레핀/파라핀 혼합물 분획은 정제 알킬화 장치로 전달되고, 이로부터 에틸렌을 생산하는 스트림 분해기를 위한 n-부탄 및 나프타 공급물이 회수된다.

(52) CPC특허분류

C10B 53/07 (2013.01)

C10G 1/10 (2013.01)

C10G 51/04 (2013.01)

C10G 2300/1003 (2013.01)

C10G 2300/1044 (2013.01)

C10G 2300/1081 (2013.01)

C10G 2400/20 (2013.01)

Y02P 20/143 (2020.08)

Y02P 20/582 (2020.08)

명세서

청구범위

청구항 1

폐 플라스틱을 폴리에틸렌 중합을 위한 재활용물로 전환시키기 위한 연속 방법으로서,

- (a) 폴리에틸렌 및/또는 폴리프로필렌을 함유한 폐 플라스틱을 선택하는 단계;
- (b) 단계 (a)로부터의 상기 폐 플라스틱을 열분해 반응기를 통해 통과시켜 폴리올레핀 폐기물의 적어도 일부를 열적으로 분해하고 열분해된 유출물을 생성하는 단계;
- (c) 상기 열분해된 유출물을 오프가스, 숯 및 나프타/디젤 분획 및 중질 분획을 포함하는 열분해 오일 및 선택적으로 열분해 왁스로 분리하는 단계;
- (d) 단계 (c)로부터의 상기 열분해 오일 및 왁스를 정제 FCC 장치로 전달하는 단계;
- (e) 상기 FCC 장치로부터 액체 석유 C₃ 올레핀/파라핀 혼합물 분획을 회수하는 단계;
- (f) 상기 액체 석유 가스 C₃ 올레핀/파라핀 혼합물 분획을 에틸렌 생산을 위한 증기 분해기로 전달하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 열분해 오일 및 왁스가 상기 정제 FCC 장치 이전에, FCC 공급물 전처리기 장치로 먼저 전달되는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 부탄 및 부텐을 포함하는 액체 석유 C₄ 올레핀/파라핀 혼합물 분획이 상기 FCC 장치로부터 회수되어 정제 알킬화 장치로 전달되는 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 알킬화 가솔린 및 n-부탄 분획이 상기 알킬화 장치로부터 회수되어 에틸렌을 생성하는 스트림 분해기로 전달되는 방법.

청구항 5

제3항에 있어서, 가솔린 및 중질 분획이 상기 정제 FCC 장치로부터 회수되는 방법.

청구항 6

제3항에 있어서, 알킬화 가솔린 분획이 상기 정제 알킬화 장치로부터 회수되는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 단계 (f)에서 생성된 에틸렌이 후속적으로 중합되는 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 중합된 에틸렌으로부터 폴리에틸렌 제품이 제조되는 방법.

청구항 9

제5항에 있어서, 상기 정제 FCC 장치로부터 회수된 상기 가솔린이 상기 알킬화 장치로부터 회수된 알킬화 가솔린 분획의 적어도 일부와 조합되는 방법.

청구항 10

제5항에 있어서, 상기 FCC 및 알킬화 장치에 의해 생성된 상기 가솔린의 양은 재활용된 열분해 오일에 의해 증가되는 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 단계 (d)에서 상기 오일이 상기 FCC 장치로 전달되기 전에, 단계 (c)의 회수된 열분해 오일로부터 적어도 일부 오염물질이 제거되는 방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 단계 (a)에서 선택된 상기 폐 플라스틱은 플라스틱 분류 그룹 2, 4 및/또는 5 유래인 것인 방법.

청구항 13

폐 플라스틱을 폴리에틸렌 중합을 위한 재활용물로 전환시키기 위한 연속 방법으로서,

- (a) 폴리에틸렌 및/또는 폴리프로필렌을 함유하는 폐 플라스틱을 선택하는 단계;
- (b) 단계 (a)로부터의 상기 폐 플라스틱을 열분해 반응기를 통해 통과시켜 상기 폴리올레핀 폐기물의 적어도 일부를 열적으로 분해하고 열분해된 유출물을 생성하는 단계;
- (c) 상기 열분해된 유출물을 오프가스, 숯 및 나프타/디젤 분획 및 중질 분획을 포함하는 열분해 오일로 분리하는 단계;
- (d) 상기 열분해 오일을 정제 FCC 장치로 전달하는 단계;
- (e) 상기 FCC 장치로부터 부탄 및 부텐을 포함하는 액체 석유 가스 C₄ 올레핀/파라핀 혼합물 분획을 회수하는 단계;
- (f) 액체 석유 가스 C₄ 올레핀/파라핀 혼합물 분획을 알킬화 장치로 전달하는 단계;
- (g) 상기 알킬화 장치로부터 n-부탄 및 나프타 분획의 일부를 회수하는 단계; 및
- (h) 상기 n-부탄 및 나프타 분획의 일부를 에틸렌 생산을 위한 증기 분해기로 전달하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 정제 FCC 장치로부터 가솔린 및 중질 분획이 회수되는 방법.

청구항 15

제13항에 있어서, 상기 정제 알킬화 장치로부터 알킬화 가솔린 분획이 회수되는 방법.

청구항 16

제14항에 있어서, 상기 정제 FCC 장치로부터 회수된 상기 가솔린은 상기 알킬화 장치로부터 회수된 알킬화 가솔린 분획과 조합되는 방법.

청구항 17

제13항에 있어서, 단계 (d)에서 상기 오일이 상기 FCC 장치로 전달되기 전에 단계 (c)의 상기 회수된 열분해 오일로부터 적어도 일부 오염물질이 제거되는 방법.

청구항 18

제13항에 있어서, (a)에서 선택된 상기 폐 플라스틱은 플라스틱 분류 그룹 2, 4 및/또는 5 유래인 것인 방법.

청구항 19

제16항에 있어서, 상기 FCC 및 알킬화 장치에 의해 생성된 상기 가솔린의 양은 재활용된 열분해 오일에 의해 증가되는 방법.

청구항 20

제13항에 있어서, 단계 (h)에서 생성된 에틸렌이 후속적으로 중합되는 방법.

청구항 21

제20항에 있어서, 상기 중합된 에틸렌으로부터 폴리에틸렌 제품이 제조되는 방법.

청구항 22

제13항에 있어서, 상기 FCC 장치로부터 C₃ 올레핀/파라핀 혼합물 분획을 수집하고 상기 분획을 에틸렌 생산을 위한 증기 분해기로 전달하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 23

폐 플라스틱을 폴리에틸렌 중합을 위한 재활용물로 전환시키기 위한 연속 방법으로서,

- (a) 폴리에틸렌 및/또는 폴리프로필렌을 함유하는 폐 플라스틱을 선택하는 단계;
- (b) 단계 (a)로부터의 상기 폐 플라스틱을 열분해 반응기를 통해 통과시켜 상기 폴리올레핀 폐기물의 적어도 일부를 열적으로 분해하고 열분해된 유출물을 생성하는 단계;
- (c) 상기 열분해된 유출물을 오프가스, 슛, 및 나프타/디젤 분획 및 중질 분획을 포함하는 열분해 오일로 분리하는 단계;
- (d) 단계 (c)로부터의 상기 열분해 오일을 정제 FCC 장치로 전달하는 단계;
- (e) 상기 FCC 장치로부터 액체 석유 가스 C₃ 올레핀/파라핀 혼합물 분획을 회수하는 단계;
- (f) 상기 C₃ 파라핀 및 C₃ 올레핀을 상이한 분획으로 분리하는 단계; 및
- (h) 상기 C₃ 파라핀 분획을 에틸렌 생산을 위한 증기 분해기로 전달하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 24

폐 플라스틱을 폴리에틸렌 중합을 위한 재활용물로 전환시키는 연속 방법으로서,

- (a) 폴리에틸렌 및/또는 폴리프로필렌을 함유하는 폐 플라스틱을 선택하는 단계;
- (b) 단계 (a)로부터의 상기 폐 플라스틱을 열분해 반응기를 통해 통과시켜 상기 폴리올레핀 폐기물의 적어도 일부를 열적으로 분해하고 열분해된 유출물을 생성하는 단계;
- (c) 상기 열분해된 유출물을 오프가스, 슛 및 나프타/디젤 분획 및 중질 분획을 포함하는 열분해 오일 및 선택적으로 열분해 왁스로 분리하는 단계;
- (d) 단계 (c)로부터의 상기 열분해 오일 및 왁스를 정제 FCC 공급물 전처리 장치로 전달하는 단계;
- (e) 상기 FCC 공급물 전처리 장치로부터 중질 분획을 회수하고 이를 정제 FCC 장치로 전달하는 단계;
- (f) 상기 FCC 장치로부터 액체 석유 가스 C₃ 올레핀/파라핀 혼합물 분획을 회수하는 단계;
- (g) 상기 C₃ 혼합물을 에틸렌 생산을 위한 증기 분해기로 전달하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 25

제24항에 있어서, 상기 정제 FCC 장치로부터 가솔린, C₄ 스트림, 및 중질 분획이 회수되는 방법.

청구항 26

제25항에 있어서, 상기 정제 FCC 장치로부터 회수된 상기 가솔린은 가솔린 블렌딩 풀(pool)로 이송되는 방법.

청구항 27

제25항에 있어서, 상기 정제 FCC 장치로부터 회수된 상기 중질 분획 및 C₄ 스트림은 클린 가솔린 및 디젤로 업그레이드하기 위한 정제 장치로 이송되는 방법.

청구항 28

제24항에 있어서, 단계 (e)에서 상기 오일 및 왁스가 상기 FCC 장치로 전달되기 전에, 황, 질소, 인 실리카, 디엔 및 금속 오염물질이 단계 (c)의 회수된 상기 열분해 오일로부터 상기 FCC 공급물 전처리 장치에 의해 제거되는 방법.

청구항 29

제24항에 있어서, 단계 (a)에서 선택된 상기 폐 플라스틱은 플라스틱 분류 그룹 2, 4 및/또는 5에서 유래하는 것인 방법.

청구항 30

제24항에 있어서, 단계 (h)에서 생성된 상기 에틸렌은 후속적으로 중합되는 방법.

청구항 31

제25항에 있어서, 상기 FCC 장치에 의해 생성된 상기 가솔린의 양은 재활용된 열분해 오일에 의해 증가되는 방법.

발명의 설명

기술분야

배경기술

- [0001] 세계는 극도로 빠른 성장의 플라스틱 생산을 보여주고 있다. 플라스틱유럽 마켓 리서치 그룹(PlasticsEurope Market Research Group)에 따르면 전 세계 플라스틱 생산은 2016년 3억 3천 5백만 톤, 2017년 3억 4천 8백만 톤, 2018년 3억 5천 9백만 톤이었다. McKinsey & Company에 따르면 전 세계 플라스틱 폐기물 양은 2016년에 연간 약 2억 6천만 톤으로 추산되었고, 현재의 궤도가 계속된다면 2030년까지 연간 4억 6천만 톤에 이를 것으로 전망된다.
- [0002] 일회용 플라스틱 폐기물은 점점 더 중요한 환경 문제가 되고 있다. 바로 지금도 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 폐플라스틱을 부가가치가 있는 화학제품 및 연료 제품으로 재활용할 수 있는 옵션은 거의 없는 것으로 나타난다. 현재, 화학적 재활용을 통해서는 소량의 폴리에틸렌과 폴리프로필렌만이 재활용되며, 여기서 재활용 및 클리닝된 중합체 펠릿은 열분해 장치에서 열분해되어 연료(나프타, 디젤), 스트림 분해기 공급물 또는 슬랙 왁스가 된다.
- [0003] 폐플라스틱을 탄화수소 유탄제로 전환시키는 공정은 알려져 있다. 예를 들어, 미국 특허 제3,845,157호는 합성 탄화수소 유탄제의 생산을 위해 추가로 가공되는 에틸렌/올레핀 공중합체와 같은 기체 생성물을 형성하기 위한 폐 또는 순수(virgin) 폴리올레핀의 분해(cracking)를 개시한다. 미국 특허 제4,642,401호는 분쇄된 폴리올레핀 폐기물을 150 내지 500°C의 온도 및 20 내지 300 bar의 압력에서 가열함에 의한 액체 탄화수소의 생산을 개시한다. 미국 특허 제5,849,964호는 폐 플라스틱 물질이 휘발성 상 및 액체 상으로 탈중합되는 공정을 개시한다. 휘발성 상은 기체 상 및 응축물로 분리된다. 액체 상, 응축물 및 기체 상은 표준 정제 기술의 사용에 의해 액체 연료 성분으로 정제된다. 미국 특허 제6,143,940호는 폐 플라스틱을 중질 왁스 조성물로 전환시키는 절차를 개시한다. 미국 특허 제6,150,577호는 폐플라스틱을 유탄유로 전환시키는 공정을 개시한다. EP0620264는 유동층에서 폐기물을 열분해하여 왁스 생성물을 형성하고, 선택적으로 수소화처리를 사용한 다음, 촉매 이성질체화 및

분별하여 윤활유를 회수함으로써 폐(waste) 또는 순수(virgin) 폴리올레핀으로부터 윤활유를 생산하는 방법을 개시한다.

- [0004] 폐 플라스틱을 윤활유로 전환시키는 공정에 관한 다른 문헌으로는 미국 특허 제6,288,296호; 제6,774,272호; 제 6,822,126호; 제7,834,226호; 제8,088,961호; 제8,404,912호; 및 제8,696,994호; 및 미국 특허 공개 번호 제 2019/0161683호; 제2016/0362609호; 및 제2016/0264885호를 포함한다. 전술한 특허 문헌은 그 전체가 본원에 참고로 포함된다.
- [0005] 열분해를 통해 화학적 재활용하는 현재의 방법은 플라스틱 산업에 큰 영향을 미칠 수 없다. 현재 열분해 조작은 품질이 좋지 않은 연료 성분(나프타 및 디젤 범위 제품)을 생산하지만, 이들 생성물을 연료 공급물에 블렌딩할 수 있을 정도로 충분한 양은 아니다. 그러나, 환경 문제를 해결하기 위해 매우 다량의 폐 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌이 재활용되어야 한다면, 이러한 간단한 블렌딩은 계속될 수 없다. 열분해 장치에서 생성된 대로의 생성물은 운송 연료에 다량(예를 들어, 5 내지 20 vol% 블렌딩)으로 블렌딩되기에는 품질이 너무 좋지 않다.
- [0006] 환경 영향을 줄이기 위해 산업적으로 상당한 양의 일회용 플라스틱의 재활용을 달성하기 위해서는 보다 강력한 공정이 필요하다. 개선된 공정은 소비된 폐 플라스틱이 중합체 및 고부가가치의 부산물에 대한 출발 물질로서 효과적으로 재활용되는, 폐 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 플라스틱에 대한 "순환 경제"를 확립해야 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

과제의 해결 수단

- [0007] 폐플라스틱을 폴리에틸렌 중합을 위한 재활용물로 전환시키기 위한 연속 공정이 제공된다. 이 공정은 폴리에틸렌 및/또는 폴리프로필렌을 함유한 폐 플라스틱을 선택하는 것을 포함한다. 그 다음, 이러한 폐 플라스틱은 열분해 반응기를 통과하여 폴리올레핀 폐기물의 적어도 일부를 열 분해하고 열분해된 유출물(effluent)을 생성한다. 열분해된 유출물은 오프가스, 열분해 오일 및 선택적으로 나프타/디젤 및 중질 분획을 포함하는 열분해 왁스, 및 숯(char)으로 분리된다.
- [0008] 정제 공장에 이 공정의 혼입은 본 공정의 중요한 측면이며, 폴리에틸렌과 같은 일회용 폐 플라스틱에 대한 순환 경제를 창조할 수 있게 한다. 따라서, 열분해 장치의 전체 액체 분획인 열분해 오일 및 왁스는 액체 석유 올레핀 스트림을 회수할 수 있는 정제소 FCC 장치로 전달된다. 이러한 액체 석유 올레핀 스트림은 에틸렌 생산을 위한 증기 분해기 또는 알킬화 가솔린 및 nC₄ 분획이 회수되는 정제소 알킬화 장치로 직접 전달될 수 있다. 이 분획 nC₄는 그 다음 에틸렌 생산을 위한 증기 분해기로 전달된다.
- [0009] 일 실시양태에서, 열분해 장치로부터의 전체 액체 분획인 열분해 오일 및 왁스는 정제소 FCC 공급 전처리 장치로 전달된다. 이 장치는 FCC 장치 촉매 성능을 해치는 황, 질소, 인, 실리카, 디엔 및 금속을 제거하는 데 효과적이다. 또한, 이 장치는 방향족화합물을 수소화하고 FCC 장치의 액체 수율을 개선시킨다. 전처리 장치에서 전처리된 탄화수소는 증류되어 LPG, 나프타 및 중질 분획을 생산한다. 중질 분획은 C₃, C₄, FCC 가솔린 및 중질 분획의 추가 생산을 위해 FCC 장치로 이송된다. 이 분리 섹션으로부터, 프로판 및 프로필렌을 함유하는 클린 C₃ LPG 분획이 수집된다. C₃ 스트림은 증기 분해기에 양호한 공급물이다. C₃ 스트림은 증기 분해기 증류 섹션으로 공급되어 프로판 및 프로필렌으로 분리된다. 그 다음, 프로판은 증기 분해기로 공급되어 순수 에틸렌으로 전환된다.
- [0010] 정제소는 일반적으로 정제 장치를 통해 흐르는 자체 탄화수소 공급물을 갖고 있을 것이다. 폐플라스틱의 열분해로부터 생성된 열분해 오일 및 왁스가 정제 장치로 향하는 유량은 정제 장치로 향하는 전체 흐름의 임의의 실질적인 또는 수용가능한 부피 %를 포함할 수 있다. 일반적으로, 폐플라스틱 열분해로부터 발생된 열분해 오일 및 왁스의 흐름은 현실적인 이유로 인해, 전체 흐름, 즉 정제소 흐름 및 열분해 흐름의 최대 약 50 부피%일 수 있다. 일 실시양태에서, 열분해 오일 및 왁스의 흐름은 전체 흐름의 최대 약 20 부피%의 양이다.
- [0011] 또 다른 실시양태에서, 폴리에틸렌을 포함하는 폐 플라스틱을 폴리에틸렌 중합을 위한 재활용물로 전환하기 위한 연속 공정이 제공된다. 이 공정은 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌을 함유하는 폐 플라스틱을 선택하는 단계 및

그 다음 열분해 반응기를 통해 폐 플라스틱을 통과시켜 폴리올레핀 폐기물의 적어도 일부를 열적으로 분해하고 열분해된 유출물을 생성하는 단계를 포함한다. 열분해된 유출물은 오프가스, 나프타/디젤 분획 및 중질 분획을 포함하는 열분해 오일, 및 슛으로 분리된다. 열분해 장치로부터의 전체 액체 및 왁스 분획인 열분해 오일은 정제소 FCC 장치로 전달된다. FCC 장치는 열분해 오일 중 임의의 오염물질을 제거하고, 이를 FCC 탄화수소 생성물로 전환시킬 것이다. FCC 생성물은 FCC 장치 분리 섹션으로 이송되어, 오프가스, C₃, C₄, FCC 가솔린 및 중질 분획을 생산한다. 분리 섹션으로부터 프로판 및 프로필렌을 함유하는 클린 C₃ 액체 석유 가스(LPG) 분획이 수집된다. C₃ 스트림은 증기 분해기에 좋은 공급물이다. C₃ 스트림은 증기 분해기 증류 섹션으로 공급되어 프로판 및 프로필렌으로 분리된다. 그 다음, 프로판은 증기 분해기 반응기로 공급되어 순수 에틸렌으로 전환된다.

[0012] 회수된 C₄ LPG 분획은 부탄 및 부텐을 함유하고, 알킬화 장치로 이송되어 n-부탄 및 알킬화물을 생성한다. 이들 스트림에는 선형 파라핀이 풍부하고 에틸렌을 생성하기 위한 스트림 분해기에 매우 좋은 나프타 공급물이다.

[0013] FCC 가솔린은 가솔린 블렌딩 풀(pool)로 이송된다. 알킬화 장치로부터 회수된 알킬화 가솔린의 일부는 FCC 가솔린 분획과 조합/블렌딩될 수 있다. FCC 장치 증류로부터의 탄화수소의 중질 부분은 클린 가솔린 및 디젤로 업그레이드하기 위해 적절한 정제 장치로 이송된다.

[0014] 또 다른 실시양태에서, FCC 장치로 전달하기 전에, 열분해 장치로부터의 전체 액체 분획인 열분해 오일 및 왁스는 정제소 FCC 공급물 전처리기 장치로 전달된다. 이 장치는 FCC 촉매 성능을 해칠 황, 질소, 인, 실리카, 디엔 및 금속을 제거하는 데 효과적이다. 또한, 이 장치는 방향족화합물을 수소화하고 FCC 장치의 액체 수율을 개선시킨다. 이 장치로부터 전처리된 탄화수소는 증류되어 LPG, 나프타 및 중질 분획을 생산한다. 중질 분획은 C₃, C₄, FCC 가솔린 및 중질 분획의 추가 생산을 위해 FCC 장치로 이송된다. 분리 섹션으로부터 프로판 및 프로필렌을 함유하는 클린 C₃ LPG 분획이 수집된다. C₃ 스트림은 C₃ 파라핀 및 C₃ 올레핀 분획으로 분리된다. 이것은 에틸렌 분해기에서 증류탑(distillation column)을 사용함으로써 달성될 수 있다. C₃ 프로판 스트림은 증기 분해기 증류 섹션으로 공급되어 순수 에틸렌으로 추가 전환된다.

[0015] 다른 요인들 중에서, 정제 조작의 추가에 의해, 폐 열분해 오일 및 왁스를 가솔린 및 디젤과 같은 더 고급 가치의 생성물로 업그레이드할 수 있음이 발견되었다. 또한, 정제 조작의 추가에 의해, 궁극적인 폴리에틸렌 중합체 생산을 위해 폐열분해 오일로부터 클린 나프타(C₅-C₈) 또는 C₄ 또는 C₃이 효율적이고 효과적으로 생산될 수 있음이 발견되었다. 재활용 플라스틱으로부터 순수 중합체와 동일한 생성물 품질을 갖는 폴리에틸렌 생성물까지의 전체 공정 동안 실증 경제학이 실현된다.

도면의 간단한 설명

- [0016] 도 1은 폐플라스틱을 열분해하여 연료 또는 왁스를 생산하는 현재의 관행을 도시한 것이다(기본 케이스).
- 도 2는 본 발명의 공정에 따라 폐플라스틱에 대한 순환 경제를 확립하기 위한 본 발명의 공정을 도시한 것이다.
- 도 3은 FCC 공급물 전처리를 사용한, 본 발명의 공정에 따른 폐플라스틱에 대한 순환 경제를 확립하기 위한 본 발명의 공정을 도시한 것이다.
- 도 4는 알킬화 장치를 수반하는 본 발명의 공정에 따른, 폐플라스틱에 대한 순환 경제를 확립하기 위한 본 발명의 공정을 도시한 것이다.
- 도 5는 폐플라스틱 재활용을 위한 플라스틱 유형 분류를 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 본 발명의 공정에서, 별개의 산업 공정을 조합함으로써 순환 경제를 확립하기 위해 폐 폴리에틸렌 및/또는 폴리프로필렌을 다시 순수 폴리에틸렌으로 재활용하는 방법이 제공된다. 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 중합체의 상당 부분은 일회용 플라스틱에 사용되며 사용 후 폐기되어진다. 일회용 플라스틱 폐기물은 점점 더 중요한 환경 문제가 되고 있다. 지금으로서는 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 폐 플라스틱을 부가가치가 있는 화학물질 및 연료 생성물로 재활용할 수 있는 옵션이 거의 없는 것으로 보여진다. 현재, 화학적 재활용을 통해서는 소량의 폴리에틸렌/폴리프로필렌만이 재활용되며, 여기서 재활용 및 클리닝된 중합체 펠릿은 열분해 장치에서 열분해되어 연료(나프타, 디젤), 증기 분해기 공급물 또는 슬랙 왁스를 만든다.

- [0018] 에틸렌은 가장 많이 생산되는 석유화학 구성요소(building block)이다. 에틸렌은 증기 분해를 통해 연간 수억 톤으로 생산된다. 증기 분해기는 기체 공급원료(에탄, 프로판 및/또는 부탄) 또는 액체 공급원료(나프타 또는 경유)를 사용한다. 이는 최대 850℃의 매우 높은 온도에서 작동하는 비촉매 분해 공정이다.
- [0019] 폴리에틸렌은 다양한 소비자 및 산업용 제품에 널리 사용된다. 폴리에틸렌은 가장 흔한 플라스틱으로, 1억 톤 이상의 폴리에틸렌 수지가 해마다 생산된다. 이의 주요 용도는 포장(비닐 봉지, 플라스틱 필름, 지오멤브레인, 병을 포함한 용기 등)에서이다. 폴리에틸렌은 3가지 주요 형태인 고밀도 폴리에틸렌(HDPE, 약 0.940 내지 0.965 g/cm⁻³), 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE, 약 0.915 내지 0.940 g/cm⁻³) 및 저밀도 폴리에틸렌(LDPE, <0.930 g/cm⁻³)으로 생산되며, 이들은 화학식 (C₂H₄)_n은 같지만 분자 구조는 다르다. HDPE는 분지도가 낮고 짧은 측쇄를 갖는 반면, LDPE는 분지도가 매우 높고, 긴 측쇄를 갖는다. LLDPE는 에틸렌과 단쇄 알파-올레핀의 공중합에 의해 일반적으로 만들어지는, 상당한 수의 짧은 분지를 갖는 실질적으로 선형인 중합체이다.
- [0020] 저밀도 폴리에틸렌(LDPE)은 150 내지 300℃ 및 1,000 내지 3,000 atm의 초고압에서 라디칼 중합을 통해 생산된다. 이 공정은 소량의 산소 및/또는 유기 과산화물 개시제를 사용하여 평균 중합체 분자당 약 4,000 내지 40,000개의 탄소 원자 및 많은 분지를 갖는 중합체를 생산한다. 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)은 촉매 존재하에 비교적 낮은 압력(10-80 atm)과 80 내지 150℃ 온도에서 제조된다. 지글러-나타(Ziegler-Natta) 유기금속 촉매(알루미늄 알킬을 갖는 염화티타늄(III)) 및 필립스형(Phillips-type) 촉매(실리카 상의 산화크롬(IV))가 전형적으로 사용되며, 제조는 루프 반응기를 사용하는 슬러리 공정을 통해 또는 유동층 반응기를 사용하는 기체 상 공정을 통해 수행된다. 수소는 에틸렌과 혼합되어 중합체의 사슬 길이를 조절한다. 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE)의 제조 조건은 에틸렌과 단쇄 알파-올레핀(1-부텐 또는 1-헥센)의 공중합을 제외하고는 HDPE의 제조 조건과 유사하다.
- [0021] 오늘날, 위에서 논의된 비효율성으로 인해 소비된 폴리에틸렌 제품은 소량만이 재활용 노력을 위해 수집된다.
- [0022] 도 1은 오늘날 업계에서 일반적으로 조작되는 폐플라스틱 연료 또는 왁스의 열분해 다이어그램을 보여준다. 위에서 언급한 바와 같이, 일반적으로 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 폐기물은 함께 분류된다(1). 클리닝된 폴리에틸렌/폴리프로필렌 폐기물(2)은 열분해 장치(3)에서 오프가스(4) 및 열분해 오일(액체 생성물)로 전환된다. 열분해 장치로부터의 오프가스(4)는 열분해 장치를 작동시키기 위한 연료로서 사용된다. 열분해 장치의 증류 장치는 열분해 오일을 분리하여 나프타 및 연료 시장에 판매되는 디젤(5) 생성물을 생산한다. 중질 열분해 오일 분획(6)은 연료 수율을 최대화하기 위해 열분해 장치(3)로 다시 재순환된다. 숯(7)은 열분해 장치(3)로부터 제거된다. 중질 분획(6)은 장쇄 선형 탄화수소가 풍부하고 매우 왁스성이다(즉, 주변 온도로 냉각 시 파라핀 왁스 형성함). 왁스는 중질 분획(6)으로부터 분리되어 왁스 시장에 판매될 수 있다.
- [0023] 본 공정은 폐 중합체 열분해 생성물 스트림을 오일 정제 조작 내로 통합시킴으로써 열분해된 폴리에틸렌 및/또는 폴리프로필렌 폐 플라스틱을 대량으로 전환시킨다. 결과적으로 생성된 공정은 중합체용 공급원료(에틸렌 분해기를 위한 나프타 또는 C₃-C₄ 또는 C₃만), 고품질 가솔린 및 디젤 연료를 생산한다.
- [0024] 일반적으로, 본 공정은 폴리에틸렌 플랜트에 대한 순환 경제를 제공한다. 폴리에틸렌은 순수 에틸렌의 중합을 통해 생산된다. 클린 에틸렌은 증기 분해기를 사용하여 만들 수 있다. 나프타 또는 C₃ 또는 C₄ 스트림은 증기 분해기로 공급될 수 있다. 그 다음, 에틸렌은 중합되어 폴리에틸렌을 만들어낸다.
- [0025] 폐 열분해유를 더욱 가치있는 생성물(가솔린 및 디젤)로 업그레이드하고 궁극적인 폴리에틸렌 중합체 생산을 위한 증기 분해기용의 클린 LPG 및 나프타를 생산하기 위해 정제 조작을 추가함으로써, 재활용 플라스틱으로부터 순수 중합체와 동일한 품질의 폴리에틸렌 생성물까지의 전체 공정 동안 실증 경제학을 만들어낼 수 있다.
- [0026] 열분해 장치는 칼슘, 마그네슘, 염화물, 질소, 황, 디엔 및 중질 성분과 같은 오염 물질을 함유하는 품질이 좋지 않은 생성물을 생산하며, 이러한 생성물은 운송 연료(transportation fuels)에 블렌딩하기 위해 대량으로 사용될 수 없다. 이들 생성물이 정제 장치를 거치게 함으로써, 오염물질은 전처리 장치에서 포획될 수 있어 이들의 부정적인 영향이 축소될 수 있음이 발견되었다. 연료 성분은 화학 전환 공정을 통해 적절한 정제 장치에 의해 더욱 업그레이드될 수 있으며, 이러한 통합 공정에 의해 생산된 최종 운송 연료는 더욱 고품질이고 연료 품질 요건을 만족시킨다. 본 공정은 왁스를 가치있는 가솔린 및 디젤로 업그레이드할 것이다. 통합 공정은 에틸렌 생성 및 폴리에틸렌 생산을 위한 증기 분해기 공급원료로서 훨씬 더욱 클린한 나프타 스트림을 생성할 것이다. 이러한 대규모 온-스펙(on-spec)생산은 재활용 플라스틱에 대한 "순환 경제"를 실현 가능하게 한다.

- [0027] 정제 조작 안팎의 탄소는 "투명"하며, 이는 폐플라스틱으로부터의 모든 분자가 반드시 폴리올레핀 플랜트로 다시 순환되는 정확한 올레핀 생성물이 되는 것은 아니지만, 그럼에도 불구하고 정제소 안팎의 순 "환경친화적(green)" 탄소로서 "배출권(credit)"에 긍정적인 것으로 가정된다는 것을 의미한다. 이러한 통합 공정을 통해 폴리에틸렌 플랜트에 필요한 순수 공급물의 양은 실질적으로 감소될 것이다.
- [0028] 도 2, 도 3 및 도 4는 효과적인 폴리에틸렌 생산을 위해 재활용물과 정제 조작을 통합한 본 발명의 통합 공정을 보여준다. 도 2, 도 3 및 도 4에서, 혼합된 폐플라스틱은 함께 선별된다(21). 클리닝된 폐플라스틱(22)은 열분해 장치(23)에서 오프가스(24) 및 열분해 오일(액체 생성물) 및 선택적으로 왁스(주변 온도에서 고체 생성물)로 전환된다. 열분해 장치로부터의 오프가스(24)는 열분해 장치(23)를 작동시키기 위한 연료로서 사용될 수 있다. 열분해 오일은 일반적으로 열분해 장치(23) 내의 현장 증류 장치에서 나프타/디젤 분획(25) 및 중질 분획(26)으로 분리된다. 숯(27)은 열분해 단계의 완료 후 열분해 장치(23)로부터 제거된다.
- [0029] 열분해 장치는 폐 플라스틱 수집 부위 근처에 위치할 수 있으며, 이 부위는 정제소에서 멀리 떨어져 있거나, 정제소 근처이거나, 또는 정제소 내에 있을 수 있다. 열분해 장치가 정제소에서 멀리 떨어져 있는 경우, 열분해 오일(나프타/디젤 및 중질유)은 트럭, 바지선, 철도 차량 또는 파이프라인을 통해 정제소로 이송될 수 있다. 하지만, 열분해 장치는 폐플라스틱 수집 부위 또는 정제소 내에 있는 것이 바람직하다.
- [0030] 본 공정에 바람직한 출발 물질은 주로 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌을 함유하는 선별된 폐 플라스틱이다(플라스틱 재활용 분류 유형 2, 4 및 5). 사전선별된 폐플라스틱은 세척되고 파쇄되거나 펠렛화되어 열적 분해를 위해 열분해 장치로 공급된다. 도 5는 폐플라스틱 재활용을 위한 플라스틱 유형 분류를 도시한 것이다. 분류 유형 2, 4 및 5는 각각 고밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌이다. 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 폐플라스틱의 임의의 조합이 사용될 수 있다. 본 공정의 경우, 적어도 몇몇 폴리에틸렌 폐 플라스틱이 바람직하다.
- [0031] 폐플라스틱의 적절한 선별은 N, Cl, S와 같은 오염물질을 최소화하기 위해 매우 중요하다. 폴리에틸렌 테레프탈레이트(플라스틱 재활용 분류 1형), 폴리염화비닐(플라스틱 재활용 분류 3형) 및 기타 중합체(플라스틱 재활용 분류 7형)를 함유하는 플라스틱 폐기물은 5% 미만, 바람직하게는 1% 미만, 가장 바람직하게는 0.1% 미만까지 선별되어야 할 필요가 있다. 본 공정은 적당한 양의 폴리스티렌(플라스틱 재활용 분류 6형)을 허용할 수 있다. 페폴리스티렌은 30% 미만, 바람직하게는 20% 미만, 가장 바람직하게는 5% 미만까지 선별되어야 할 필요가 있다.
- [0032] 폐플라스틱의 세척은 나트륨, 칼슘, 마그네슘, 알루미늄과 같은 금속 오염물질 및 다른 폐기물 공급원으로부터 비금속 오염물질을 제거한다. 비금속 오염물질로는 실리카와 같은 주기율표 IV족의 오염물질, 인 및 질소 화합물과 같은 V족의 오염물질, 황 화합물과 같은 VI족의 오염물질, 불화물, 염화물 및 요오드화물과 같은 VII족의 할로겐화물 오염물질을 포함한다. 잔류 금속, 비금속 오염물 및 할로겐화물은 50ppm 미만, 우선적으로는 30ppm 미만, 가장 우선적으로는 5ppm 미만으로 제거되어야 할 필요가 있다.
- [0033] 세척이 금속, 비금속 오염물 및 할로겐화물 불순물을 적절하게 제거하지 않는 경우, 별도의 가드 베드(guard bed)를 사용하여 금속 및 비금속 오염물을 제거할 수 있다.
- [0034] 열분해는 열분해 구역에서 열분해 조건 하에 플라스틱 물질 공급원료를 접촉시킴으로써 수행되며, 여기서 공급물(들)의 적어도 일부는 분해되어, 주로 올레핀 및 파라핀을 포함하는 열분해 구역 유출물을 형성한다. 열분해 조건은 약 400°C 내지 약 700°C, 바람직하게는 약 450°C 내지 약 650°C의 온도를 포함한다. 통상적인 열분해 기술은 대기압 초과와 작동 조건을 교시한다. 예를 들어, 미국 특허 제4,642,401호 참조. 또한, 압력을 하향 조정함으로써 원하는 생성물의 수율을 제어할 수 있음을 발견했다. 예를 들어, 미국 특허 제6,150,577호 참조. 따라서, 이러한 제어가 요구되는 일부 실시양태에서, 열분해 압력은 대기압 이하이다.
- [0035] 도 2는 전체 열분해 오일(나프타/디젤 분획 및 중질 분획)이 유체 촉매 분해(FCC) 장치(28)로 이송되는 하나의 본 발명의 통합 공정을 보여준다.
- [0036] 유체 촉매 분해(FCC) 공정은 대기 경유, 감압 경유, 대기 잔류물 및 다른 정제 조작에서 회수된 중질 스톱을 고옥탄가 가솔린, 경질 연료유, 중질 연료유, 올레핀이 풍부한 경질 가스(LPG) 및 코크스로 전환하기 위한 정제 산업에서 널리 사용된다. FCC는 고효성 제올라이트 촉매를 사용하여 중질 탄화수소 분자를 라이저(riser)에서 950 내지 990 °F 반응기 온도 하에 몇 분 이하의 짧은 접촉 시간 동안 분해한다. 올레핀(프로필렌, 부틸렌)을 함유하는 LPG 스트림은 흔히 알킬화 가솔린을 만들기 위해 또는 화학물질 제조에 사용되기 위해 업그레이드된다. 기존의 FCC 장치가 사용된다.
- [0037] 정제소는 일반적으로 정제 장치를 통해 흐르는 자체 탄화수소 공급물을 갖고 있을 것이다. 폐 플라스틱의 열분

해로부터 정제 장치, 여기서 FCC 장치까지 생성된 열분해 오일 및 왁스의 유량은 정제 장치까지의 전체 흐름 중 임의의 실질적인 또는 수용가능한 부피%를 포함할 수 있다. 일반적으로, 페플라스틱 열분해로부터 생성된 열분해 오일 및 왁스 분획의 흐름은 현실적인 이유로 인해, 전체 흐름, 즉 정제소 흐름 및 열분해 흐름의 최대 약 50 부피%일 수 있다. 일 실시양태에서, 열분해 오일의 흐름은 전체 흐름의 최대 약 20 부피%의 양이다. 또 다른 실시양태에서, 열분해 오일 및 왁스의 흐름은 전체 흐름의 최대 약 10 부피%의 양이다. 약 20 부피%는 정제소에 미치는 영향이 꽤 실질적이면서 동시에 우수한 결과를 제공하고 수용될 수 있는 양인 것으로 밝혀졌다. 열분해로부터 생성된 열분해 오일 및 왁스의 양은 물론 정제 장치로 전달되는 분획이 흐름의 원하는 부피 %를 제공하도록 제어될 수 있다.

- [0038] FCC 장치에서 석유 유래 오일과 조합된 열분해 액체 오일 및 왁스의 분해는 액화 석유 가스(LPG) 올레핀 스트림(31 및 32), 뿐만 아니라 가솔린(29) 및 중질 분획(30)을 생성한다. C₂⁻ 오프가스(33)도 생산된다.
- [0039] LPG 올레핀 스트림(31)은 프로판 및 프로필렌을 함유하는 C₃ 액체 석유 가스(LPG) 분획이다. 이 C₃ 스트림은 증기 분해기에 좋은 공급물이다. C₃ 스트림(31)은 증기 분해기(34) 증류 섹션으로 공급되어 프로판 및 프로필렌으로 분리된다. 그 다음, 프로판은 증기 분해기(34)의 반응기로 공급되어, 여기서 C₃ 스트림은 궁극적으로 순수 에틸렌으로 전환된 다음 중합(40)된다. 그 다음, 폴리에틸렌은 폴리에틸렌 제품(41)을 생산하는 데 사용될 수 있다.
- [0040] FCC 가솔린(29)은 가솔린 블렌딩 풀로 이송될 수 있다. FCC 장치(28)로부터 회수된 중질 부분(30)은 클린 가솔린 및 디젤(39)로 업그레이드하기 위해 적절한 정제 장치(38)로 이송된다. C₄ 스트림(32)은 가솔린 블렌딩 풀로 이송되거나, 클린 가솔린으로 추가 업그레이드된다.
- [0041] 도 3은 전체 열분해 오일(나프타/디젤 분획 및 중질 분획)이 FCC 장치 전에, 유체 촉매 분해(FCC) 공급물 전처리 장치(28)로 이송되는 본 발명의 통합 공정을 보여준다. FCC 공급물 전처리는 전형적으로 고정층 반응기에 이금속(NiMo 또는 CoMo) 알루미늄 촉매를 사용하여 660 내지 780°F 반응기 온도 및 1,000 내지 2,000psi 압력에서 H₂ 가스 흐름에 의해 공급물을 수소화한다. 정제 FCC 공급물 전처리 장치는 FCC 장치 촉매 성능을 해결 황, 질소, 인, 실리카, 디엔 및 금속을 제거하는 데 효과적이다. 또한, 이 장치는 방향족화합물을 수소화하고 FCC 장치의 액체 수율을 개선시킨다.
- [0042] 공급물 전처리 장치로부터 전처리된 탄화수소는 증류되어 LPG, 나프타 및 중질 분획을 생성한다. 중질 분획은 C₃(31), C₄(32), FCC 가솔린(33) 및 중질 분획(30)의 추가 생산을 위해 FCC 장치(29)로 이송된다. 공급물 전처리 장치로부터의 C₄ 스트림 및 나프타는 정제소 내의 다른 업그레이드 공정으로 전달될 수 있다.
- [0043] FCC 장치(29)의 분리 섹션으로부터 프로판 및 프로필렌을 함유하는 클린 C₃ LPG 분획(31)이 수집된다. C₃ 스트림은 스트림 분해기에 좋은 공급물이다. C₃ 스트림은 증기 분해기(36) 증류 섹션으로 공급되어 프로판 및 프로필렌으로 분리된다. 그 다음, 프로판은 증기 분해기로 공급되어 순수 에틸렌으로 전환된다. 그 다음, 에틸렌은 에틸렌 중합 장치(40)에서 중합된다. 그 다음, 폴리에틸렌은 소비재(41)를 만드는 데 사용될 수 있다.
- [0044] FCC 정제 장치로부터 회수된 C₄ 올레핀 스트림(32)은 클린 가솔린 또는 디젤(35)을 생산하기 위해 다양한 업그레이드 공정(34)으로 전달될 수 있다. 중질 분획(30)은 역시 더욱 클린한 가솔린 및 디젤(35)을 생산하기 위한 다양한 업그레이드 공정(34)으로 전달될 수 있다. FCC 정제 장치(29)로부터 수집된 FCC 가솔린(33)은 정제소에서 생산된 클린 가솔린과 함께 수집될 수 있다.
- [0045] 도 4는 전체 열분해 오일(나프타/디젤 분획 및 중질 분획)이 유체 촉매 분해(FCC) 장치(28)로 이송된 다음, 알킬화 장치(35)로 이송되는 본 발명의 통합 공정을 보여준다.
- [0046] 도 2와 유사하게, FCC 장치에서 석유 유래 오일과 조합된 열분해 액체 오일 및 왁스의 분해는 액화 석유 가스(LPG) 올레핀 스트림(31 및 32), 뿐만 아니라 가솔린(29) 및 중질 분획(30)을 생산한다. C₂⁻ 오프가스(33)도 생산된다.
- [0047] LPG 올레핀 스트림(31)은 프로판 및 프로필렌을 함유하는 C₃ 액체 석유 가스(LPG) 분획이다. 이 C₃ 스트림은 스트림 분해기에 좋은 공급물이다. C₃ 스트림(31)은 증기 분해기(34)로 공급된다. 증기 분해기(34)에서, C₃ 스트림은

순수 에틸렌으로 전환된 다음, 중합(40)된다. 그 다음, 폴리에틸렌은 폴리에틸렌 생성물(41)을 생산하는 데 사용될 수 있다.

[0048] LPG 올레핀 스트림(32)은 부탄 및 부텐을 함유하는 C₄ 액체 석유 가스(LPG) 분획이다. 이 분획은 정제 알킬화 장치(35)으로 이송될 수 있다.

[0049] 알킬화 공정은 경질 올레핀(전형적으로 FCC 장치 유래인 프로필렌, 부틸렌)을 이소부탄과 조합하여 고도로 분지화된 파라핀계 연료인 알킬화 가솔린을 생산한다. 알킬화 가솔린은 올레핀계 또는 방향족 화합물을 함유하지 않는, 클린-버닝, 고옥탄, 저유황, 저RVP 가솔린 블렌딩 성분으로서, 매우 바람직한 가솔린 블렌딩 성분이다. 기존의 알킬화 공정은 30 내지 60°F 반응기 온도에서 작동하는 황산 촉매 또는 90 내지 95°F 반응기 온도에서 작동하는 불화수소산 촉매를 사용한다. 통상적인 알킬화 공정이 사용될 수 있다.

[0050] 본 발명의 공정에서, n-부탄을 포함하는 알킬화 분획(36)은 알킬화 장치(35)로부터 회수된다. 이 분획은 선형 파라핀이 풍부하고, 에틸렌을 생성하기 위한 증기 분해기(34)에 매우 좋은 나프타 공급물이다. 이 n-부탄 공급물(36)은 따라서 증기 분해기(34)로 전달되어 에틸렌을 생성하고, 이는 이어서 중합(40)된다. 그 다음, 폴리에틸렌은 소비재(41)를 생산하는 데 사용될 수 있다.

[0051] FCC 가솔린(29)은 가솔린 블렌딩 풀로 이송될 수 있다. 알킬화 장치로부터 회수된 알킬화물(알킬화 가솔린)의 일부는 FCC 가솔린 분획과 조합/블렌딩될 수 있다. FCC 장치(28)로부터 회수된 중질 부분(30)은 클린 가솔린 및 디젤(39)로 업그레이드하기 위해 적절한 정제 장치(38)로 이송된다.

[0052] 증기 분해기 및 에틸렌 중합 장치는 바람직하게는 정제소 근처에 위치하여, 공급원료(프로판, 부탄, 나프타, 프로판/프로필렌 혼합물)가 파이프라인을 통해 이송될 수 있다. 정제소에서 멀리 떨어진 석유화학 플랜트의 경우, 공급원료는 트럭, 바지선, 철도 차량 또는 파이프라인을 통해 전달될 수 있다.

[0053] 순환 경제의 이점 및 효과적이고 효율적인 재활용 캠페인은 본 발명의 통합 공정에 의해 실현된다.

[0054] 하기 실시예는 본 공정 및 이의 이점을 추가로 설명하기 위해 제공된다. 실시예는 예시하기 위한 것이며 제한하려는 것이 아니다.

[0055] **실시예 1: 상업적 공급원으로부터의 열분해 오일 및 왁스의 특성**

[0056] 열분해 오일 및 왁스 샘플은 상업적 공급원으로부터 얻었고, 그 특성은 표 1에 요약된다. 이러한 열분해 샘플은 임의의 가스 또는 촉매 첨가 없이 대기압 부근에서 약 400 내지 600°C의 열분해 반응기에서 열적 분해를 통해 주로 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌을 함유하는 폐 플라스틱으로부터 제조했다. 열분해 장치는 전형적으로 가스, 액체 오일 생성물, 선택적으로 왁스 생성물 및 숯을 생산한다. 열적으로 분해된 탄화수소를 함유하는 열분해 장치의 오버헤드 가스 스트림은 냉각하여 열분해 오일(주변 온도에서 액체) 및/또는 열분해 왁스(주변 온도에서 고체)로서 응축물을 수집했다. 열분해 오일은 열분해 장치의 주요 생성물이다. 일부 장치는 열분해 오일 외에 별도의 생성물로서 열분해 왁스를 생산한다.

표 1

[0057] 폐플라스틱의 열분해로부터 회수된 대로의 오일 및 왁스의 특성

	열분해 오일 샘플 A	열분해 오일 샘플 B	열분해 오일 샘플 C	열분해 오일 샘플 D	열분해 왁스 샘플 E
60 °F에서의 비중	0.814	0.820	0.774	-	0.828
<u>모의 증류, °F</u>					
0.5% (초기 비등점)	87	299	18	86	325
5%	179	306	129	154	475
10%	214	309	156	210	545
30%	322	346	285	304	656
50%	421	447	392	421	733
70%	545	585	517	532	798
90%	696	798	663	676	894
95%	772	883	735	743	939
99.5% (최종 비등점)	942	1079	951	888	1064

Carlo-Erba 탄화수소 분석					
탄소, wt%	87.6	84.21	85.46	85.97	85.94
수소, wt%	12.7	12.25	14.1	14.0	14.15
C + H의 합계, wt%	100.3	96.46	99.5	100.0	100.1
H/C 몰 비율	1.73	1.75	1.98	1.96	1.98
브롬가, g/ 100 g	49	60	40	44	14
탄화수소 유형					
총 방향족화합물, vol%	23.3	22.8	5.1	8.7	13.3
총 올레핀 및 나프텐, vol%	39.0	50.2	42.4	38.2	42.1
총 파라핀, vol%	37.7	27	52.5	53.1	44.6
오염물질총					
S, ppm	48	29	7.8	99	6.3
총 N, ppm	751	1410	318	353	237
총 Cl, ppm	113	62	41	70	4.7
나프타 및 증류물 중 O, ppm	250	-	574	-	-
미량 원소 불순물					
Al, ppm	<1.1	<0.56	0.6	<0.53	<0.68
Ca, ppm	1.4	11.5	<0.5	<0.53	<0.68
Fe, ppm	4.9	11.9	1.6	<1.1	3.1
Mg, ppm	<0.51	1.3	<0.52	<0.53	<0.68
Na, ppm	2.5	<0.54	<1.1	<2.2	<2.7
Ni, ppm	<0.51	<0.54	<0.52	2	<0.68
V, ppm	<0.51	<0.54	<0.52	4	<0.68
P, ppm	8.2	9.9	<1.6	<2.2	20.2
Si, ppm	82.5	49.6	13	17	3.1

[0058] 비중 측정에는 ASTM D4052 방법을 사용했다. 모의 비등점 분포 곡선은 ASTM D2887 방법을 사용하여 얻었다. 탄소 및 수소에 대한 Carlo-Erba 분석은 ASTM D5291 방법을 기반으로 했다. 브롬가 측정은 ASTM D1159 방법을 기반으로 했다. 탄화수소 유형 분석은 40에서 500 돌턴(Dalton)까지 스캐닝되는 자석을 사용한 고해상도 자석 질량분석기를 사용하여 수행했다. 총 황은 ASTM D2622 방법에 따라 XRF를 사용하여 결정했다. 질소는 화학발광 검출을 사용하여 변형된 ASTM D5762 방법을 사용하여 결정했다. 총 염화물 함량은 변형된 ASTM 7359 방법을 사용하여 연소 이온 크로마토그래피 기구를 통해 측정했다. 나프타 및 증류물 비등 범위에서 산소 함량은 29 내지 500의 m/Z 범위 동안 전자 이온화 검출기를 이용한 GC/MS 측정을 통해 GC를 이용하여 추정했다. 오일 중 미량 금속 및 비금속 원소는 유도 커플링된 플라즈마-원자 방출 분광법(ICP-AES)을 사용하여 결정했다.

[0059] 주로 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 폐기물로부터 공급되는 선별된 플라스틱의 산업적 열분해 공정은 열분해 오일 또는 열분해 왁스에서와 같이 비중이 0.7 내지 0.9 범위이고 비등점 범위가 18 내지 1100°F인 고급 탄화수소 스트림을 생성했다.

[0060] 열분해 생성물은 대부분 탄소와 수소로 만들어진 다소 순수한 탄화수소이다. 수소 대 탄소 몰비는 1.7에서 거의 2.0까지로 다양하다. 브롬가는 14에서 60까지의 범위이며, 이는 올레핀 및 방향족화합물에서 발생하는 다양한 불포화도를 나타낸다. 방향족 함량은 5 내지 23 부피% 범위이며, 더 큰 가혹도 장치가 더 많은 방향족화합물을 생성한다. 열분해 장치의 공정 조건에 따라 열분해 생성물은 20 부피% 중반 내지 50 부피% 중반 범위의 파라핀계 함량을 보여준다. 열분해 생성물은 상당한 양의 올레핀을 함유한다. 더 높은 열분해 온도 및/또는 더 긴 체류 시간과 같은 더 가혹한 조건 하에 생성된 열분해 오일인 샘플 A 및 B는 더 높은 방향족 및 더 낮은 파라핀계 성분을 함유하여 약 1.7의 H/C 몰비 및 50 내지 60의 높은 브롬가를 초래한다. 샘플 C 및 D는 덜 가혹한 조건에서 생성되었으며 열분해 오일은 더 파라핀계이므로 H/C 몰비가 2.0에 가깝고 브롬가가 약 40이 된다. 열분해 왁스인 샘플 E는 대부분 파라핀계 포화 탄화수소로서, 단지 14인 낮은 브롬가를 갖는 일반 탄화수소(분지형 탄화수소와 대조적)가 상당한 양인 대부분 파라핀계의 포화 탄화수소이다.

[0061] 하기 실시예 2 내지 5는 운송 연료를 위한 폐 플라스틱 열분해 오일의 평가를 보여준다.

[0062] 실시예 2: 운송 연료로서의 평가를 위한 열분해 오일의 분별(fractionation)

[0063] 샘플 D는 증류하여 가솔린(350°F⁻), 제트(350-572°F), 디젤(572-700°F) 및 중질(700°F⁺) 분획을 나타내는 탄화수소 컷(cut)을 생성했다. 표 2는 증류 생성물 분획 간의 비등점 분포 및 불순물 분포를 요약한 것이다.

표 2

[0064] 연료 분획으로 열분해 오일의 증류

샘플 ID	샘플 D	샘플 F	샘플 G	샘플 H	샘플 I
의도된 분획		가솔린 컷	제트 컷	디젤 컷	미전환
컷 포인트 목표, °F		350 ⁻	350-572	572-700	700 ⁺
증류 실제 수율, wt%		37.2	38.0	15.0	9.3
모의 증류, F					
IBP(0.5 wt%)	86	27	299	539	640
5 wt%	154	98	345	557	684
10 wt%	210	147	365	574	696
30 wt%	304	222	416	597	727
50 wt%	421	270	457	619	758
70 wt%	532	291	492	644	808
90 wt%	676	337	546	674	898
95 wt%	743	347	554	683	953
FBP(99.5 wt%)	888	385	591	711	1140
총 S, ppm	99	52	35	80	320
총 N, ppm	353	215	556	232	467
총 Cl, ppm	70	181	27	12	13

[0065] 실시예 3: 가솔린 연료에 대한 열분해 오일 컷의 평가

[0066] 가솔린 연료 비등 범위의 열분해 오일 컷인 샘플 F를 평가하여 가솔린 연료로서 사용 가능성을 평가했다. 샘플 F의 탄소수 범위는 C5 내지 C12로서, 가솔린 연료의 전형이다.

[0067] 열분해 오일의 올레핀계 특성으로 인해, 산화안정성(ASTM D525) 및 검 형성 경향(ASTM D381)은 조사해야 할 가장 중요한 특성으로서 식별되었다. 리서치법 옥탄가(ROn) 및 모터법 옥탄가(MON)도 엔진 성능에 중요한 특성이 다. RON 및 MON 값은 상세한 탄화수소 GC 분석으로부터 추정되었다.

표 3

[0068] 가솔린 연료에 대한 열분해 오일 나프타 분획의 평가

	산화 안정성, min	세척된 검, mg/100 mL	RON	MON
샘플 F	90	5.0	71.4	67.7
기준 가솔린	>1440	1	95.8	86.2
4/96 부피%의 샘플 F와 기준 가솔린의 블렌드	>1440	2.0	94.5	85.1
15/85 부피%의 샘플 F와 기준 가솔린의 블렌드	>1440	2.2	91.8	83.1

[0069] 가솔린 연료 비등 범위의 열분해 오일 컷인 샘플 F는 품질이 좋지 않음으로 인해, 그 자체를 자동차 가솔린 연료로 사용할 수 없다. 열분해 오일의 가솔린 분획은 샘플 F가 1440분 초과 목표 안정성에 비해 겨우 90분 후에 실패했다는 점에서 매우 불량한 산화 안정성을 보여주었다. 열분해 가솔린은 4 mg/100 mL의 세척 검 목표를 초과하여 심각한 검 형성 경향을 시사한다. 열분해 가솔린은 기준 가솔린에 비해 옥탄가가 낮다. 기준 가솔린으로는 프리미엄 무연 가솔린을 사용했다.

[0070] 본 발명자들은 또한 기준 가솔린에 대한 제한된 양의 열분해 가솔린 컷의 블렌딩 가능성을 조사했다. 본 발명자들의 연구는 아마도 최대 15 부피%의 샘플 F가 연료 특성 목표를 여전히 충족하면서 정제 가솔린에 블렌딩될 수 있음을 보여주었다. 열분해 가솔린 생성물을 정제 연료와 통합함으로써 전반적인 생성물 품질이 유지될 수

있다.

[0071] 이러한 결과는 열분해 오일의 생성된 대로의 가솔린 분획이 가솔린 연료로서 제한된 유용성을 갖는다는 것을 나타낸다. 열분해 오일의 이러한 가솔린 분획을 가솔린 연료 특성 목표를 충족하는 탄화수소로 전환하기 위해서는 정제 장치에서의 업그레이드가 바람직하다.

[0072] **실시예 4: 제트 연료에 대한 열분해 오일 컷의 평가**

[0073] 제트 연료 비등 범위의 열분해 오일 컷인 샘플 G를 평가하여 제트 연료로서의 사용 가능성에 대해 평가했다. 샘플 G의 탄소수 범위는 C9 내지 C18로서, 이는 제트 연료의 전형이다.

[0074] 열분해 오일의 올레핀계 특성으로 인해, 제트 연료는 열산화 테스트(D3241)가 가장 중요한 테스트인 것으로 간주되었다. 있는 그대로의 열분해 오일 제트 컷인 샘플 G는 산화안정성이 겨우 36분이었고, 이는 순수 열분해 제트 컷은 제트 연료로서 사용하기에 부적합함을 시사한다.

[0075] 본 발명자들은 정제소 생산 제트와 열분해 제트 컷(샘플 G)의 5 부피%의 블렌드를 제조했다. 이 블렌드는 표 4에 제시된 바와 같이, 제트 연료 산화 테스트를 통과하지 못했다.

표 4

[0076] 제트 연료를 위한 열분해 오일 제트 분획의 평가

	제트 연료 열적 산화 테스트
기준 제트 연료	통과
5/95 부피%의 샘플 G와 기준 제트 연료의 블렌드	실패

[0077] 이들 결과는 생산된 대로의 열분해 오일의 제트 분획이 제트 연료에 완전히 부적합하며, 정제 장치에서의 업그레이드가 이 열분해 오일의 제트 분획을 제트 연료 특성 목표를 충족시키는 탄화수소로 전환시키는 데 필요하다는 것을 나타낸다.

[0078] **실시예 5: 디젤 연료를 위한 열분해 오일 컷의 평가**

[0079] 디젤 연료 비등 범위의 열분해 오일 컷인 샘플 H를 평가하여 디젤 연료로서의 사용 가능성을 평가했다. 샘플 H의 탄소수 범위는 C14 내지 C24로서, 디젤 연료의 전형이다.

[0080] 샘플 H는 상당한 양의 일반(normal) 탄화수소를 함유한다. 일반 탄화수소는 왁스 특성을 나타내는 경향이 있으므로, 유동점(ASTM D5950-14) 및 운점(ASTM D5773)과 같은 저온 유동 특성이 가장 중요한 테스트인 것으로 간주되었다.

[0081] 본 발명자들은 정제소에서 생산된 디젤 연료와 10 부피% 및 20 부피%의 샘플 H의 2가지 블렌드를 제조했다. 하지만, 두 블렌드 모두 -17.8℃(0°F) 미만의 유동점인 목표 유동점을 여전히 통과하지 못했다.

표 5

[0082] 디젤 연료를 위한 열분해 오일 디젤 분획의 평가

	운점 (°C)	유동점 (°C)	유동점 테스트
기준 디젤 연료	-17.1	-19.0	통과
10/90 부피%의 샘플 H와 기준 디젤 연료의 블렌드	-11.1	-12.0	실패
20/80 부피%의 샘플 H와 기준 디젤 연료의 블렌드	-5.5	-7.0	실패

[0083] 이러한 결과는 있는 그대로의 열분해 오일이 디젤 연료에 완전히 부적합하며, 정제 장치에서의 업그레이드가 열분해 오일의 디젤 분획을 디젤 연료 특성 목표를 충족시키는 탄화수소로 전환시키는데 필요하다는 것을 나타낸다.

[0084] **실시예 6: FCC 장치 또는 FCC 전처리 장치로의 열분해 생성물의 동시처리**

[0085] 표 1의 결과는 주로 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 폐기물에서 공급되는 선별된 플라스틱의 산업적 열분해 공정이

주로 탄소 및 수소로 이루어진 고품질의 열분해 오일 또는 열분해 왁스를 생산함을 보여주었다. 양호한 선별 및 효율적인 열분해 장치 조작에 의해, 질소 및 황 불순물은 충분히 낮은 수준으로, 현대 정제소는 열분해 공급원료를 이들의 처리 장치로 아무런 유해 영향 없이 동시공급할 수 있다.

[0086] 하지만, 일부 열분해 오일 또는 왁스는 정제소에서 전환 장치의 성능에 부정적인 영향을 미칠 수 있는 다량의 금속(Ca, Fe, Mg) 및 다른 비금속(P, Si, Cl, O)을 여전히 함유할 수 있다. 불순물 수준이 높은 열분해 생성물의 경우에는 불순물의 대부분이 전처리에 의해 효과적으로 제거되도록, FCC 장치 이전에 FCC 공급물 처리기 장치로 우선적으로 공급된다.

[0087] 전체 열분해 공급원료를 도 2에 도시된 바와 같이 FCC 장치로 또는 FCC 장치 이전에 FCC 전처리 장치로 공급함으로써, 열분해 오일 및 왁스는 오프가스, LPG 파라핀 및 올레핀, FCC 가솔린 및 중질 탄화수소 성분으로 전환된다. FCC 가솔린은 가치가 있는 가솔린 블렌딩 성분이다. 중질 분획인, 경질 순환 오일(LCO) 및 중질 순환 오일(HCO)은 제트 수소화처리 장치, 디젤 수소화처리 장치, 수소화분해 장치 및/또는 코커 장치를 비롯한 후속 전환 장치에서 추가로 전환되어, 만족스러운 생성물 특성을 갖는 더 많은 가솔린, 제트 및 디젤 연료를 만든다. LPG 파라핀 및 올레핀은 알킬화 장치에서 추가로 처리되거나, 재활용 함유물이 있는 석유화학 제품 생산에 부분적으로 사용된다.

[0088] 하기 실시예 7은 FCC 공급물 전처리가 어떻게 열분해 생성물의 불순물을 감소시킬 수 있는지를 보여준다. 불순물의 감소는 FCC 촉매 수명을 연장하고 FCC 촉매 소비를 낮출 것이다.

[0089] **실시예 7: 불순물 제거를 위한 열분해 생성물의 수소화처리**

[0090] 불순물 제거를 위해 페플라스틱 열분해 생성물의 수소화처리 효과를 연구하기 위해, 열분해 공정으로부터의 미정제 왁스인 샘플 E를 600°F 반응기 온도 및 600 psig 압력에서 NiMo/알루미나 촉매를 함유하는 연속 고정층 장치에서 수소화했다. 촉매층 부피 대비 1.0 hr⁻¹의 액체 공급물 유속 및 2500 scf/bbl의 H₂/탄화수소 유속을 사용하여 수소화된 생성물, 샘플 J를 생산했다. 결과는 하기 표 6에 요약된다.

표 6

[0091] FCC에 동시공급하기 전 열분해 왁스의 수소화

	샘플 E	샘플 J
설명	회수된 대로의 왁스 분획	수소화된 왁스 분획 (수소화된 샘플 E)
<u>모의 증류, °F</u>		
0.5% (초기 비등점)	325	331
5%	475	488
10%	545	548
30%	656	657
50%	733	733
70%	798	797
90%	894	892
95%	939	936
99.5% (최종 비등점)	1064	1055
브롬가, g/ 100 g	14	0.14
<u>오염물질</u>		
총 S, ppm	6.3	검출 미만
총 N, ppm	237	<0.3
총 Cl, ppm	4.7	검출 미만
<u>미량 원소 불순물</u>		
Fe, ppm	3.1	<1.1
P, ppm	20.2	<2.2
Si, ppm	3.1	<0.55
주변 온도에서의 색상 및 물리적 상태	연갈색 고체	백색 고체

[0092] 열분해 왁스 샘플 E의 수소화 반응은 우수한 품질의 수소화 왁스 샘플 J를 생산했다. 샘플 J에는 FCC 촉매에 해를 끼칠 수 있는 측정가능한 불순물이 없다는 점에서 수소화 공정에 의해 모든 미량 불순물은 완전히 제거된다. 이 실시예는 폴리에틸렌과 폴리프로필렌을 주로 함유하는 페플라ستيك으로부터 고품질의 순수 파라핀계 탄화수소가 효과적으로 생산될 수 있으며, 약한 수소화는 페플라ستيك 유래 오일 및 왁스를 정제하기에 매우 효과적인 방법임을 보여준다.

[0093] 하기 실시예 8 및 9는 예로서 FCC 장치를 사용하여, 정제소 전환 장치에서 페플라ستيك 열분해 생성물을 고품질의 운송 연료로 전환시키는 것을 입증한다.

[0094] 실시예 8: FCC에서 열분해 오일의 전환

[0095] FCC에 대한 페플라ستيك 열분해 오일의 공동처리 영향을 연구하기 위해 일련의 실험실 테스트를 샘플 A 및 C로 수행했다. 감압 경유(VGO)는 FCC에 전형적인 공급물이다. VGO 및 순수 열분해 오일과 20 부피%의 열분해 오일의 블렌드의 FCC 성능을 순수 VGO 공급물의 성능과 비교했다.

[0096] FCC 실험은 정제소로부터 재생 평형 촉매(Ecat)를 사용하여 Kayser Technology Inc.에 의해 제작된 Model C ACE(최신 분해 평가) 장치에서 수행했다. 반응기는 유동화 가스로서 N₂를 사용하는 고정 유동화 반응기였다. 촉매 분해 실험은 대기압 및 900°F 반응기 온도에서 수행했다. 촉매의 양을 변경하여 촉매/오일 비율을 5 내지 8로 변경시켰다. 가스 생성물을 수집하고 FID 검출기가 있는 GC가 장착된 정제 가스 분석기(RGA)를 사용하여 분석했다. 소비된 촉매의 동일계내 재생은 1300°F에서 공기의 존재하에 수행했고, 재생 연도 가스(flue gas)는 LECO 장치로 통과시켜 코크스 수율을 결정했다. 액체 생성물을 칭량하고 모의 증류(D2887) 및 C₅⁻ 조성 분석을 위해 GC에서 분석했다. 물질 균형 하에, 코크스, 건성 가스 성분, LPG 성분, 가솔린(C5-430°F), 경질 순환 오일(LCO, 430-650°F) 및 중질 순환 오일(HCO, 650°F⁺)의 수율을 결정했다. 결과는 하기 표 7에 요약된다.

표 7

[0097] FCC에 열분해 오일 동시공급(cofeeding)의 평가

공급물	100% VGO	20/80 vol% 블렌, 샘플 A/ VGO	20/80 vol% 블렌, 샘플 C/ VGO	100% 샘플 A	100% 샘플 C
촉매/오일, wt/wt	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
전환, wt%*	81.3	83.15	83.09	76.1	78.82
WLP 불순물**					
총 O, ppm	81	76	62	54	67
총 N, ppm	27	30	33	50	21
수율					
코크스, wt%	4.45	4.35	4.20	3.56	2.90
총 건성 가스, wt%	2.08	1.96	1.93	1.55	1.43
수소	0.16	0.12	0.12	0.05	0.04
메탄	0.68	0.65	0.64	0.50	0.46
에탄	0.44	0.43	0.41	0.33	0.28
에틸렌	0.76	0.74	0.72	0.63	0.61
총 LPG, wt%	21.25	21.08	21.50	20.17	24.40
프로판	1.78	1.76	1.72	1.47	1.53
프로필렌	5.53	5.51	5.56	5.57	6.75
n-부탄	1.56	1.56	1.54	1.29	1.34
이소부탄	6.61	6.48	6.64	5.43	6.61
C4 올레핀	5.77	5.77	6.04	6.41	8.16
가솔린, wt%	53.53	55.75	55.46	62.53	61.75
LCO, wt%	12.89	12.23	11.93	10.37	8.03
HCO, wt%	5.81	4.63	4.98	1.82	1.50
옥탄가***	88.05	84.57	82.79	73.75	75.41

- [0098] * : 전환 - 430°F⁺ 분획을 430°F⁻로 전환
- [0099] **: GC x GC에 의한 연료 비등 범위에서 전체 액체 생성물 중 N 및 O의 불순물 수준, ppm
- [0100] *** : 옥탄가, (R+M)/2는 FCC 가솔린의 상세한 탄화수소 GC로부터 추정되었음.

[0101] 표 7의 결과는 최대 20 부피% 열분해 오일의 동시공급만이 FCC 장치 성능의 극미한 변화를 만든다는 것을 보여주며, 이는 최대 20%의 열분해 오일의 동시처리가 쉽게 실현가능하다는 것을 나타낸다. 샘플 A 또는 샘플 C의 20 부피% 블렌딩은 코크스 및 건성 가스 수율의 극미한 감소, 가솔린 수율의 약간의 증가 및 LCO 및 HCO의 약간의 감소를 야기했으며, 이는 대부분의 상황에서 유리한 것이다. 열분해 오일의 파라핀 특성으로 인해, A 및 C의 20% 블렌드는 옥탄가를 약 3가 내지 5가만큼 저하시켰다. 정제 조건의 유연성으로 인해, 이러한 옥탄가 차변 (debit)은 블렌딩 또는 공급 위치 조정으로 보상될 수 있다.

[0102] FCC 장치는 열분해 오일을 연료 범위 탄화수소로 분해하고, 불순물을 감소시키며, n-파라핀을 이소파라핀으로 이성질체화한다. 이러한 모든 화학작용은 열분해 오일 및 왁스의 연료 특성을 개선시킬 것이다. 제올라이트 촉매와 함께 FCC 공정 장치를 통한 열분해 오일의 동시공급에 의해, 연료 범위 중 산소 및 질소 불순물은 약 300 내지 1400ppm N에서부터 약 30ppm N으로, 약 250 내지 540ppm O에서부터 약 60 내지 80ppm O로 실질적으로 감소되었다. 이러한 모든 동시공급 생성물의 탄화수소 조성은 전형적인 FCC 가솔린 범위 안에 있다.

[0103] 100% 열분해 오일의 FCC 실행은 대략 13 내지 14가의 상당한 옥탄가 차변을 보여주었다. 이는 순수한 100% 열분해 오일의 처리보다 열분해 오일의 동시처리가 바람직하다는 것을 보여준다.

[0104] **실시예 9: FCC에서 열분해 왁스의 공동처리**

[0105] FCC에 대한 페 플라스틱 열분해 왁스의 공동처리의 영향을 연구하기 위해, 샘플 E 및 VGO에 대해 일련의 실험실 테스트를 수행했다. VGO와 20% 열분해 왁스 블렌드 및 순수 열분해 왁스의 FCC 성능은 실시예 8과 유사하게, 순수 VGO 공급물의 성능과 비교했다. 결과는 이하 표 8에 요약된다.

표 8

FCC에 열분해 왁스 동시공급의 평가

[0106]

공급물	100% VGO	20/80 vol% 블렌드, 샘플 E/ VGO	100% 샘플 E
촉매/오일, wt/wt	6.5	6.5	6.5
전환, wt%*	82.75	84.17	91.31
수율			
코크스, wt%	4.78	4.76	4.26
총 건성 가스, wt%	2.11	2.05	1.79
수소	0.16	0.14	0.07
메탄	0.69	0.67	0.58
에탄	0.44	0.43	0.37
에틸렌	0.78	0.77	0.73
총 LPG, wt%	21.71	23.15	31.79
프로판	1.87	1.93	2.28
프로필렌	5.54	5.98	8.59
n-부탄	1.65	1.74	2.15
이소부탄	6.91	7.25	8.88
C4 올레핀	5.74	6.25	9.89
가솔린, wt%	54.16	54.21	53.47
LCO, wt%	12.42	11.59	6.71
HCO, wt%	4.83	4.24	1.99
옥탄가**	89.95	88.38	83.52

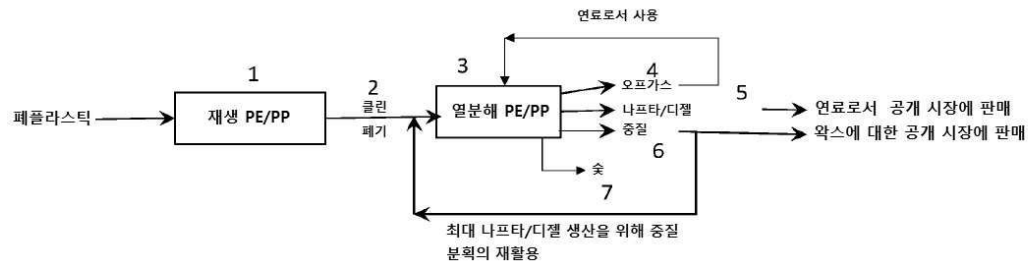
[0107] * : 전환 - 430°F⁺ 분획을 430°F⁻로 전환

- [0108] **: 옥탄가, $(R+M)/2$ 는 FCC 가솔린의 상세한 탄화수소 GC로부터 추정되었음.
- [0109] 표 8의 결과는 최대 20부피%의 열분해 왁스의 동시공급만이, 최대 20%의 열분해 왁스의 공동처리가 용이하게 실현 가능함을 나타내는 FCC 장치 성능의 아주 극미한 변화만을 일으킨다는 것을 보여준다. 샘플 E의 20 부피% 블렌딩은 코크스 및 건성 가스 수율의 매우 약간의 감소 내지 변화 없음을 초래했고, LPG 올레핀 수율의 현저한 증가, 가솔린 수율의 매우 약간의 증가 및 LCO 및 HCO의 약간의 감소를 초래했으며, 이들은 모두 대부분의 상황에서 유리한 것이다. 열분해 왁스의 파라핀 특성으로 인해, 샘플 E의 20% 블렌드는 옥탄가를 1.5가 만큼 약간 저하시켰다. 정제 블렌딩 유연성으로 인해, 이 옥탄가 차이는 약간의 블렌딩 조정으로 쉽게 보상될 수 있다.
- [0110] 100% 열분해 왁스의 FCC 실행은 전환의 실질적인 증가 및 6만큼의 옥탄가 차이를 보여주었다. 이는 열분해 왁스의 공동처리가 100% 열분해 왁스의 처리보다 바람직하다는 것을 보여준다.
- [0111] **실시예 10: 폐 플라스틱 열분해 생성물을 공동처리한 FCC 장치로부터 정제소 알킬화 장치로의 LPG 올레핀 공급**
- [0112] 실시예 8 및 9에 나타난 바와 같이, FCC 장치에 열분해 오일 및/또는 왁스의 동시공급은 재활용 함유물과 함께 C₃-C₅ 올레핀의 상당량을 생산한다. 재활용 올레핀을 함유하는 C₄ 단독 또는 C₄-C₅ 스트림은 FCC 경질 결과물(light-end) 회수 장치로부터 분리된 다음, 도 4에 도시된 바와 같이 알킬화 장치로 공급된다. 또 다른 실시양태에서, 이들은 가솔린 풀에 블렌딩될 수 있다. 알킬화 반응기에서 LPG 올레핀과 이소부탄의 반응은 재활용 함유물을 갖는 프로판, 부탄 및 알킬화 가솔린을 생산한다. 알킬화 가솔린 및 부탄은 가치있는 가솔린 블렌딩 성분이다. 알킬화 장치로부터 클린 부탄 및 나프타 스트림은 증기 분해기에 가치있는 공급원료이다.
- [0113] **실시예 11: 에틸렌 생산을 위한 증기 분해기에 재활용된 C₃ LPG 스트림의 공급, 이어서 폴리에틸렌 수지 및 폴리에틸렌 소비재 생산**
- [0114] 모든 LPG 올레핀 스트림을 알킬화 반응기로 이송하는 대신에, FCC 장치로 열분해 생성물의 동시공급을 통해 생성된 프로판 및 폴리프로필렌을 함유하는 C₃ LPG 스트림을 분리하여 에틸렌의 생산을 위한 증기 분해기로 도 2에 도시된 바와 같이 재활용 함유물과 함께 공급할 수 있다. 대안적으로, 알킬화 플랜트로부터의 n-부탄 및/또는 나프타 스트림만을 에틸렌을 생산하는 증기 분해기로 공급할 수 있다. 그 다음, 에틸렌은 중합 장치로 처리되어, 새로 생산된 폴리에틸렌의 품질이 전적으로 순수 석유 자원으로부터 제조된 순수 폴리에틸렌과 구별할 수 없으면서 일부 재활용된 폴리에틸렌/폴리프로필렌 유래 물질을 함유하는 폴리에틸렌 수지를 생산한다. 재활용 물질을 갖는 폴리에틸렌 수지는 그 다음 추가 가공처리되어 소비재의 요구에 맞는 다양한 폴리에틸렌 제품을 생산한다. 이러한 폴리에틸렌 소비재는 이제 전적으로 순수 폴리에틸렌 중합체로 제조된 것과 폴리에틸렌 소비재의 품질이 구별될 수 없지만 화학적으로 재활용된 순환 중합체를 함유한다. 이러한 화학적으로 재활용된 중합체 생성물은 품질이 순수 중합체로 제조된 중합체 생성물보다 열등한 기계적으로 재활용된 중합체 생성물과 상이한 것이다.
- [0115] 전술한 실시예들은 함께 화학적 재활용을 통한 다량의 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 유래 폐 플라스틱을 열분해를 통해 재활용하고, 및 그 다음 열분해 생성물을 효과적인 통합을 통해 정제소에 동시공급하는 효과적인 신규 방법을 분명하게 보여준다. 이러한 통합으로 고품질 연료 및 순환 중합체 생산이 가능해진다.
- [0116] 본 개시내용에 사용된 바와 같이, "포함한다" 또는 "포함하는"이라는 단어는 명명된 요소의 포함을 의미하지만, 다른 명명되지 않은 요소를 반드시 배제하는 것은 아님을 의미하는 개방형 접속어로서 의도된다. "본질적으로 이루어진다" 또는 "본질적으로 이루어지는"이라는 어구는 조성물에 대한 임의의 본질적인 중요성을 갖는 다른 요소의 배제를 의미하는 것으로 의도된다. "~로 이루어지는" 또는 "~로 이루어진다"라는 어구는 미량의 불순물만을 제외하고 언급된 요소외에 모든 요소의 배제를 의미하는 접속어로서 의도된다.
- [0117] 본 명세서에 참고된 모든 특허 및 간행물은 본 명세서와 모순되지 않는 범위까지 본 명세서에 참고로 포함된다. 특정의 전술한 구조, 기능, 및 전술한 실시양태의 조작은 본 발명을 실시하는 데 필수적인 것은 아니며, 단지 예시적인 실시양태 또는 실시양태들의 완성도를 위해 본 명세서에 포함된 것으로 이해되어야 할 것이다. 또한, 전술한 참조 특허 및 간행물에 설명된 구체적인 구조, 기능 및 조작은 본 발명과 관련하여 실시될 수 있지만, 본 발명의 실시예 필수적인 것은 아님을 이해할 것이다. 따라서, 본 발명은 첨부된 청구범위에 의해 정의된 본 발명의 사상 및 범위를 실제로 벗어남이 없이 구체적으로 설명된 것과 다르게 실시될 수 있음을 이해해야 한다.

도면

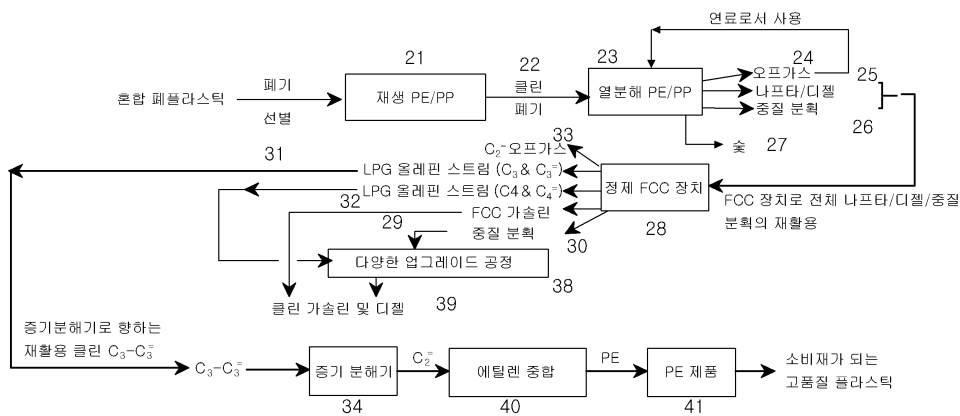
도면1

도 1(기본 케이스)
연료 또는 왁스로 폐플라스틱의 열분해



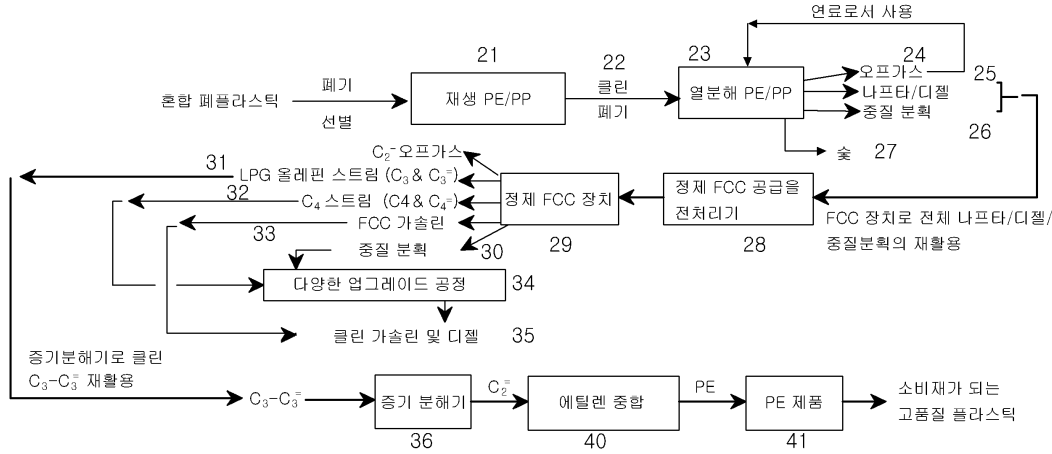
도면2

정유 FCC 조작을 거친 PE/PP 폐플라스틱의 열분해를 통한 PE 재활용을 위한 순환 경제의 확립



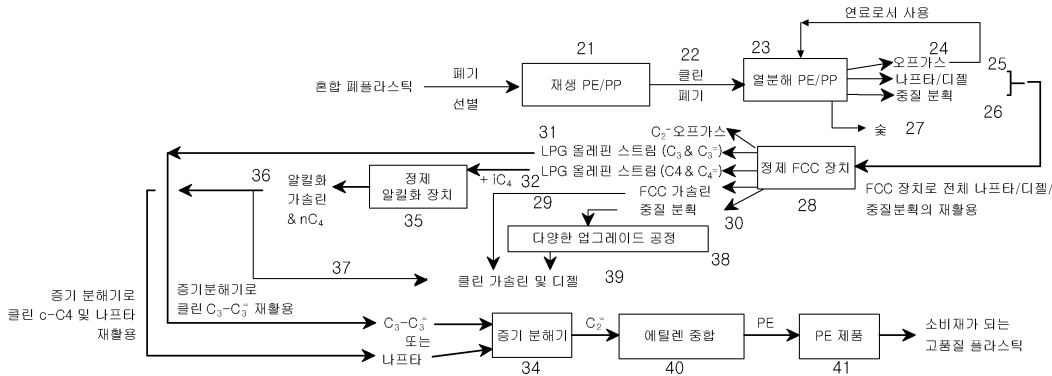
도면3

정유 FCC 공급물 전처리기 조작을 거친 PE/PP 폐플라스틱의 열분해를 통해 PE를 재활용을 위한 순환 경제의 확립



도면4

정유 FCC/알킬화 조작을 거친 PE/PP 폐플라스틱의 열분해를 통해 PE를 재활용을 위한 순환 경제의 확립



도면5

폐플라스틱 재활용을 위한 플라스틱 유형 분류

