



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0033241
(43) 공개일자 2024년03월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 11/10 (2006.01) C08J 11/12 (2006.01)
C08J 11/14 (2006.01) C08J 11/16 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08J 11/10 (2021.05)
C08J 11/12 (2021.05)
(21) 출원번호 10-2024-7003802
(22) 출원일자(국제) 2022년07월08일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년02월01일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2022/069030
(87) 국제공개번호 WO 2023/281041
국제공개일자 2023년01월12일
(30) 우선권주장
63/219,616 2021년07월08일 미국(US)

(71) 출원인
바젤 폴리올레핀 이탈리아 에스.알.엘
이탈리아 20121 밀라노 비아 폰타치오 10
(72) 발명자
내기, 산도르
미국 77010 텍사스, 휴스턴 스위트 300, 맥키니
스트리트 1221 씨/오 라이온텔바젤 아이피 리갈
다이프티.
브리타, 디에고
이탈리아 페라라 44122 12, 피.엘이 쥐. 도네가니
씨/오 바젤 폴리올레핀 이탈리아 에스.알.엘.
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **해중합 개선을 위한 폴리올레핀 폐기물의 전처리**

(57) 요약

본 발명은 해중합 전 폴리올레핀계 공급물 스트림을 위한 전처리 방법에 관한 것이다. 폴리올레핀들은 수용액 내의 밀도 차이를 사용하여 폴리올레핀계 공급물 스트림 내의 다른 물질로부터 분리되되, 이는 해중합 촉매에 영향을 미치지 않는 전처리 방법을 허용한다. 공급물 스트림에서 비-폴리올레핀 물질들을 제거함으로써, 폴리올레핀 물질의 해중합은 보다 더 긴 주기 동안 보다 더 낮은 온도에서 진행될 수 있다. 이는 결과적으로 보다 더 낮은 탄소발자국(carbon footprint)을 갖는 보다 더 효율적인 공정이 된다.

(52) CPC특허분류

C08J 11/14 (2013.01)

C08J 11/16 (2013.01)

C08J 2323/00 (2013.01)

C08J 2323/02 (2013.01)

C08J 2323/26 (2013.01)

Y02W 30/20 (2020.08)

Y02W 30/62 (2020.08)

(72) 발명자

스미스, 크리스토퍼 디.

미국 77010 텍사스, 휴스턴 스위트 300, 맥키니 스트리트 1221 씨/오 라이온텔바젤 아이피 리갈 디이 피티.

힙스, 데이비드 에이.

미국 77010 텍사스, 휴스턴 스위트 300, 맥키니 스트리트 1221 씨/오 라이온텔바젤 아이피 리갈 디이 피티.

화이트, 다니엘 에프.

미국 77010 텍사스, 휴스턴 스위트 300, 맥키니 스트리트 1221 씨/오 라이온텔바젤 아이피 리갈 디이 피티.

라마쥐, 데이비드 엘.

미국 77010 텍사스, 휴스턴 스위트 300, 맥키니 스트리트 1221 씨/오 라이온텔바젤 아이피 리갈 디이 피티.

명세서

청구범위

청구항 1

폴리올레핀들의 해중합 방법으로서,

- a) 제1 컨테이너에 폴리올레핀계 공급물 스트림을 첨가하는 첨가 단계이되, 상기 제1 컨테이너는 수용액으로 채워져 있는 것인, 첨가 단계;
- b) 적어도 0.5시간 동안 상기 수용액 및 상기 폴리올레핀계 공급물 스트림을 교반하는 교반 단계;
- c) 상기 수용액 내에 현탁된 적어도 하나의 폴리올레핀 물질을 제거하기 위해 상기 수용액의 표면을 떠내는 떠냄 단계;
- d) 5% 미만의 잔여 수분이 수득될 때까지 상기 폴리올레핀 물질을 건조시키는 건조 단계;
- e) 약 200℃와 약 600℃ 사이의 온도로 가열된 반응기에 상기 건조된 폴리올레핀 물질 및 해중합 촉매를 첨가하는 첨가 단계; 및
- f) 상기 건조된 폴리올레핀 물질을 해중합하기 위해 상기 해중합 촉매와 상기 건조된 폴리올레핀 물질을 반응시키는 반응 단계;를

포함하는 해중합 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 수용액은 강염기를 포함하는 것인, 해중합 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 강염기는 수산화칼슘, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화바륨, 수산화리튬 또는 수산화스트론튬인 것인, 해중합 방법.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 강염기는 상기 수용액의 약 5 내지 약 40%인 것인, 해중합 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 교반 단계는 약 0.1MPa 내지 약 0.2MPa의 압력 상태에서 수행되는 것인, 해중합 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 교반 단계는, 교반 동안 25℃보다 높은 온도 내지 약 150℃의 온도로 상기 수용액 및 상기 폴리올레핀계 공급물 스트림을 가열하는 가열 단계를 더 포함하는 것인, 해중합 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 폴리올레핀계 공급물 스트림은 소비자 사용 후 폐기물, 산업 폐기물 또는 이들 둘 모두를 포함하는 것인, 해중합 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 해중합 촉매는 적어도 하나의 제올라이트 및 적어도 하나의 고체 무기 공촉매를 포함하고, 상기 제올라이트는 베타 제올라이트, 제올라이트 소코니 모빌-5(ZSM-5), 제올라이트 Y 또는 초안정 Y 또는 이들의 조합물들로 구성된 군에서 선택되며, 상기 적어도 하나의 고체 무기 공촉매는 금속 산화물, 금속 수산화물, 금속 탄산염, 규산염, 점토 또는 4가 금속 인산염인 것인, 해중합 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 적어도 하나의 고체 무기 공촉매는, 벤토나이트, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, CaO , Al_2O_3 , 및 $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 로 구성된 군에서 선택되는 것인, 해중합 방법.

청구항 10

해중합 전에 폴리올레핀계 공급물 스트림을 전처리하는 방법에 있어서, 상기 방법은

- a) 제1 컨테이너에 폴리올레핀계 공급물 스트림을 첨가하는 첨가 단계이되, 상기 제1 컨테이너는 수용액으로 채워져 있는 것인, 첨가 단계;
- b) 적어도 0.5시간 동안 상기 수용액 및 상기 폴리올레핀계 공급물 스트림을 교반하는 교반 단계;
- c) 상기 수용액 내에 현탁된 적어도 하나의 폴리올레핀 물질을 제거하기 위해 상기 수용액의 표면을 떠내는 떠냄 단계; 및
- d) 5% 미만의 잔여 수분이 수득될 때까지 상기 폴리올레핀 물질을 건조시키는 건조 단계;를 포함하는 것인, 전처리 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 수용액은 강염기를 포함하는 것인, 전처리 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 강염기는 수산화칼슘, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화바륨, 수산화리튬 또는 수산화스트론튬인 것인, 전처리 방법.

청구항 13

제11항에 있어서, 상기 강염기는 상기 수용액의 약 5 내지 약 40%인 것인, 전처리 방법.

청구항 14

제11항에 있어서, 상기 교반 단계는 약 0.1MPa 내지 약 0.2MPa의 압력 상태에서 수행되는 것인, 전처리 방법.

청구항 15

제10항에 있어서, 상기 수용액은 상기 첨가 단계 전에 25℃보다 높은 온도 내지 약 150℃의 온도로 가열되며, 그리고 상기 교반 단계는 교반 동안 가열된 수용액의 온도를 유지하는 유지 단계를 더 포함하는 것인, 전처리 방법.

청구항 16

제10항에 있어서, 상기 교반 단계는, 교반 동안 적어도 80℃로 상기 수용액 및 상기 폴리올레핀계 공급물 스트림을 가열하는 가열 단계를 더 포함하는 것인, 전처리 방법.

청구항 17

제10항에 있어서, 상기 건조 단계는 적어도 50℃의 온도에서 일어나는 것인, 전처리 방법.

청구항 18

제10항에 있어서, 상기 건조 단계는, 폴리올레핀 물질의 잔여 수분이 3% 미만이 될 때까지 진행되는 것인, 전처리 방법.

청구항 19

제10항에 있어서, 상기 폴리올레핀계 공급물 스트림은 소비자 사용 후 폐기물, 산업 폐기물 또는 이들 모두인 것인, 전처리 방법.

청구항 20

해중합 전에 폴리올레핀계 공급물 스트림을 전처리하는 방법에 있어서, 상기 방법은

- a) 제1 컨테이너에 폴리올레핀계 공급물 스트림을 첨가하는 첨가 단계이되, 상기 제1 컨테이너는 9를 초과하는 pH를 갖는 수용액으로 채워져 있는 것인, 첨가 단계;
- b) 적어도 70℃의 온도에서 수용액의 열을 동시에 유지하는 동안, 적어도 2시간 동안 상기 수용액 및 상기 폴리올레핀계 공급물 스트림을 교반하는 교반 단계;
- c) 상기 수용액 내에 현탁된 적어도 하나의 폴리올레핀 물질을 제거하기 위해 상기 수용액의 표면을 떠내는 떠냄 단계; 및
- d) 5% 미만의 잔여 수분이 수득될 때까지 적어도 50℃의 온도에서 상기 폴리올레핀 물질을 건조시키는 건조 단계;를 포함하는 것인,

전처리 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 종래의 관련 출원들

[0002] 본 출원은 2021년07월08일에 출원되었고 그 전체 내용은 참조로서 본원에 포함되는 미국 임시 특허 출원 제 63/219,616호에 대한 우선권의 이익을 주장하는 특허 협력 조약에 따라 출원된 것이다.

[0003] 연방 정부 지원 연구 진술

[0004] 해당 사항 없음

[0005] 마이크로피시 부록 참조

[0006] 해당 사항 없음

[0007] 본원 개시는 유용한 석유화학 제품을 형성하기 위해 폴리올레핀계 플라스틱 폐기물(polyolefin-based plastic waste material)을 해중합하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0008] 생활수준의 향상과 도시화의 증가로 인해, 중합체 제품, 특히 폴리올레핀 플라스틱에 대한 수요가 증가했다. 폴리올레핀은 뛰어난 성능 및 비용 특성으로 인해 상업용 플라스틱 적용 분야에서 자주 사용되어 왔다. 예를 들어, 폴리에틸렌(PE)은 강하고 극도로 견고하며 내구성이 뛰어나 가장 널리 사용되고 인정받는 폴리올레핀 중 하나가 되었다. 이는, 폴리에틸렌이 다양한 적용 분야들에 맞게 고도로 설계 제작될 수 있게 한다. 그와 유사하게, 폴리프로필렌(PP)은 기계적으로 견고하면서도 유연하고 내열성이 있으며 염기 및 산과 같은 많은 화학 용매에 대해 저항성이 있다. 따라서, 이는, 다양한 최종 사용 산업(end-use industry), 주로 포장 및 라벨링, 직물, 플라스틱 부품 및 다양한 유형의 재사용 가능한 용기에 이상적이다.

[0009] 폴리올레핀 플라스틱에 대한 수요의 단점은 폐기물의 증가이다. 소비자 사용 후(post-consumer) 플라스틱 폐기물은 일반적으로 매립지에 버려지되, 약 12%는 소각되고 약 9%가 재활용으로 전환된다. 매립지에서 대부분의 플라스틱은 빠르게 분해되지 않아 매립지에 과중한 부담을 주는 주요 폐기물 공급원이 되고 있다. 또한, 소각은, 소각으로 인해 이산화탄소가 형성되고 다른 온실 가스가 방출되기 때문에, 플라스틱 폐기물을 처리하기에 이상적인 솔루션이 아니다. 이처럼, 환경 친화적이면서도 매립지에 대한 부담을 줄이기 위해 플라스틱 폐기물을 재활용하는 방법의 개발에 많은 관심이 있어 왔다.

[0010] 폴리올레핀 플라스틱에 대한 수요의 단점은 폐기물의 증가이다. 소비자 사용 후(post-consumer) 플라스틱 폐기물은 일반적으로 매립지에 버려지되, 약 12%는 소각되고 약 9%가 재활용으로 전환된다. 매립지에서 대부분의 플라스틱은 빠르게 분해되지 않아 매립지에 과중한 부담을 주는 주요 폐기물 공급원이 되고 있다. 또한, 소각은, 소각으로 인해 이산화탄소가 형성되고 다른 온실 가스가 방출되기 때문에, 플라스틱 폐기물을 처리하기에 이상적인 솔루션이 아니다. 이처럼, 환경 친화적이면서도 매립지에 대한 부담을 줄이기 위해 플라스틱 폐기물을 재활용하는 방법의 개발에 많은 관심이 있어 왔다.

[0011] 플라스틱 폐기물 재활용의 단점은 상업적으로 사용 가능하거나 바람직한 제품을 성공적으로 생산하기가 어렵다

는 점이다. 현재 플라스틱 폐기물 재활용 방법은 재료를 세척하고 이를 기계적으로 재가공하는 단계를 포함한다. 그러나 생성된 펠릿들(pellets)은 음식물 찌꺼기, 염료 및 향수로 오염된 상태로 잔존한다. 이러한 오염 물질들은 성능 및 외관 모두를 기준으로 볼 때 대부분의 용도에 펠릿들을 바람직하지 못하게 만든다. 또한, 임의의 특정 중합체의 순수한 스트림을 수득하기가 어려우며, 그 결과로 재활용 후 의도되는 특성들을 갖출 수 없는 혼합된 플라스틱 폐기물 스트림이 발생한다.

[0012] 최근의 진보 사항은, 폴리올레핀 플라스틱 폐기물을, 연료 공급원 또는 상업적으로 중요한 원료와 같은 유용한 제품으로 전환하는 데 집중해 왔다. 플라스틱 폐기물 스트림의 열분해 및 그에 뒤이은 촉매 해중합을 수행하는 방법들은 다양한 제품들, 요컨대 가스, 가솔린 분획, 등유 분획, 디젤 분획 및 왁스를 생성하기 위해 개발되어 왔다. 불행하게도, 촉매들 자체는 폴리올레핀 공급물 내의 다른 화합물질들에 의해 쉽게 독성으로 오염(poisoning)되는 경향이 있으며, 그 결과에 따른 공정들은, 폴리올레핀 폐기물들을 유용한 생성물류들로 완전하게 분해하기 위해 다량의 에너지를 필요로 하기 때문에, 많은 비용이 들고 시간 소모적이다.

[0013] 폴리올레핀 재활용에서 이룩한 진보사항에도 불구하고, 폴리올레핀계 폐기물 공급물을 유용한 석유화학 제품으로 변환하기 위한 견고한 공정의 개발은 지속적으로 필요하다.

발명의 내용

[0014] 본원 개시는 폴리올레핀계 공급물 스트림(polyolefin-based feed stream)을 열적으로 해중합하기 위한 개선된 방법을 제공한다. 개선된 방법들은, 해중합 전에 폴리올레핀 물질에서 비-폴리올레핀 물질을 분리하기 위해 폴리올레핀계 공급물 스트림의 전처리에 의존한다. 구체적으로, 폴리올레핀계 공급물 스트림이 수용액에 넣어지 되, 더 낮은 저밀도 폴리올레핀 물질은 부유하고 비-폴리올레핀 물질은 가라앉는다. 이는, 폴리올레핀 물질이 수용액의 표면에서 떠내어지는 것을 허용한다. 일부 실시예에서, 비-폴리올레핀 중합체들을 폴리올레핀계 공급물 스트림으로 분리하기 위해, 강염기(strong base)가 수용액에 첨가될 수 있다. 일단 분리되면, 폴리올레핀 물질들은 건조되고 그런 후에 해중합 촉매가 존재하는 상태에서 열적으로 해중합된다.

[0015] 일부 실시예에서, 전처리 방법들은, 제올라이트 또는 점토와 같은 알루미늄실리케이트를 포함한 해중합 촉매를 사용하는 해중합 반응과 조합된다. 일부 실시예에서, 해중합 촉매는 제올라이트 촉매 및 선택적인 무기 공촉매(inorganic co-catalyst)를 포함한다. 제올라이트는 폴리올레핀 폐기물의 촉매 분해(catalytic cracking)에 사용된다. 제올라이트는 제올라이트 없이 진행되는 해중합 반응보다 더 빠른 속도(그리고 더 짧은 해중합 반감기)로, 그리고 종종 더 낮은 온도에서 진행되는 폴리올레핀의 양이온 짝 풀림(cationic unzipping)을 개시한다. 그러나, 제올라이트의 촉매 기능은, 폐기물 공급물 스트림 내에 존재할 수 있는 비-폴리올레핀 물질에 의해, 또는 해중합 공정 동안 생성되는 비-폴리올레핀 물질의 분해 생성물들에 의해 억제될 수 있다. 특히, 폴리아미드, 폴리우레탄, 셀룰로오스 및 리그닌을 포함하여 질소 또는 높은 산소 함량을 포함한 중합체들과 같은 비-폴리올레핀 물질은 제올라이트의 촉매 기능을 '독성으로 오염시키는(poisoning)' 분해 생성물들을 형성하는 것으로 공지되어 있다. 이러한 생성물들은 촉매를 비활성 상태가 될 수 있게 하기보다는, 해중합의 메커니즘을 방해하고 그에 따라 속도를 느리게 한다. 제올라이트 및 비-폴리올레핀 성분의 유형과 농도에 따라, 해중합의 속도는, 바람직하지 않은 성분들의 수준에 따라 최대 85% 또는 그 이상까지 감소될 수 있다. 따라서, 제올라이트를 사용하여 폴리올레핀 물질을 해중합하기 위한 에너지량 및 시간은 비-폴리올레핀 성분의 존재에 의해 증가된다. 또한, 비-폴리올레핀 물질이 존재하는 상태에서 촉매 활성도(catalytic activity)의 유사한 억제는 벤토나이트와 같은 점토에서도 관찰된다.

[0016] 본원 방법들은 폴리올레핀계 공급물 스트림 내의 비-폴리올레핀 성분들의 양을 빠르게 감소시키며, 이는 보다 더 낮은 온도에서, 그리고 보다 더 긴 주기 동안 후속 촉매 해중합이 진행되도록 허용한다. 그런 다음, 액체 해중합 생성물은 그 자체로 사용될 수 있거나, 또는 대안의 공급 원료로서 예컨대 올레핀 크래커(olefins cracker)에서 추가 공정으로 처리될 수 있다.

[0017] 본원에서 설명되는 방법들은 산업 폐기물(post-industrial waste) 및 소비자 사용 후 폐기물(post-consumer use)을 포함한 임의의 폴리올레핀계 공급물 스트림을 처리하는 데 사용될 수 있다. 소비자 사용 후 폴리올레핀 폐기물의 처리는 매립지의 과도한 부담 및 폐기물에서의 원료 생성 가능성으로 인해 특히 중요하다. 본원에서 설명되는 방법들은, 유리, 셀룰로오스(종이), 폴리비닐 중합체 등과 같은 다른 재활용 가능한 물질들로부터, 폴리올레핀계 물질들을 분리하기 위해, 매립지의 처리 센터 또는 다른 재활용 센터에서 분류된 이후, 소비자 사용 후 폐기물의 처리에 관한 것이다. 그러나 셀룰로오스(종이), 폴리비닐 중합체, 나일론 및 무기물들, 예컨대 모래 또는 철사류와 같은 비-폴리올레핀 중합체들의 완전한 제거는 항상 가능하지 않으며, 이런 이유로 본원에서 설명되는 전처리 방법들은 이러한 비-폴리올레핀 물질들을 완전하게 분리해낸다. 그러나 전처리 공정은, 공급

물 스트림들이 분류 처리되기 전에, 그 공급물 스트림들에 적용될 수 있다.

- [0018] 본원 방법들은 하기 실시예들 중 임의의 실시예를 포함하되, 하기 방법들 중 하나 이상과 임의의 방식으로 조합된다.
- [0019] 중합체를 해중합하는 방법으로서, 우선 제1 컨테이너 내의 수용액에 폴리올레핀계 공급물 스트림을 첨가하고 혼합물을 교반함으로써 올레핀 물질들을 분리하기 위해 폴리올레핀계 공급물 스트림을 전처리하는 전처리 단계; 수용액 상에서 부유하는 물질을 떠내는 떠냄 단계이되, 부유 물질은 폴리올레핀 물질인 것인, 떠냄 단계; 및 폴리올레핀 물질을 건조시키는 건조 단계;를 포함하는 방법. 그런 다음, 건조된 폴리올레핀 물질 공급물과 해중합 촉매가 약 200과 약 600℃ 사이의 온도로 가열된 반응기에 첨가된다. 폴리올레핀 물질은 해중합 촉매와 반응하여 폴리올레핀 물질을 해중합한다. 일부 실시예에서, 해중합 촉매는 복합 촉매(composite catalyst)이되, 복합 촉매는 적어도 하나의 제올라이트, 및 선택적으로 고체 무기 물질(solid inorganic material)과 같은 공촉매를 포함한다.
- [0020] 중합체를 해중합하는 방법으로서, 우선 제1 컨테이너 내의 수용액에 폴리올레핀계 공급물 스트림을 첨가하고 혼합물을 적어도 0.5시간 동안 교반함으로써 올레핀 물질들을 분리하기 위해 폴리올레핀계 공급물 스트림을 전처리하는 전처리 단계; 수용액 상에서 부유하는 물질을 떠내는 떠냄 단계이되, 부유 물질은 폴리올레핀 물질인 것인, 떠냄 단계; 및 5% 미만의 잔여 수분이 수득될 때까지 폴리올레핀 물질을 건조시키는 건조 단계;를 포함하는 방법. 그런 다음, 건조된 폴리올레핀 물질 공급물과 해중합 촉매는 약 200과 약 600℃ 사이의 온도로 가열된 반응기에 첨가된다. 폴리올레핀 물질은 해중합 촉매와 반응하여 폴리올레핀 물질을 해중합한다.
- [0021] 해중합 전에 폴리올레핀계 공급물 스트림을 전처리하는 방법에 있어서, 상기 방법은 수용액으로 채워진 제1 컨테이너에 폴리올레핀계 공급물 스트림을 첨가하는 첨가 단계; 적어도 0.5시간 동안 수용액 및 폴리올레핀계 공급물 스트림을 교반하는 교반 단계; 수용액 내에서 현탁된 적어도 하나의 폴리올레핀 물질을 제거하기 위해 수용액의 표면을 떠내는 떠냄 단계; 및 5% 미만의 잔여 수분이 수득될 때까지 폴리올레핀 물질을 건조시키는 건조 단계;를 포함하는 것인, 방법. 그런 다음, 건조된 폴리올레핀 물질은 해중합될 수 있다.
- [0022] 해중합 전에 폴리올레핀계 공급물 스트림을 전처리하는 방법에 있어서, 상기 방법은 9를 초과하는 pH를 갖는 가열된 수용액으로 채워진 제1 컨테이너에 폴리올레핀계 공급물 스트림을 첨가하는 첨가 단계; 적어도 2시간 동안 수용액 및 폴리올레핀계 공급물 스트림을 교반하는 교반 단계이되, 그와 동시에 적어도 70℃의 온도에서 수용액의 열을 유지하는 것인, 교반 단계; 수용액 내에서 현탁된 적어도 하나의 폴리올레핀 물질을 제거하기 위해 수용액의 표면을 떠내는 떠냄 단계; 및 5% 미만의 잔여 수분이 수득될 때까지 50℃의 온도에서 폴리올레핀 물질을 건조시키는 건조 단계;를 포함하는 것인, 방법. 그런 다음, 건조된 폴리올레핀 물질은 해중합될 수 있다.
- [0023] 본원에서 설명되는 방법들 중 어느 하나에 있어서, 상기 방법은 교반 단계 동안 25℃를 초과하고 약 150℃까지, 또는 대안에서 적어도 70℃까지인 온도로 수용액 및 폴리올레핀계 공급물 스트림을 가열하는 가열 단계를 더 포함하는 것인, 방법.
- [0024] 본원에서 설명되는 방법들 중 어느 하나에 있어서, 수용액과 폴리올레핀계 공급물 스트림은 약 0.1MPa 내지 약 0.2MPa의 압력에서 교반되는 것인, 방법.
- [0025] 본원에서 설명되는 방법들 중 어느 하나에 있어서, 수용액은 강염기를 포함하는 것인, 방법. 본원에서 설명되는 방법들 중 어느 하나에 있어서, 강염기는, 수용액의 약 5 내지 약 40%, 또는 약 10 내지 약 25%, 또는 약 18 내지 약 32%, 또는 약 27 내지 약 40%의 양으로 존재하는 것인, 방법. 강염기는 수산화칼슘, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화바륨, 수산화리튬 또는 수산화스트론튬일 수 있지만, 그러나 이들로 제한되지 않는다.
- [0026] 본원에서 설명되는 방법들 중 어느 하나에 있어서, 수용액은 적어도 9의 pH를 갖는 것인, 방법.
- [0027] 본원에서 설명되는 방법들 중 어느 하나에 있어서, 폴리올레핀 물질은, 물질의 잔여 수분이 5% 미만, 3% 미만, 또는 1% 미만이 될 때까지 건조되는 것인, 방법.
- [0028] 본원에서 설명되는 방법들 중 어느 하나에 있어서, 폴리올레핀 물질은 적어도 50℃의 온도에서 건조되는 것인, 방법.
- [0029] 본원에서 설명되는 방법들 또는 복합 촉매 조성물들 중 어느 하나의 방법 또는 조성물에 있어서, 상기 적어도 하나의 제올라이트는 베타 제올라이트, 제올라이트 소코니 모빌-5(ZSM-5), 초안정 제올라이트 Y, 제올라이트 Y 또는 이들의 조합물들로 구성된 군에서 선택되는, 방법 또는 조성물. 일부 실시예에서, H-초안정 제올라이트 Y

가 사용된다.

- [0030] 본원에서 설명되는 방법들 또는 복합 촉매 조성물들 중 어느 하나의 방법 또는 조성물에 있어서, 선택적인 고체 무기 공촉매는 금속 산화물, 금속 수산화물, 금속 탄산염, 규산염 또는 4가 금속 인산염인 것인, 방법 또는 조성물.
- [0031] 본원에서 설명되는 방법들 또는 복합 촉매 조성물들 중 어느 하나의 방법 또는 조성물에 있어서, 선택적인 고체 무기 공촉매는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, CaO , Al_2O_3 및 $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ 로 구성된 군에서 선택되는 것인, 방법 또는 조성물.
- [0032] 본원에서 설명되는 방법들 또는 복합 촉매 조성물들 중 어느 하나의 방법 또는 조성물에 있어서, 선택적인 고체 무기 공촉매는 복합 촉매의 약 20 내지 약 90중량 퍼센트의 총량으로 존재하는 것인, 방법 또는 조성물.
- [0033] 본원에서 설명되는 방법들 또는 복합 촉매 조성물들 중 어느 하나의 방법 또는 조성물에 있어서, 복합 촉매는 폴리올레핀 물질 공급물의 0을 초과하는 양 내지 약 20중량 퍼센트의 양으로 존재하는 것인, 방법 또는 조성물.
- [0034] 본원에서 설명되는 방법들 중 어느 하나에 있어서, 폴리올레핀계 공급물 스트림은 최대 49%의 비-폴리올레핀 성분을 갖는 것인, 방법.
- [0035] 본원에서 설명되는 방법들 중 어느 하나에 있어서, 적어도 하나의 비-폴리올레핀 성분은 높은 산소 함량, 질소 함유 모이어티 또는 둘 모두를 갖는 중합체인 것인, 방법. 일부 실시예에서, 중합체는 나일론 중합체, 셀룰로오스, 폴리아미드, 폴리우레탄 및 폴리비닐 중합체를 포함한 군에서 선택된다.
- [0036] 본원에서 설명되는 방법들 중 어느 하나에 있어서, 적어도 하나의 비-폴리올레핀 성분은 무기 물질인 것인, 방법. 일부 실시예에서, 무기 물질은 모래 또는 철사이다.
- [0037] 본원에서 설명되는 방법들 중 어느 하나에 있어서, 폴리올레핀계 공급물 스트림은 소비자 사용 후 폐기물 또는 산업 폐기물인 것인, 방법.
- [0038] 본원에서 설명되는 방법들 중 어느 하나에 있어서, 폴리올레핀계 공급물 스트림은 산업 폐기물 및 소비자 사용 후 폐기물 모두를 포함하는 것인, 방법.
- [0039] 이러한 요약 내용은 하기에서 상세한 설명에 더 설명되는 개념들의 선택을 소개하기 위해 제공된 것이다. 이러한 요약 내용은 청구되는 주제의 핵심 또는 필수 특징들을 식별하도록 의도되는 것이 아닐뿐더러, 청구되는 주제의 범위를 제한하는 데 도움으로서 사용되도록 의도되는 것도 아니다.
- [0040] **정의**
- [0041] 본원에서 사용되는 것처럼, "체류 시간(residence time)"은 해중합 유닛 내에서 중합체 폐기물의 배치(batch)를 해중합하기 위해 필요한 시간을 의미한다.
- [0042] 본원에서 사용되는 것처럼, "해중합 반감기(depolymerization half time)" 또는 "해중합의 반감기"란 용어들은 TGA 열분해 반응 동안 특정 온도에서 시료의 질량의 50% 손실에 도달하는 데 필요한 시간을 의미한다. 해중합 반감기는 대규모 산업용 해중합 반응기를 위해 필요한 체류 시간과 관련이 있다.
- [0043] 본원에서 사용되는 것처럼, "열분해(thermolysis)"는 산소가 존재하지 않은 상태에서 일어나는 열적 해중합 반응을 의미한다.
- [0044] 물질, 공급물 스트림 또는 폐기물 스트림과 관련한 "폴리올레핀계(polyolefin-based)" 및 "폴리올레핀 다함유(polyolefin-rich)"란 용어들은 폴리올레핀이 적어도 51%인 혼합물을 지칭하기 위해 상호 교환 가능하게 사용된다.
- [0045] 본원에서 사용되는 것처럼, "비-폴리올레핀 성분들"은 폴리올레핀계 공급물 또는 폐기물 스트림 내에 존재하고 폴리올레핀이 아닌 물질을 의미한다. 일부 실시예에서, 이러한 물질들은 스트림 내에 존재하는 폴리올레핀을 해중합하기 위한 해중합 촉매의 기능을 감소시킬 수 있다. 비-폴리올레핀 성분의 예시들에는 높은 산소 및/또는 질소 함량을 갖는 비-폴리올레핀 중합체, 및 모래와 철사류와 같은 무기 물질들이 포함된다.
- [0046] 본원에서 사용되는 것처럼, "소비자 사용 후 폐기물(post-consumer waste)"은 재료 흐름의 최종 소비자에 의해 생산되는 폐기물의 유형을 의미한다.
- [0047] 본원에서 사용되는 것처럼, "산업 폐기물(post-industrial waste)"은 제품의 생산 공정 동안 생산되는 폐기물의

유형을 의미한다.

- [0048] 본원에서 사용되는 것처럼, "공급물 스트림(feed stream)"은 해중합을 위한 물질의 공급을 의미한다. 해중합 유닛에 따라, 공급물 스트림은 물질 또는 물질 배치(batch of material)의 연속적인 공급일 수 있다. 공급물 스트림은 순수한 폴리올레핀 또는 처리된 폴리올레핀일 수 있거나, 또는 비-폴리올레핀 성분들과 폴리올레핀들의 혼합물일 수 있다.
- [0049] "폐기물 스트림(waste stream)"은 소비자 사용 후 폐기물 및 산업 폐기물을 포함하지만, 이들로 제한되지 않는, 더 이상 유용하지 않은 것으로서 폐기된 물질을 포함한 공급물 스트림의 유형이다.
- [0050] "처리된" 폴리올레핀 물질 또는 폴리올레핀 공급물은, 본원에서 설명되는 전처리 방법들로 처리되었지만, 그러나 순수한 폴리올레핀 공급물은 아닌 공급물 스트림을 의미한다. 처리된 폴리올레핀 공급물은 적어도 75중량 퍼센트의 폴리올레핀이다.
- [0051] 본원에서 사용되는 것처럼, "해중합 촉매"란 용어는, 열적 해중합 반응의 반응 속도를 증가시킬 수 있거나 그 반응 온도를 감소시킬 수 있는 다양한 물질들을 의미한다.
- [0052] 본원에서 사용되는 것처럼, "독성 오염(poisoning)" 및 "촉매 독성 오염(catalyst poisoning)"이란 용어들은, 해중합되는 공급물 스트림 내에서 적어도 하나의 비-폴리올레핀 성분에 의한 제올라이트 촉매의 부분적인 또는 완전한 비활성화를 의미한다.
- [0053] 본원에서 사용되는 것처럼, "제올라이트(zeolite)" 또는 "제올라이트 촉매(zeolite catalyst)"라는 용어들은, 공유 산소 원자들을 통해 서로 사면체로 조정된 실리콘 및 알루미늄 원자들의 네트워크로 구성되는 경질 구조를 갖는 다양한 천연 및 합성 알루미늄실리케이트 결정 고체 모두를 의미한다. 이러한 견고한 프레임워크는, 나트륨, 칼륨, 암모늄, 수소, 마그네슘, 칼슘 및 물 분자와 같은 양이온에 의해 점유될 수 있는 채널들 또는 상호 연결된 공극들을 포함한다. 본원에서 사용되는 제올라이트는 높은 실리카 함량(5를 초과하는 Si/Al 비율)을 가지며, 이는 제올라이트의 구조적 프레임워크가 분해 공정에서 사용되는 높은 온도를 견디도록 허용할 뿐만 아니라 제올라이트의 총 산성도도 증가시킨다. 본원 개시의 많은 제올라이트는 강산성 부위(strong acidic site)의 존재를 보장하기 위해 H-형태로 사용된다.
- [0054] 본원에서 사용되는 것처럼, "해중합 주기"란 용어는, 해중합 유닛을 세척해야 하고, 그리고/또는 해중합 촉매를 재생하거나 교체해야 하기 전의 해중합 유닛의 작동 시간을 의미한다.
- [0055] 본원에서의 모든 농도는 달리 명시되어 있지 않은 한 중량 퍼센트("wt. %") 단위이다.
- [0056] 청구범위 또는 본원 명세서에서 "포함하는"이라는 용어와 함께 사용될 때 단수 명사의 사용은, 문맥상 다른 방식으로 지시되어 있지 않은 한, 하나 또는 둘 이상의 명사를 의미한다.
- [0057] "약(about)"이란 용어는, 측정 방법이 표시되지 않은 경우, 명시된 값에 측정 오차 한계를 더하거나 뺀 값, 또는 10%를 더하거나 뺀 값을 의미한다.
- [0058] 청구범위에서 "또는"이란 용어는, 대안들만을 나타내도록 명시적으로 표현되어 있지 않거나, 또는 대안들이 상호 배타적인 경우라면, "및/또는"을 의미하도록 사용된다.
- [0059] "구성하다(comprise)", "갖다(have)", "보유/포함하다(include)" 및 "함유하다(contain)"(그리고 이들의 변형태들)라는 용어들은 개방형 연결 동사들이며, 그리고 청구항에서 사용될 때 다른 요소들의 추가를 허용한다.
- [0060] "~로 구성되는(consisting of)"이란 문구는 폐쇄형이며 모든 추가 요소들을 배제한다.
- [0061] "실질적으로 ~로 구성되는(consisting essentially of)"이란 문구는 추가적인 물질 요소들을 배제하지만, 그러나 본 발명의 본성(nature)을 실질적으로 변경하지 않는 비-물질 요소들의 포함을 허용한다.

[0062] 본원에서는 하기의 약어들이 사용된다.

약어	용어
beta	베타 (또는 BEA) 제올라이트
H-USY	H-초안정 제올라이트 Y
HDPE	고밀도 폴리에틸렌
LDPE	저밀도 폴리에틸렌
NPC	비-폴리올레핀 성분
PE	폴리에틸렌
PET	폴리 (에틸렌 테레프탈레이트)
PP	폴리프로필렌
TGA	열중량 분석
USY	초안정 제올라이트 Y
wt. %	중량 퍼센트
ZSM-5	제올라이트 소코니 모빌-F

[0063]

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0064]

특히 폐기물 공급원들에서 유래하는 플라스틱 폴리올레핀계 공급물 스트림은, 열적 해중합 공정, 특히 제올라이트 촉매에 의존하는 공정에 해로운 많은 비-폴리올레핀 물질을 함유할 수 있다. 열적 해중합 동안, 비-폴리올레핀 물질들을 가열해야만 하기 때문에, 열의 유의적인 손실이 발생한다. 또한, 많은 비-폴리올레핀 물질은 전형적인 해중합 온도에서 높은 코크스 형성을 초래할 수 있고, 이는 촉매 성능 및 주기 시간을 감소시킨다. 그에 추가로, 제올라이트 촉매에 의존하는 열적 해중합 공정의 경우, 나일론과 같은 비-폴리올레핀 중합체는 촉매 기능을 억제할 수 있고, 이는 비효율적인 해중합을 초래한다. 또한, 액체 해중합 생성물들을 포함한 해중합 유닛에서 배출되는 무기 물질은 올레핀 크래커 및 하류의 다른 유닛들에 부정적인 영향을 미칠 수 있다.

[0065]

본원 개시는, 이러한 문제들을, 폴리올레핀계 공급물 스트림 내의 비-폴리올레핀 물질들에서 폴리올레핀 물질들을 분리하기 위한 해중합 전처리 방법을 제공함으로써 해결한다. 보다 상세하게는, 전처리 방법은, 전처리 용액으로서도 지칭되는 수용액 내의 밀도로 폴리올레핀계 공급물 스트림 내의 물질들을 분리한다. 비-폴리올레핀 성분들(NPC)은 일반적으로 밀도가 더 높으며 수용액 내에서 가라앉는다. 폴리올레핀 물질들은 밀도가 더 낮고 수용액 내에서 부유하며, 이는, 폴리올레핀 물질들이 수용액에서 떠내어지도록 허용한다. 그런 다음, 떠내어진 폴리올레핀 물질들은, 5% 미만의 잔여 수분이 수득될 때까지 건조되며, 그리고 해중합 촉매와 함께 해중합 유닛 내로 공급된다. 비-폴리올레핀 물질들의 감소는 더 낮은 열 손실, 더 낮은 코크스 형성 및 개선된 촉매 작동 거동을 의미한다. 이는, 결과적으로, 해중합 온도를 감소시키고 해중합 주기를 증가시킨다.

[0066]

일부 실시예에서, 수용액은 강염기를 함유하고 7을 초과하는 pH를 갖는다. 강염기는 표면 상에서 부유할 수 있는 비-폴리올레핀 중합체들을 분리하며, 이는 추가로 비-폴리올레핀 물질들의 제거를 향상시킨다. 앞서와 같이, 부유하는 물질들은 수용액으로부터 떠내어져 건조될 수 있으며, 그런 후에 해중합 유닛 내로 공급된다. 폴리올레핀 물질의 표면으로부터 잔여 염기를 제거하기 위한 세척 단계는 필요하지 않다. 수용액에서는, 수산화칼슘, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화바륨, 수산화리튬 또는 수산화스트론튬을 포함하지만, 그러나 이들로 제한되지 않는 임의의 강염기가 사용될 수 있다.

[0067]

다른 실시예들에서, 강염기는 수용액의 약 5 내지 약 40%이며; 그 대안으로, 강염기는 수용액의 약 10 내지 약 25%이며; 그 대안으로, 강염기는 수용액의 약 18 내지 약 32%이며; 그 대안으로, 강염기는 수용액의 약 27 내지 약 40%이며; 그 대안으로, 강염기는 수용액의 약 20%이다. 일부 실시예에서, 수용액은 pH를 적어도 9로, 적어도 11로, 또는 적어도 12로 증가시키기에 충분한 강염기를 포함한다.

[0068]

본원에서 개시되는 전처리 방법에서, 폴리올레핀계 공급물 스트림은, 강염기의 유무와 무관하게, 수용액에 첨가되며, 그리고 밀도를 기반으로 공급물 스트림 내의 성분들의 분리를 가능하게 하기 위해 약 0.5시간 내지 약 5시간 동안 교반된다. 그 대안으로, 전처리 방법들은 폴리올레핀계 공급물 스트림 및 수용액 혼합물을 약 1시간 내지 약 3시간 동안, 또는 약 2시간 동안 교반한다.

[0069]

폴리올레핀계 공급물 스트림 및 수용액의 혼합물은 교반되는 동안 약 25℃ 내지 약 150℃의 온도 및 약 0.1MPa

내지 약 0.2MPa의 압력 상태에 있을 수 있다. 일부 실시예에서, 혼합물은 주변 온도(약 25℃)에서 교반되거나, 또는 혼합물은 교반 동안 약 150℃까지 가열될 수 있다. 다른 실시예들에서, 수용액은 25℃보다 높은 온도와 약 150℃ 사이의 온도로 예열되며, 그런 후에 폴리올레핀계 공급물 스트림이 수용액에 첨가되어 온도가 유지되는 동안 교반된다.

[0070] 일부 실시예에서, 폴리올레핀계 공급물 스트림이 맨 먼저 수용액에 첨가되며, 그에 뒤이어, 약 25℃ 내지 약 150℃의 온도 및 약 0.1MPa 내지 약 0.2MPa의 주변 압력 상태에서 교반하는 동안 강염기가 천천히 첨가된다. 다른 실시예들에서, 폴리올레핀계 공급물 스트림이 맨 먼저 약 70℃ 내지 약 80℃의 온도로 예열된 수용액에 첨가되며, 그에 뒤이어 교반 동안 강염기가 천천히 첨가된다.

[0071] 적어도 2시간 동안의 교반 후에, 현탁된 물질은 떠내어지는 것에 의해 수용액에서 제거되며, 그리고 잔여 수분 함량이 5% 미만, 또는 3% 미만, 또는 1% 미만이 될 때까지, 주변 또는 증가된 온도(25℃를 초과한 온도 또는 적어도 50℃)에서 건조된다. 이러한 떠내어진 물질은 해중합 공정을 위한 '처리된' 폴리올레핀 공급물 스트림이다. 일부 실시예에서, 처리된 폴리올레핀 공급물 스트림은 적어도 75중량 퍼센트의 폴리올레핀이다. 다른 실시예들에서, 처리된 폴리올레핀 공급물 스트림은 적어도 95중량 퍼센트의 폴리올레핀이다.

[0072] 처리된 폴리올레핀 공급물 스트림은 열적 해중합으로 처리되기 전에 건조되어야 하지만, 그러나 세척 단계를 필요로 하지는 않는다. 일부 실시예에서, 처리된 폴리올레핀 공급물 스트림은, 잔여 수분 함량이 5% 미만이 될 때까지, 주변 온도에서 공기 건조된다. 일부 실시예에서, 처리된 폴리올레핀 공급물 스트림은, 잔여 수분 함량이 5% 미만, 3% 미만, 또는 1% 미만이 될 때까지, 적어도 50℃의 온도에서 건조된다. 다른 실시예들에서, 처리된 물질은, 잔여 수분 함량이 5% 미만, 3% 미만, 또는 1% 미만이 될 때까지, 60℃에서 건조된다.

[0073] 일단 건조되면, 처리된 폴리올레핀 스트림은 해중합 촉매가 존재하는 상태에서 해중합된다. 일부 실시예에서, 해중합 촉매는 알루미늄실리케이트계이되, 알루미늄실리케이트는 제올라이트이거나, 또는 벤토나이트와 같은 점토이지만, 그러나 다른 해중합 촉매들도 사용될 수 있다. 본원에서 설명되는 일부 전처리 방법은, 제올라이트와 선택적인 고체 무기 공촉매, 예컨대 금속 산화물, 금속 수산화물, 금속 탄산염, 규산염 또는 4가 금속 인산염의 복합물(composite)인 해중합 촉매와 조합된다.

[0074] 일부 실시예에서, 복합 촉매는 베타 제올라이트(beta), 제올라이트 소코니 모빌-5(ZSM-5), 제올라이트 Y(Y), 초안정 제올라이트 Y(USY), Siral® 40과 같은 무정형 산성 AlSiO_x 또는 이들의 조합물들을 포함하지만, 그러나 이들로 제한되지 않는 상업적으로 가용한 제올라이트들을 포함한다. 제올라이트들의 조합물들은 특정 폴리올레핀계 공급물 함량을 해결하는 데 유용하거나, 또는 복합물에 고가의 제올라이트만을 사용하는 것과 관련된 비용을 상쇄시키는 데 사용될 수 있다. 고체 무기 공촉매의 구체적인 예시들은 점토, Ca(OH)₂, Mg(OH)₂, Ba(OH)₂, Sr(OH)₂, CaO, Al₂O₃, 및 Zr(HPO₄)₂를 포함하지만, 그러나 이들로 제한되지 않는다. 다른 실시예들에서, 복합 촉매는 제올라이트 및 벤토나이트 점토 공촉매이다. 고체 무기 공촉매의 총량은 복합 촉매의 0wt.%와 90wt.% 사이이다.

[0075] 해중합 촉매는 배치(batch) 처리된 공급물 스트림의 20중량 퍼센트 이하의 양으로 존재한다. 그 대안으로, 해중합 촉매의 양은 배치 처리된 공급물 스트림의 0중량 퍼센트를 초과한 양과 5중량 퍼센트 사이이다. 또 다른 대안에서, 해중합 촉매는 배치 처리된 공급물 스트림의 2중량 퍼센트 또는 2.5중량 퍼센트의 양으로 존재한다. 일부 실시예에서, 해중합 촉매의 양은 배치 처리된 공급물 스트림의 10과 15중량 퍼센트 사이이다.

[0076] 처리된 폴리올레핀 스트림 및 해중합 촉매는 약 200과 약 600℃ 사이의 온도를 갖는 해중합 유닛들 내로 공급된다. 그 대안으로, 해중합 유닛의 온도는 약 225와 약 500℃ 사이이다. 또 다른 대안에서, 해중합 유닛의 온도는 약 250과 약 45℃ 사이이거나, 또는 약 40℃이다. 처리된 폴리올레핀 스트림은 스트림을 완전히 해중합하는 데 필요한 체류 시간에 기인하여 해중합 유닛 내에서 배치(batch) 단위로 처리될 수 있다. 각 배치에 대한 추정 체류 시간은, 해중합 유닛의 열 전달성(heat transferability)에 따라서 약 30분 내지 약 180분이다. 그 대안으로, 추정 체류 시간은 약 60분이다.

[0077] 이러한 전처리 방법은, 심지어 강염기가 수용액에 첨가될 때에도, 해중합 촉매에 영향을 미치지 않는다. 그러나 이러한 방법은 해중합 촉매의 기능을 억제할 수 있는 비-폴리올레핀 물질의 존재를 감소시키되, 이는 사용할 반응 온도를 낮추며, 그 결과로 더 적은 이산화탄소 형성 및 전체적으로 더 효율적인 공정이 달성된다. 따라서, 본원 방법에서 사용되는 해중합 촉매의 양은 촉매의 유형 및 활성도, 그리고 해중합 유닛의 요건에 의해 제한되지만, 그러나 전처리 방법의 요건에 의해서는 제한되지 않는다.

- [0078] 본원에서 설명되는 전처리 방법들은, 단일 폴리올레핀 성분 또는 임의의 양의 폴리올레핀 성분들의 혼합물을 갖는 물질을 포함하는 공급물 스트림을 처리하기 위해 사용될 수 있다. 공급물 스트림 내에는, 폴리에틸렌(고밀도 및 저밀도 모두), 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌 공중합체, 폴리부텐-1, 폴리이소부텐 및 이들의 공중합체들을 포함하지만, 그러나 이들로 제한되지 않는 임의의 폴리올레핀이 존재할 수 있다. 또한, 공급물 스트림은 특정 형태로 제한되지 않으며, 이렇게 필름, 발포체(foam), 직물 또는 기타 형상의 재료가 설명된 방법들로 처리될 수 있다. 폴리올레핀은 소비자 사용 후 폐기물 스트림, 산업 폐기물 스트림 또는 이들의 조합물들을 포함하는 폐기물 스트림들로부터 수득될 수 있다.
- [0079] 일부 실시예에서, 공급물 스트림은, 해중합 촉매 내 제올라이트 또는 점토의 촉매 활성도를 감소시키는 하나 이상의 비-폴리올레핀 성분을 더 포함한다. 그 대안으로, 공급물 스트림은 제올라이트 또는 점토의 촉매 활성도를 감소시키는 분해 생성물들을 생성하는 하나 이상의 비-폴리올레핀 성분을 더 포함할 수 있다. 많은 화학물질이 이러한 범주에 속하기는 하지만, 비-폴리올레핀 중합체들이, 특히 공급물 스트림이 폐기물 스트림인 경우, 폴리올레핀계 공급물 스트림 내에 존재할 가능성이 가장 높다. 특히 폴리아라미드, 아크릴레이트, 나일론, 폴리우레탄, 셀룰로오스 및 폴리비닐 중합체들과 같이 질소 또는 높은 산소 함량을 갖는 비-폴리올레핀 중합체들이 공급물 스트림 내에 존재할 수 있다. 이러한 중합체들은 폐기물 현장에서 흔히 발견되며, 그리고 폴리올레핀에서 완전히 분리되기 어렵다. 이러한 많은 중합체는 푸르푸랄, 카프로락탐, 다양한 아민류, 페놀, 에스테르와 같은 제올라이트 또는 점토의 촉매 기능을 감소시킬 수 있는 문제가 있는 생성물들로 분해된다. 그 대안으로, 질소를 함유한 안료와 같은 비-폴리올레핀 성분들이 폴리올레핀계 폐기물 스트림 내에 존재할 수 있으며, 그리고 제올라이트 또는 점토의 촉매 활성도를 감소시킬 수 있다.
- [0080] 다른 실시예들에서, 공급물 스트림은, 본원에서 설명되는 방법들에 의해 처리되기 전에, 최대 49wt.%의 비-폴리올레핀 성분을 갖는다. 본원에서 설명되는 전처리 방법들에 따라서, 처리된 폴리올레핀 공급물은 적어도 75wt.%의 폴리올레핀이며, 그리고 일부 실시예에서는 적어도 95wt.%의 폴리올레핀이다.
- [0081] 본원에서 개시되는 전처리 방법은 하기 실시예들에 대하여 예시된다. 이러한 실시예들은 첨부된 청구범위의 실시예들을 설명하기 위해 포함된다. 그러나, 이들은 단지 예시적일 뿐이며, 본 발명은, 비-폴리올레핀 성분들의 유무와 무관하게 폴리올레핀계 공급물의 임의의 조합물에 광범위하게 적용될 수 있다. 당업계의 통상의 기술자는, 개시되는 특정 실시예들에서 많은 변경이 이루어질 수 있고 본원 개시의 사상 및 범위에서 벗어나지 않으면서 여전히 비슷하거나 유사한 결과를 얻을 수 있음을 이해해야 한다. 하기 실시예들은 결코 첨부된 청구범위의 범위를 제한하거나 정의하는 것으로 이해되어서는 안 된다.
- [0082] **실시예**
- [0083] 해중합 온도를 낮추는 전처리 방법의 기능을 평가하기 위해, 다양한 폴리올레핀계 공급물 물질들을 설명된 방법들을 통해 전처리하고 해중합하여 분석하였다.
- [0084] 달리 명시되어 있지 않은 한, 해중합 유닛으로 열중량 분석(TGA) 계기를 사용했다. TGA 열분해 반응을 위해, Mettler Toledo TGA/DSC 3+ (Mettler Toledo, 오하이오주 콜럼버스)에서 균일한 시료들을 질소 환경에서 10K/min의 속도로 400℃의 해중합 온도까지 가열하고 1시간 동안 유지했다. 질량의 50% 손실에 도달하는 데 필요한 시간으로서 정의되는 특정한 온도에서의 해중합 반감기는 값이 60분 미만인 경우 직접 기록하거나, 또는 1차 동역학의 가정하에 $t_{1/2}=0.693/k$ 로서 결정하였되, 위의 식에서, k는 $\ln(C_0/C)$ 대 시간 플롯을 사용하여 그래픽으로 결정된 1차 속도 상수(first order rate constant)이다.
- [0085] 해중합 반감기는 대규모 해중합 유닛에서 필요한 체류 시간과 관련이 있다. 반감기가 짧을수록, 해중합 유닛에서 중합체 공급물의 배치(batch)에 대한 체류 시간이 더욱더 짧아지고 해중합 속도(k)는 더욱더 빨라진다.
- [0086] **실시예 1**
- [0087] 소비자 사용 후 폴리올레핀 폐기물의 해중합은 폴리올레핀만의 공급물 스트림을 수득할 수 없기 때문에 복잡하다. 폐기물이 매립지나 재활용 센터에서 다수의 분리 단계로 처리된다고 하더라도, 약간의 비-폴리올레핀 중합체가 폐기물 공급물에 남아 있을 수 있다. 비-폴리올레핀 중합체들은, 특히 폴리올레핀을 해중합하는 데 일반적으로 사용되는, 제올라이트와 같은 촉매를 방해할 수 있다. 아라미드, 아크릴레이트, 폴리우레탄, 셀룰로오스 및 폴리비닐 중합체와 같이 질소 또는 높은 산소 함량을 갖는 중합체들은 제올라이트의 촉매 기능을 '독성'으로 오염시키는 것으로 알려져 있다.
- [0088] 본원에서 설명되는 전처리 공정은 폐기물 공급물 1을 사용하여 평가하였다. 폐기물 공급물 1은 82wt.%의 폴리

올레핀 및 18wt.%의 비-폴리올레핀 물질을 포함한 소비자 사용 후 혼합물이다. 전처리 공정은 열적 해중합 전에 폐기물 공급물 1에 적용하였고, 비-폴리올레핀 성분들을 제거하는 기능을 평가하기 위해 다양한 제올라이트 계 복합 촉매들 및 기타 테스트들을 사용하였다.

[0089] 본 실시예에서는 2가지 전처리 용액을 사용하였으며, 하나는 중성 pH로 하고 하나는 염기성 pH로 하였다. 중성 pH의 전처리 용액을 이용한 전처리 공정을 위해, 폐기물 공급물 1의 배치는 물로 채워진 컨테이너 내에서 현탁시키고 교반하였다. 3시간 후에, '처리된' 물질은 용액의 표면에서 제거하고 추가 세척 단계 없이 하룻밤 동안 60℃에서 건조시켰다.

[0090] 염기성 pH의 전처리 용액을 이용한 전처리 공정을 위해, 폐기물 공급물 1의 배치(213.5g)는 1리터의 물로 채워진 컨테이너 내에서 현탁시키고 교반하였다. 교반된 슬러리(pH 12 이하)에는 주변 온도에서 수산화칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$)(30g)을 천천히 첨가하고, 그에 뒤이어 교반된 슬러리를 3h 동안 80℃에서 가열하였다. 3시간 후에, '처리된' 물질은 용액의 표면에서 제거하고 추가 세척 단계 없이 하룻밤 동안 60℃에서 건조시켰다. 건조 후에, 처리된 공급물 5g을 하기에 설명되는 것처럼 분석하고 해중합하였다.

[0091] 처리된 공급물은 TGA에서 복합 촉매가 존재하는 상태에서 해중합하였다. 표 1에는, 두 공정에서 처리된 공급물 및 처리되지 않은 폐기물 공급물 1에 대한 열적 해중합 결과들이 제시되어 있다.

표 1

[0092]

표 1: TGA에서 폐기물 공급물 1에 대한 400℃에서의 해중합 반감기				
조성물 번호	전처리 용액	복합 촉매		해중합 $t_{1/2}$ (분)
		제올라이트(0.25g)	공촉매(0.5g)	
비교예 1	처리되지 않음	없음	없음	108.3
비교예 2	처리되지 않음	Beta	없음	105
1	$\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{OH})_2$	Beta	없음	1.3
비교예 3	처리되지 않음	ZSM-5	없음	61.9
비교예 4	처리되지 않음	ZSM-5	$\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$	53.7
비교예 5	처리되지 않음	ZSM-5	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	49.5
2	H_2O	ZSM-5	없음	40.1
3	$\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{OH})_2$	ZSM-5	없음	40.8
4	$\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{OH})_2$	ZSM-5	$\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$	14.1
5	$\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{OH})_2$	ZSM-5	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	18.7
6	$\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{OH})_2$	ZSM-5	Al_2O_3	28.5
Beta = CP811E-75 ZSM-5 = CBV3014H				

[0093] 표 1에서의 결과들은, 폐기물 공급물 1의 전처리가 전처리 용액과 무관하게 처리되지 않은 폐기물 공급물 1에 비해 해중합 반감기를 감소시킬 수 있었음을 보여준다. 이러한 개선은 폐기물 공급물 1에서 더 무거운 비-폴리올레핀 물질의 제거에서 기인하되, 이는, 베타계 복합 촉매(beta-base composite catalyst)가 존재하는 상태에서 해중합된 조성물들에서 뚜렷하게 나타난다.

[0094] 복합 촉매를 미포함한 처리되지 않은 폐기물 공급물 1(비교예 1)에 대한 해중합 반감기는 약 108분이었다. 처리되지 않은 폐기물 공급물 1에 베타계 복합 촉매를 첨가하면, 약 3분만큼 해중합 반감기가 감소되었다. 그러나 폐기물 공급물 1을 염기성 용액으로 전처리하면, 해중합 반감기는 비교예 1에서의 약 108분에서 조성물 번호 1에서의 1.3분으로 98% 이상 단축되었다.

[0095] 해중합 반감기의 유사한 감소는 ZSM-5-계 촉매를 사용할 때 확인된다. ZSM-5 제올라이트만을 포함한 복합 촉매를 첨가하면, 해중합 반감기는 최대 54%만큼 감소되었다(비교예 5). 그러나 폐기물 공급물 1을 전처리했을 때, 해중합 반감기의 추가적인 감소가 확인되었다. 표 1에 제시된 것처럼, 중성 pH 또는 염기성 pH의 전처리 용액 및 ZSM-5-계 촉매의 사용은 해중합 반감기를 108.3분에서 조성물 2에서의 40.1분으로, 그리고 조성물 3에서의 40.8분으로 약 63%만큼 감소시켰다. 해중합 반감기에서의 추가적인 개선은, 복합 촉매에 무기 공촉매를 첨가한

조성물들에서 관찰되었다.

[0096] 따라서, 중성 pH 및 염기성 pH 모두는 공급물 스트림 내 더 무거운 비-폴리올레핀 물질들의 양을 감소시킴으로써 해중합 반응을 개선하기 위해 사용할 수 있다. 또한, 비록 세척 단계를 사용하지 않았다고 하더라도, 전처리 용액들 모두는 복합 촉매를 억제시키지 못했다.

[0097] 처리되지 않은 폐기물 공급물 1과 처리된 폐기물 공급물 1에서의 차이를 더 평가하기 위해, 고체 잔류물의 양을 측정하였다. 열적 해중합 동안, 폴리올레핀들은 대부분 액체 생성물로 전환되고 무기 물질들은 고형물로서 남는다. 따라서, 고체 잔류물의 양은 공급물 내 비-폴리올레핀 물질들의 양에 대한 추정을 제공한다.

[0098] 이러한 분석을 위해, (처리되거나 처리되지 않은) 폐기물 공급물 1의 5g을 석영 열분해 튜브에 넣고 노(furnace)에서 10°C/min의 속도로 700°C의 노 설정점(furnace setpoint)까지 가열하였다. 석영 열분해 튜브의 내용물은 15sccm의 유량으로 N₂ 또는 5% O₂/N₂ 가스로 바닥에서부터 퍼징(purging)하였다. 응축 가능한 생성물들은 건조한 CO₂로 냉각된 Hickman 트랩에 수집하였다. 액체 수집의 첫 번째 징후가 관찰될 때 반응 혼합물의 온도는 석영 열분해 튜브의 바닥에 위치된 열전대로 측정하였다. 이러한 고체 잔류물 분석에 대한 결과들은 표 2에 제시되어 있다.

표 2

[0099]

표 2: 고체 잔류물				
조성물 번호*	전처리 용액	고체 잔류물(%)	액체 수율(%)	액체 내 N(ppm)
비교예 6	처리되지 않음	16	45	96
7	H ₂ O + Ca(OH) ₂	4	64	29
*촉매가 조성물들에 첨가되지 않음.				

[0100] 표 2에서의 결과들은, 전처리 공정이 비-폴리올레핀 물질을 효과적으로 제거했음을 보여준다. 고체 잔류물의 양은 75%만큼 감소되었고 액체 수율은 42%만큼 증가되었다. 또한, 액체 생성물 내의 질소의 양은 전처리 공정 후에 크게 감소되되, 이는 비-폴리올레핀 물질의 감소를 의미한다.

[0101] 고체 잔류물에 추가로, 코크스 생성 및 회분(ash) 생성도 측정하였다. 회분은 해중합 반응 동안 존재하는 무기 물질에 의해 생성되되, 그 결과 측정된 회분을 제거하기 위해 해중합 유닛을 오프라인으로 전환해야 한다. 결과들은 표 3에 제시되어 있다.

표 3

[0102]

표 3: 코크스 및 회분 생성			
조성물 번호	전처리 용액	코크스 및 회분(%)	회분(%)
비교예 2	처리되지 않음	17	13
1	H ₂ O + Ca(OH) ₂	3.2	2.2
복합 촉매는 0.25g의 베타 제올라이트 CP811E-75이다.			

[0103] 폐기물 공급물 1의 전처리로, 비교예 2와 조성물 1 간에 결합된 코크스 및 회분 형성이 약 81%만큼 감소되었다. 회분 형성 자체는 83% 넘게 감소되었다. 따라서, 본원에서 설명되는 전처리 방법은 (반응기 내에 존재하는 무기 물질에서 형성되는) 회분을 감소시킬 뿐만 아니라, 코크스의 형성도 감소시킨다.

[0104] 실시예 2

[0105] 또한, 전처리 방법들은 폐기물 공급물 2에도 적용하였다. 본 실시예의 경우, 20%의 NaOH를 포함한 수용액인 전처리 용액을 실시예 1에서 설명한 Ca(OH)₂ 전처리 용액과 비교하였다.

[0106] NaOH 전처리 용액을 이용한 전처리 공정을 위해, 폐기물 공급물 2의 배치는 20%의 NaOH 용액(pH > 14)으로 채워진 컨테이너 내에서 현탁시키고 80°C에서 3h 동안 교반하였다. 3시간 후에, '처리된' 물질은 용액의 표면에서 제거하고 추가 세척 단계 없이 하룻밤 동안 60°C에서 건조시켰다.

[0107] 그런 다음, 처리된 공급물과 처리되지 않은 폐기물 공급물 2는 TGA에서 복합 촉매가 존재하는 상태에서 해중합

하였다. 폐기물 공급물 2에 대한 결과들은 표 4에 있다.

표 4

[0108]

표 4: TGA에서 폐기물 공급물 2에 대한 400℃에서의 해중합 반감기				
조성물 번호	전처리 용액	복합 촉매		해중합 $t_{1/2}$ (분)
		제올라이트 (0.25g)	공촉매 (0.25g)	
비교예 8	처리되지 않음	없음	없음	55.9
비교예 9	처리되지 않음	H-USY	없음	15.4
8	$H_2O + Ca(OH)_2$	H-USY	없음	6.5
9	$H_2O + NaOH$	H-USY	없음	5.0
H-USY = SFG-1				

[0109]

실시예 1에서의 결과들과 유사하게, 전처리 공정은 50%를 초과하는 정도만큼 해중합 반감기를 감소시켰다. 또한, 전처리 용액에서 사용한 염기의 변경은 해중합 공정에 부정적인 영향을 미치지 않았다.

[0110]

상기한 실시예들로, 본원에서 설명되는 전처리 공정은 보다 더 에너지 효율적인(그에 따라 보다 더 비용 효과적인) 해중합 공정을 용이하게 하는 것으로 확인되었다. 중성 pH 및 염기성 pH 전처리 용액 모두는 공급물 스트림 내 더 무거운 비-폴리올레핀 물질들의 양을 감소시킴으로써 해중합 반응을 개선하기 위해 사용할 수 있다. 또한, 비록 세척 단계를 사용하지 않았다고 하더라도, 전처리 용액들 모두는 복합 촉매를 억제시키지 못했다. 또한, 전처리 공정은 해중합 동안 고체 잔류물 형성, 코크스 형성 및 회분 생성을 감소시킨다. 이러한 결과들은, 전처리 공정이 공정 수율을 개선할 뿐만 아니라 해중합 주기도 연장시킨다는 증거를 보여준다.