

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2024년 10월 24일 (24.10.2024) WIPO | PCT



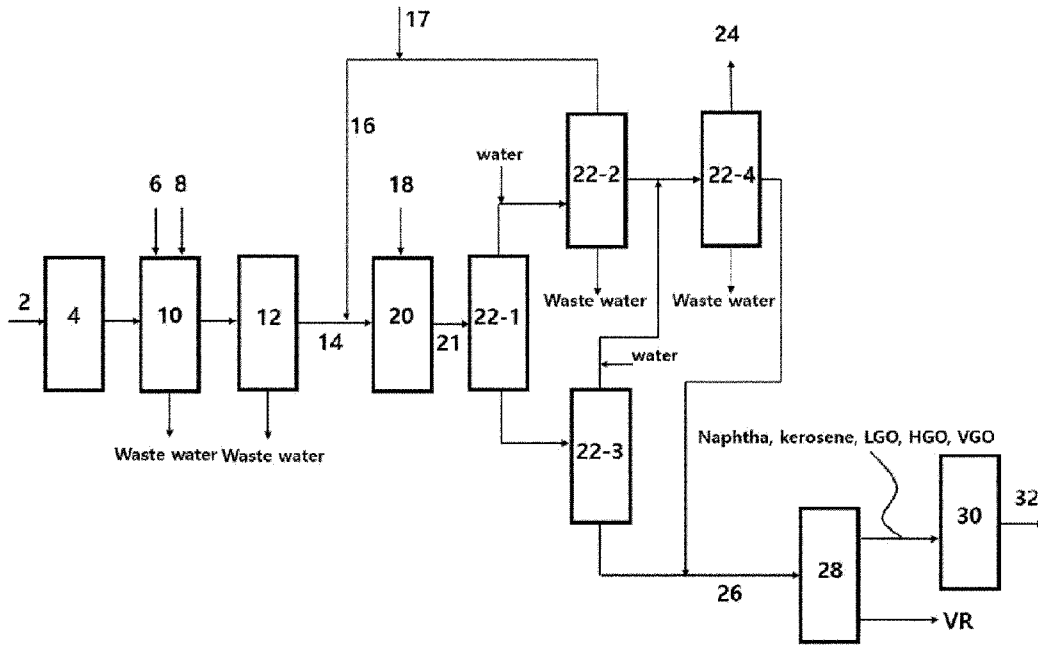
(10) 국제공개번호

WO 2024/219930 A1

- (51) 국제특허분류: C10G 1/00 (2006.01) C10G 45/06 (2006.01) C10G 1/10 (2006.01) C10G 69/04 (2006.01) C10G 33/02 (2006.01) C10G 67/02 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2024/095677
- (22) 국제출원일: 2024년 4월 4일 (04.04.2024)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2023-0051637 2023년 4월 19일 (19.04.2023) KR 10-2024-0037564 2024년 3월 19일 (19.03.2024) KR
- (71) 출원인: 에스케이이노베이션 주식회사 (SK INNOVATION CO., LTD.) [KR/KR]; 03188 서울특별시 종로구 종로 26, Seoul (KR). 에스케이이노베이션 주식회사 (SK GEO CENTRIC CO., LTD.) [KR/KR]; 03161 서울특별시 종로구 종로 51, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 김용운 (KIM, Yongwoon); 34124 대전광역시 유성구 엑스포로 325, Daejeon (KR). 강서영 (KANG, Seoyeong); 34124 대전광역시 유성구 엑스포로 325, Daejeon (KR). 강수길 (KANG, Sookil); 34124 대전광역시 유성구 엑스포로 325, Daejeon (KR). 박민규 (PARK, Mingyoo); 34124 대전광역시 유성구 엑스포로 325, Daejeon (KR). 박영무 (PARK, Youngmoo); 34124 대전광역시 유성구 엑스포로 325, Daejeon (KR). 신민우 (SHIN, Minwoo); 34124 대전광역시 유성구 엑스포로 325, Daejeon (KR). 이재환 (LEE, Jaehwan); 34124 대전광역시 유성구 엑스포로 325, Daejeon (KR). 장진성 (JANG, Jinseong); 34124 대전광역시 유성구 엑스포로 325, Daejeon (KR). 조상환 (JO, Sanghwan); 34124 대전광역시 유성구 엑스포로 325, Daejeon (KR).

(54) Title: METHOD AND SYSTEM FOR MANUFACTURING REFINED HYDROCARBONS FROM WASTE PLASTIC PYROLYSIS OIL

(54) 발명의 명칭: 폐플라스틱 열분해유로부터 정제 탄화수소의 제조 방법 및 제조 시스템



(57) Abstract: The present invention relates to a method and system for manufacturing refined hydrocarbons from waste plastic pyrolysis oil. The method and system for manufacturing refined hydrocarbons from waste plastic pyrolysis oil according to the present invention can minimize the production of ammonium salts (NH₄Cl) during a process of refining waste plastic pyrolysis oil containing impurities such as chlorine and nitrogen, and can prevent impurity particles from becoming stuck inside a reactor. Moreover, the method and system for manufacturing refined hydrocarbons from waste plastic pyrolysis oil according to the present invention prevent the deactivation of a catalyst used in the process, and thus have excellent refining efficiency, enable the long-term implementation of the process, and make it possible to produce hardened refined hydrocarbons with a low impurity content



WO 2024/219930 A1

(74) 대리인: 특허법인 플러스 (PLUS INTERNATIONAL IP LAW FIRM); 35209 대전광역시 서구 한밭대로 809, 10층, Daejeon (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

from waste plastic pyrolysis oil.

(57) 요약서: 본 개시는 폐플라스틱 열분해유로부터 정제 탄화수소의 제조 방법 및 제조 시스템에 관한 것이다. 본 개시에 따른 정제 탄화수소의 제조 방법 및 제조 시스템은 염소 및 질소 등을 포함하는 불순물이 함유된 폐플라스틱 열분해유를 정제하는 과정에서 암모늄 염(NH₄Cl)의 생성을 최소화하고, 반응기 내에서 불순물 입자가 고착화되는 현상을 방지할 수 있다. 또한 본 개시에 따른 정제 탄화수소의 제조 방법 및 제조 시스템은 공정에서 사용되는 촉매의 비활성화가 방지됨에 따라 정제 효율이 우수하고, 공정의 장기간 운영이 가능하며, 폐플라스틱 열분해유로부터 불순물 함유량이 낮고 경질화된 정제 탄화수소를 제조할 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 폐플라스틱 열분해유로부터 정제 탄화수소의 제조 방법 및 제조 시스템

기술분야

- [1] 폐플라스틱 열분해유로부터 정제 탄화수소의 제조 방법 및 제조 시스템에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 폐플라스틱은 석유를 원료로 하여 제조된 것으로서 발전 등 에너지 회수, 기계적 재활용과 같은 재활용 비율은 낮고, 상당량이 단순 소각 또는 매립되고 있는 실정이다. 이러한 폐기물들은 자연 상태에서 분해되는데 긴 시간이 소요되므로 토양을 오염시키고 심각한 환경오염을 유발한다. 폐플라스틱을 재활용하기 위한 방법으로, 폐플라스틱을 열분해(Pyrolysis)하여 이용 가능한 유분으로 전환시키는 방법이 있으며 이와 같이 폐플라스틱을 열분해하여 생산된 유분을 폐플라스틱 열분해유라 한다.
- [3] 그러나 폐플라스틱 열분해유는 일반적인 방법으로 원유로부터 제조되는 유분과 비교하여 염소, 질소, 금속 등 불순물 함량이 높기 때문에 휘발유, 경유 등의 고부가가치 연료에 제한적인 양만이 블렌딩될 수 있다. 또한 이성화(isomerization) 공정을 수행하는 경우 폐플라스틱 열분해유에 높은 함량으로 포함된 불순물은 이성화 공정에서 사용되는 촉매에 독으로 작용하여 공정 효율을 현저히 저하시킬 수 있다. 따라서 폐플라스틱 열분해유는 불순물을 제거하기 위한 정제 공정을 거쳐야 한다.
- [4] 폐플라스틱 열분해유에 함유된 염소, 질소, 산소, 금속 등의 불순물을 제거하기 위한 방법으로 수소화 촉매 하에 폐플라스틱 열분해유와 수소를 반응시켜 탈염소화/탈질소화/탈산소화하는 방법 또는 염소 흡착제를 이용하여 폐플라스틱 열분해유에 함유된 염소를 흡착 제거하는 방법 등이 알려져 있다.
- [5] 구체적으로, 미국등록특허공보 제3935295호에는 다양한 탄화수소 오일로부터 염화물 오염 물질을 제거하기 위한 기술이 개시되어 있다. 상기 기술은 제1 반응기에서 수소화 촉매 하에 오일을 수소화 반응시키고, 이때 생성된 염화수소(HCl)와 정제된 오일을 포함하는 유체를 제2 반응기에 유입시킨 후, 상기 유체에 포함된 염소 성분을 흡착제를 통해 흡착 제거하는 종래 기술이다.
- [6] 하지만 전술한 종래 기술과 같이, 수소화 촉매 하에 오일과 수소를 반응시킬 경우, 정제된 오일과 함께 생성되는 염화수소 등의 염소 화합물과 질소 화합물이 반응하여 암모늄 염(NH₄Cl)을 생성하며, 이 암모늄 염은 다양한 공정적 문제를 유발한다. 구체적으로, 오일과 수소가 반응하여 반응기 내부에 생성되는 암모늄 염은 반응기의 부식을 유발하여 내구성을 감소시킬 뿐만 아니라, 차압 발생, 이로 인한 공정 효율 저하 등 많은 공정적 문제를 야기한다. 또한, 공정을 장기간 운

영하는 경우 폐플라스틱 열분해유 내 불순물 입자(particle)들이 반응기 내에 고착되어 마찬가지로 여러 공정적 문제를 일으킨다.

- [7] 따라서, 상술한 공정적 문제를 해결하면서 폐플라스틱 열분해유로부터 정제 탄화수소를 제조할 수 있는 방법의 개발이 요구된다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [8] 본 개시의 목적은 염소 및 질소 등을 포함하는 불순물이 함유된 폐플라스틱 열분해유를 정제하는 과정에서 암모늄 염(NH_4Cl)의 생성을 최소화하는, 폐플라스틱 열분해유로부터 정제 탄화수소의 제조 방법 및 제조 시스템을 제공하는 것이다.
- [9] 본 개시의 다른 목적은 촉매의 활성이 오래 유지되어 정제 효율이 우수하고 장기간 운영이 가능한, 폐플라스틱 열분해유로부터 정제 탄화수소의 제조 방법 및 제조 시스템을 제공하는 것이다.
- [10] 본 개시의 다른 목적은 반응기 내에서 불순물 입자가 고착화되는 현상을 방지할 수 있는, 폐플라스틱 열분해유로부터 정제 탄화수소의 제조 방법 및 제조 시스템을 제공하는 것이다.
- [11] 본 개시의 다른 목적은 폐플라스틱 열분해유로부터 염소, 질소, 산소, 금속 등의 불순물 함유량이 매우 낮고, 품질이 우수한 정제 탄화수소의 제조 방법 및 제조 시스템을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [12] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 개시의 일 측면에서는 S1) 폐플라스틱 열분해유, 세척수 및 해유화제(demulsifier)를 혼합한 제1혼합액에 전압을 인가하여 탈수하는 단계; S2) 상기 S1) 단계에서 탈수한 제1혼합액 및 황 공급원(sulfur source)을 혼합한 제2혼합액을 수소화 처리하여 불순물이 제거된 정제유를 생성하는 단계; 및 S3) 상기 S2) 단계에서 불순물이 제거된 정제유를 촉매 분해(catalytic cracking)하는 단계;를 포함하는, 폐플라스틱 열분해유로부터 정제 탄화수소의 제조 방법을 제공한다.
- [13] 본 개시의 일 예에 따른 상기 S1) 단계에서, 상기 폐플라스틱 열분해유는 상기 세척수보다 더 많은 부피로 혼합될 수 있다.
- [14] 본 개시의 일 예에 따른 상기 S1) 단계에서, 상기 제1혼합액은 폐플라스틱 열분해유와 세척수가 1:0.001 내지 0.5의 부피비로 혼합되는 것일 수 있다.
- [15] 본 개시의 일 예에 따른 상기 S1) 단계에서, 상기 제1혼합액은 폐플라스틱 열분해유와 해유화제가 1:0.000001 내지 0.001의 부피비로 혼합되는 것일 수 있다.
- [16] 본 개시의 일 예에 따른 상기 전압은 교류 또는 교류와 직류의 조합으로 인가되는 것일 수 있다.
- [17] 본 개시의 일 예에 따른 상기 전압은 수직 전극을 통해 인가되는 것일 수 있다.

- [18] 본 개시의 일 예에 따른 폐플라스틱 열분해유로부터 정제 탄화수소의 제조 방법은 상기 S1) 단계에서, 상기 전압 인가 후 제1혼합액으로부터 래그층(rag layer)을 제거하는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [19] 본 개시의 일 예에 따른 상기 S1) 단계는 20 °C 내지 300 °C의 온도 조건에서 수행될 수 있다.
- [20] 본 개시의 일 예에 따른 상기 폐플라스틱 열분해유의 수분 함량과 상기 S1) 단계에서 탈수한 제1혼합액의 수분 함량의 비율은 1:0.0001 내지 0.9일 수 있다.
- [21] 본 개시의 일 예에 따른 상기 S1) 단계는 탈수한 제1혼합액을 수분 응집하여 추가 탈수하는 것일 수 있다.
- [22] 본 개시의 일 예에 따른 상기 제2혼합액은 염소에 대한 질소의 중량비가 1:1 내지 10인 것일 수 있다.
- [23] 본 개시의 일 예에 따른 상기 황 공급원(sulfur source)은 황 함유 유분을 포함하는 것일 수 있다.
- [24] 본 개시의 일 예에 따른 상기 황 함유 유분은 상기 S1) 단계에서 탈수한 제1혼합액 100 중량부 기준으로 0.5 중량부 미만으로 포함될 수 있다.
- [25] 본 개시의 일 예에 따른 상기 황 공급원(sulfur source)은 디설파이드계 화합물, 설파이드계 화합물, 설포네이트계 화합물 및 설페이트계 화합물에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 황 함유 유기 화합물을 포함할 수 있다.
- [26] 본 개시의 일 예에 따른 상기 수소화 처리는 몰리브덴계 수소화 촉매 하에서 수행될 수 있다.
- [27] 본 개시의 일 예에 따른 상기 몰리브덴계 수소화 촉매는 몰리브덴계 금속, 또는 니켈, 코발트 및 텅스텐 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함하는 금속과 몰리브덴계 금속이 지지체에 담지된 촉매일 수 있다.
- [28] 본 개시의 일 예에 따른 상기 몰리브덴계 수소화 촉매는 몰리브덴계 황화물 수소화 촉매를 포함할 수 있다.
- [29] 본 개시의 일 예에 따른 상기 수소화 처리는 50 bar 내지 150 bar의 압력 조건에서 수행될 수 있다.
- [30] 본 개시의 일 예에 따른 폐플라스틱 열분해유로부터 정제 탄화수소의 제조 방법은 상기 S2) 단계 이후에, 상기 불순물이 제거된 정제유가 포함된 스트림을 기액분리한 후 수세하는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [31] 본 개시의 일 예에 따른 상기 S3) 단계는, 상기 S2) 단계에서 불순물이 제거된 정제유를 증류하여 분리한 정제 유분을 촉매 분해하는 것일 수 있다.
- [32] 본 개시의 일 예에 따른 상기 S3) 단계는, 상기 S2) 단계에서 불순물이 제거된 정제유와 석유계 탄화수소가 혼합된 혼합유를 촉매 분해하는 것일 수 있다.

발명의 효과

- [33] 본 개시에 따른 정제 탄화수소의 제조 방법 및 제조 시스템은 염소 및 질소 등을 포함하는 불순물이 함유된 폐플라스틱 열분해유를 정제하는 과정에서 암모늄 염(NH_4Cl)의 생성을 최소화할 수 있다.
- [34] 본 개시에 따른 정제 탄화수소의 제조 방법 및 제조 시스템은 공정에서 사용되는 촉매의 비활성화가 방지됨에 따라 정제 효율이 우수하고, 공정의 장기간 운영이 가능한 효과가 있다.
- [35] 본 개시에 따른 정제 탄화수소의 제조 방법 및 제조 시스템은 폐플라스틱 열분해유로부터 염소, 질소, 산소, 금속 등의 불순물 함유량이 낮고, 경질화된 정제 탄화수소를 제공할 수 있다.
- [36] 본 개시에 따른 정제 탄화수소의 제조 방법 및 제조 시스템은 폐플라스틱을 원료로 하는 친환경 정유 및 석유화학제품의 생산에 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [37] 도 1은 본 개시의 일 실시예에 따른 폐플라스틱 열분해유로부터 정제 탄화수소의 제조 방법의 공정도이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [38] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [39] 다른 정의가 없다면 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다.
- [40] 본 명세서에서 사용되는 용어의 단수 형태는 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 해석될 수 있다.
- [41] 본 명세서에서 사용되는 수치 범위는 하한치와 상한치와 그 범위 내에서의 모든 값, 정의되는 범위의 형태와 폭에서 논리적으로 유도되는 증분, 이중 한정된 모든 값 및 서로 다른 형태로 한정된 수치 범위의 상한 및 하한의 모든 가능한 조합을 포함한다. 본 발명의 명세서에서 특별한 정의가 없는 한 실험 오차 또는 값의 반올림으로 인해 발생할 가능성이 있는 수치범위 외의 값 역시 정의된 수치범위에 포함된다.
- [42] 본 명세서에서 언급되는 ‘포함한다’는 ‘구비한다’, ‘함유한다’, ‘가진다’, ‘특징으로 한다’ 등의 표현과 등가의 의미를 가지는 개방형 기재이며, 추가로 열거되어 있지 않은 요소, 재료 또는 공정을 배제하지 않는다.
- [43] 본 명세서에서 사용되는 용어, ‘반응기’는 폐플라스틱 열분해유의 생산, 정제, 분리, 혼합 등의 공정에서 사용될 수 있는 기구를 의미하는 것일 수 있다.

예를 들면 ‘반응기’는 폐플라스틱 열분해유의 정제 공정에서 사용되는 탈수기(dehydrator), 응집기(coalescer), 수소화 처리 반응기(hydrotreating reactor), 세퍼레이터(separator) 등과 같은 기구를 의미하는 것으로 해석될 수 있다.

- [44] 본 명세서에서 사용되는 용어, ‘수직 전극’은 지면에 대하여 수직 방향으로 세워진 전극을 의미하는 것일 수 있고, ‘수평 전극’은 지면에 대하여 수평 방향으로 놓여진 전극을 의미하는 것일 수 있다.
- [45] 본 개시에 따른 폐플라스틱 열분해유로부터 정제 탄화수소의 제조 방법 및 제조 시스템은, 폐플라스틱 열분해유 내 에멀전 형태로 분산되어 있는 수분에 의한 촉매 비활성화, 수분에 포함된 염소와 수분의 낮은 pH로 인한 반응기의 부식 등의 문제를 감소시키기 위하여 수세, 해유화 및 전압 인가 등을 거치는 탈수 단계를 포함한다. 또한, 폐플라스틱 열분해유 내 포함된 불순물을 수소화 반응을 통해 제거하는 수소화 처리 단계 및 상기 단계들을 거쳐 불순물이 제거된 정제유를 촉매 분해하는 촉매 분해 단계를 포함한다. 본 개시에 따른 폐플라스틱 열분해유로부터 정제 탄화수소의 제조 방법은 상기 일련의 경시적 단계가 유기적으로 결합됨에 따라 폐플라스틱 열분해유로부터 불순물 함량이 낮은 경질화된 정제 탄화수소를 안정적으로 생산할 수 있다.
- [46] 이하 폐플라스틱 열분해유로부터 정제 탄화수소의 제조 방법 및 제조 시스템에 대하여 상세히 설명한다.
- [47] 본 개시는 S1) 폐플라스틱 열분해유, 세척수 및 해유화제(demulsifier)를 혼합한 제1혼합액에 전압을 인가하여 탈수하는 단계; S2) 상기 S1) 단계에서 탈수한 제1혼합액 및 황 공급원(sulfur source)을 혼합한 제2혼합액을 수소화 처리하여 불순물이 제거된 정제유를 생성하는 단계; 및 S3) 상기 불순물이 제거된 정제유를 촉매 분해(catalytic cracking)하는 단계;를 포함하는, 폐플라스틱 열분해유로부터 정제 탄화수소의 제조 방법을 제공한다.
- [48] 먼저, S1) 단계는 피드 탱크로부터 유입되는 폐플라스틱 열분해유와 세척수 및 해유화제를 혼합한 제1혼합액에 전압을 인가하여 탈수하는 단계이다.
- [49] 폐플라스틱 열분해유는 수분을 포함하는데, 열분해유 내 수분으로 인해 수소화 촉매의 비활성화, 반응기 부식 등의 문제가 발생할 수 있고, 수용성의 불순물이 수분 내에 포함되어 있으므로, 수분을 제거하는 것이 필요하다. 상기 S1) 단계를 거침으로써 폐플라스틱 열분해유 내 에멀전(emulsion) 형태로 존재하는 수분을 용이하게 제거할 수 있다.
- [50] 본 개시의 일 실시예에 따른 상기 폐플라스틱 열분해유는 폐플라스틱을 열분해하여 생성된 탄화수소 유분 혼합물일 수 있고, 이때 폐플라스틱은 폐합성수지, 폐합성섬유, 폐합성고무, 폐비닐 등 합성 고분자 화합물과 관련한 고상 또는 액상의 쓰레기를 포함할 수 있다.
- [51] 본 개시의 일 실시예에 따른 상기 탄화수소 유분 혼합물은 탄화수소 유분 외에 염소 화합물, 질소 화합물, 산소 화합물, 금속 화합물, 차르(char) 유래 입자 등의 불순물을 포함할 수 있고, 탄화수소 내에 염소, 질소, 산소 또는 금속이 결합된 화

합물 형태의 불순물을 포함할 수 있으며, 파라핀, 올레핀, 납센 또는 방향족 형태의 탄화수소를 포함할 수 있다.

- [52] 본 개시의 일 실시예에 따른 상기 세척수는 폐플라스틱 열분해유에 존재하는 에멀전 형태의 수분간 접촉 확률을 증가시키는 역할을 할 수 있다. 또한 수분 내에 포함된 수용성의 산성 물질을 제거할 수 있도록 세척수에 염기성 화합물을 첨가할 수 있으며, 상기 염기성 화합물은 수산화나트륨(NaOH)일 수 있으나, 특별히 한정되는 것은 아니다. 본 개시의 일 실시예에 따른 상기 폐플라스틱 열분해유는 상기 세척수보다 더 많은 부피로 혼합될 수 있고, 구체적으로 상기 제1혼합액은 폐플라스틱 열분해유와 세척수가 1:0.001 내지 0.5의 부피비, 더욱 구체적으로 1:0.005 내지 0.4의 부피비, 가장 구체적으로 1:0.01 내지 0.3의 부피비로 혼합된 것일 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, 수세가 충분히 이루어져 열분해유 내 불순물이 현저히 줄어들 수 있고 혼합되는 세척수를 제거하는데 소요되는 비용을 최소화할 수 있다.
- [53] 본 개시의 일 실시예에 따른 상기 해유화제는 폴리에틸렌글리콜, tert-부탄올, 아세톤, 알킬나프탈렌술폰산염, 알킬벤젠술폰산염, 비이온성 알콕실화 알킬 페놀 수지, 폴리알킬렌옥사이드 및 폴리옥시에틸렌 소르비탄 에스테르로 이루어진 군에서 선택된 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [54] 본 개시의 일 실시예에 따른 상기 제1혼합액은 폐플라스틱 열분해유와 해유화제가 1:0.000001 내지 0.001의 부피비, 구체적으로 1:0.000002 내지 0.0005의 부피비, 더욱 구체적으로 1:0.000003 내지 0.0001의 부피비로 혼합된 것일 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우 열분해유의 품질에 미치는 영향을 최소화하면서 에멀전을 분해할 수 있다.
- [55] 본 개시의 일 실시예에 따른 상기 해유화제는 중량평균분자량이 200 내지 2,000 범위, 구체적으로 중량평균분자량이 300 내지 1,000 범위, 더욱 구체적으로 중량평균분자량이 400 내지 800 범위일 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우 탈수 공정이 진행되는 조건에서 폐플라스틱 열분해유 및 세척수와의 혼합이 용이하여 수분 에멀전의 분해 효율이 상승될 수 있다.
- [56] 폐플라스틱 열분해유, 세척수 및 해유화제가 혼합된 제1혼합액에 포함된 에멀전 형태의 수분은 안정하기 때문에 여전히 제거하기 어렵다. 따라서 제1혼합액에 전압을 인가하여 수분의 제거가 용이하도록 할 수 있다.
- [57] 본 개시의 일 실시예에 따른 상기 전압은 교류 또는 교류와 직류의 조합으로 인가되는 것일 수 있다. 폐플라스틱 열분해유에 포함된 일부 불순물 입자는 극성을 나타내어, 직류 전압이 인가되는 경우 특정 전극에 극성을 띤 불순물 입자가 쌓이게 되고 오랜 기간 동안 공정이 진행되는 경우 전극 상에 불순물이 고착화되는 현상이 발생할 수 있다. 하지만 교류 전압이 인가되는 경우 전극의 극성이 주기적으로 변하기 때문에 불순물 입자의 고착화 현상을 방지할 수 있다. 또한, 본 개시의 일 실시예에 따른 상기 교류의 주파수는 단일 주파수 또는 둘 이상의 주파

수의 조합일 수 있고, 구체적인 일 예로서, 단일 주파수인 경우 주파수가 60 Hz인 교류가 인가되는 것일 수 있고, 둘 이상의 주파수의 조합인 경우 주파수가 각각 50 Hz 및 60 Hz인 교류가 번갈아 인가되는 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [58] 본 개시의 일 실시예에 따른 상기 전압은 수직 전극을 통해 인가되는 것일 수 있다. 혼합액의 제조 과정 또는 전압 인가 과정에서 불순물 입자가 전극에 쌓인 경우 인위적으로 이를 세척해주지 않으면 장기간이 지난 후 불순물 입자가 전극에 고착화되는 현상이 발생할 수 있다. 하지만 수직 전극을 이용하면 별도의 세척 작업을 수행하지 않아도 중력에 의해 불순물 입자가 전극에 쌓이지 않고 반응기 하단으로 떨어지기 때문에 불순물 입자의 고착화 현상을 사전에 방지할 수 있다.
- [59] 본 개시의 일 실시예에 따른 상기 전압의 크기는 0.1 내지 50 kV, 구체적으로 1 내지 30 kV, 더욱 구체적으로 5 내지 20 kV일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [60] 본 개시의 일 실시예에 따른 상기 탈수는 당해 기술분야에서 공지된 임의의 방법으로 수행될 수 있다. 비제한적인 예로서, 전압 인가 후 유수 분리된 수층을 따라내기에 의해 물을 제거할 수 있다. 물은 또한 기액분리기에서 제거될 수도 있다.
- [61] 폐플라스틱 열분해유 내 금속 불순물은 에멀전을 안정화시켜 유수 분리를 방해하고, 흔히 래그층(rag layer)이라 불리는 안정한 에멀전층의 형성을 돕는다. 이러한 래그층은 제1혼합액 상부의 탈염유층과 하부의 수층 사이에 형성될 수 있으며, 연속적인 탈수 공정에서 점진적으로 두꺼워질 수 있다. 지나치게 두꺼워진 래그층은 탈염유와 함께 수소화 처리 단계 설비로 배출될 수 있다. 이는 탈염유의 탈염 효과를 저하시켜, 공정의 효율을 떨어뜨린다. 또한, 래그층은 물과 함께 배출되어 폐수 처리 공정에 문제를 유발할 수 있다. 따라서 탈염유층과 수층 사이에 형성된 래그층을 제거하는 것이 좋다.
- [62] 그리하여 본 개시의 일 실시예에 따른 폐플라스틱 열분해유로부터 정제 탄화수소의 제조 방법은 상기 S1) 단계에서 전압 인가 후 제1혼합액으로부터 래그층을 제거하는 단계;를 더 포함할 수 있다. 상기 래그층의 제거는 탈수기 내 밀도 계측기를 통해 혼합액의 밀도 변화를 측정하여 래그층의 형성 위치 및 두께를 파악한 후 탈수기 벽면을 관통하여 외부로 연결되는 파이프를 통해 수행될 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [63] 본 개시의 일 실시예에 따른 상기 S1) 단계는 상기 제1혼합액을 탈수한 후, 탈수한 제1혼합액을 수분 응집하여 추가 탈수하는 것일 수 있다.
- [64] 본 개시의 일 실시예에 따른 상기 추가 탈수는 상기 탈수한 제1혼합액이 응집기(coalescer)로 공급되어 수행되는 것일 수 있다. 구체적으로 상기 탈수한 제1혼합액에 포함된 잔량의 수분이 응집기 내 포집 필터에 의해 응집되어 제거되는 것일 수 있으나, 이는 구체적인 일 예일 뿐, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 추가 탈수를 통하여 폐플라스틱 열분해유 내 수분 함량이 더욱 감소함에 따라 수분

에 의한 촉매의 비활성화가 방지되고, 공정의 안정성 및 정제 탄화수소의 품질이 향상될 수 있다.

- [65] 본 개시의 일 실시예에 따른 상기 폐플라스틱 열분해유의 수분 함량과 탈수한 제1혼합액의 수분 함량의 비율은 1:0.0001 내지 0.9, 구체적으로 1:0.0005 내지 0.5, 더욱 구체적으로 1:0.001 내지 0.1일 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, 수소화 처리를 비롯한 이후 공정에서, 트러블 발생 위험이 현저히 줄어들고 원료로써 규격을 만족하는 수준의 고품질 정제유를 생산할 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [66] 본 개시의 일 실시예에 따른 상기 S1) 단계는 50 bar 이하의 압력에서 수행될 수 있다. 50 bar 이하의 압력에서 수행할 경우, 열분해유 내 수분 제거가 용이하고, 공정 안정성이 확보될 수 있다. 구체적으로, 30 bar 이하의 압력에서 수행할 수 있으며, 보다 구체적으로 20 bar 이하의 압력에서 수행할 수 있고, 비한정적으로 5 bar 이상의 압력에서 수행할 수 있다.
- [67] 본 개시의 일 실시예에 따른 상기 S1) 단계는 20 °C 내지 300 °C의 온도에서 수행될 수 있다. 상기 범위를 만족할 경우 에멀전 분해 및 수분 응집이 잘 일어나 탈수 효율이 향상될 수 있다. 구체적으로 50 °C 내지 250 °C, 더욱 구체적으로 80 °C 내지 200 °C의 온도에서 수행될 수 있다.
- [68] 본 개시의 일 실시예에 따른 S1) 단계에서 탈수 효율을 향상시키기 위하여 탈수 전 및/또는 후에 원심 분리 및 증류로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상의 추가 공정을 수행할 수 있다. 상술한 추가 공정은 당업계에서 공지된 방법으로 수행될 수 있으며, 특별히 제한되지 않는다.
- [69] 다음, S2) 단계는 상기 S1) 단계에서 탈수한 제1혼합액 및 황 공급원(sulfur source)을 혼합한 제2혼합액을 수소화 처리하여 불순물이 제거된 정제유를 생성하는 단계이다.
- [70] 본 개시의 일 실시예에 따른 상기 제2혼합액은 염소(Cl)의 농도가 10 ppm 이상, 구체적으로 100 ppm 이상, 더욱 구체적으로 200 ppm 이상일 수 있고, 상한으로는 비한정적으로 3000ppm 이하일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [71] 본 개시의 일 실시예에 따른 상기 제2혼합액은 염소에 대한 질소의 중량비가 1:0.1 내지 10, 구체적으로 1:0.5 내지 5, 더욱 구체적으로 1:1 내지 2일 수 있으나, 상기 중량비는 폐플라스틱 열분해유에 포함될 수 있는 구체적인 예시일 뿐 폐플라스틱 열분해유의 조성은 이에 한정되지 않는다.
- [72] 본 개시의 일 실시예에 따른 수소화 처리는 제2혼합액에 대한 수소의 비율이 100 Nm³/Sm³ 내지 5000 Nm³/Sm³, 구체적으로 500 Nm³/Sm³ 내지 3000 Nm³/Sm³, 더욱 구체적으로 1000 Nm³/Sm³ 내지 1500 Nm³/Sm³인 조건에서 수행될 수 있다. 이를 만족하는 경우 효과적으로 불순물을 제거할 수 있고, 수소화 촉매의 활성을 고활성으로 장기간 유지할 수 있으며, 공정 효율이 향상될 수 있다.

- [73] 상기 황 공급원(sulfur source)은 정제 공정 중 황 성분을 지속적으로 공급할 수 있는 sulfur source를 의미한다.
- [74] 상기 S2) 단계는 상기 황 공급원(sulfur source)을 포함하는 제2혼합액을 제조함으로써, 정제 공정 중 황 공급원 부족 및 고온 운전으로 인한 폴리브덴계 수소화 촉매의 비활성화를 억제하고 촉매 활성을 유지시킬 수 있다.
- [75] 본 개시의 일 실시예에 따른 상기 황 공급원은 황 함유 유분을 포함할 수 있다. 상기 황 함유 유분은 원유를 원료로서 얻어진 황을 함유하는 탄화수소로 구성된 유분을 의미한다. 황을 함유하는 유분이면 특별히 제한은 없으며 예를 들어 경질 가스오일, 직류 납사, 감압 납사, 열분해 납사, 직류 등유, 감압 등유, 열분해 등유, 직류 경유, 감압 경유, 열분해 경유, 황 함유 페타이어 유분 등이나 이들의 임의의 혼합물일 수 있다.
- [76] 본 개시의 일 실시예에 따른 상기 황 함유 유분으로서 페타이어 유분을 포함함에 따라 페타이어에 포함되는 고함량의 황이 탄화수소와 함께 유분으로 전환되어 페플라스틱 열분해유의 황 공급원으로 바람직하게 작용할 수 있다. 또한 페타이어 유분을 페플라스틱 열분해유의 황 공급원으로 전용함으로써 페타이어의 재순환에 따른 환경 부하의 감소 및 촉매활성의 장기간 유지 측면에서 유리하다.
- [77] 구체적으로, 상기 황 함유 유분은 비중(gravity) 0.7 내지 1의 경질가스오일(LGO)일 수 있다. 이를 사용할 경우 상기 탈수된 제1혼합액과 균일하게 혼합될 수 있고, 수소화 처리 효율이 높은 장점이 있다. 구체적으로, 비중(gravity)은 0.75 내지 0.95일 수 있고, 보다 구체적으로 0.8 내지 0.9일 수 있다. 상기 황 함유 유분은 황을 100 ppm 이상으로 포함할 수 있다. 황 성분이 100 ppm 이하로 포함되면, 공급되는 황 성분의 함량이 적어 폴리브덴계 수소화 촉매의 비활성화를 방지하는 효과가 미미할 수 있다. 구체적으로, 황 성분을 800 ppm 이상으로 포함할 수 있고, 보다 구체적으로 8,000 ppm 이상으로 포함할 수 있으며 비한정적으로 200,000 ppm 이하로 포함할 수 있다.
- [78] 본 개시의 일 실시예에 따른 상기 제2혼합액은 황을 100 ppm 이상으로 포함할 수 있다. 상기 황 함유 유분의 경우와 같이, 제2혼합액 내 황 성분이 100 ppm 이하로 포함되면, 공급되는 황 성분의 함량이 적어 폴리브덴계 수소화 촉매의 비활성화를 방지하는 효과가 미미할 수 있다. 구체적으로, 황 성분을 800 ppm 이상으로 포함할 수 있고, 보다 구체적으로 8,000 ppm 이상으로 포함할 수 있으며 비한정적으로 200,000 ppm 이하로 포함할 수 있다.
- [79] 본 개시의 일 실시예에 따른 상기 황 함유 유분은 상기 S1) 단계에서 탈수한 제1혼합액 100 중량부 기준으로 0.5 중량부 미만으로 포함될 수 있다. 구체적으로 황 함유 유분은 0.1 중량부 미만으로 포함될 수 있고, 보다 구체적으로 0.05 중량부 미만으로 포함될 수 있으며 비한정적으로 0.01 중량부 초과로 포함될 수 있다. 상기 황 함유 유분이 0.5 중량부 미만으로 포함됨에 따라, 페플라스틱 열분해유에 포함된 염소(Cl) 또는 질소(N) 농도가 희석되어 암모늄 염(NH₄Cl) 생성 속도를 제어할 수 있고 공정 안정성을 향상시킬 수 있다.

- [80] 본 개시의 일 실시예에 따른 상기 황 공급원(sulfur source)은 디설파이드계 화합물, 설파이드계 화합물, 설포네이트계 화합물 및 설페이트계 화합물에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 황 함유 유기 화합물을 포함할 수 있다. 구체적으로, 디메틸 디설파이드(dimethyldisulfide), 디메틸 설파이드(dimethylsulfide), 폴리설파이드(polysulfide), 디메틸 설펝사이드(DMSO), 메틸 메탄설포네이트(methyl methanesulfonate), 에틸 메탄설포네이트(ethyl methanesulfonate), 프로필 메탄설포네이트(propylsulfonate), 프로페닐 프로펜설포네이트(propenyl propenesulfonate), 프로페닐 시아노에탄설포네이트(Propenyl cyanoethansulfonate), 에틸렌 설페이트(ethylene sulfate), 바이사이클로 글리옥살 설페이트(bicyclo glyoxal sulfate) 및 메틸 설페이트(methyl sulfate)에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 포함할 수 있고 이는 일 예로 제시된 것일 뿐 본 개시가 이에 제한되는 것은 아니다.
- [81] 본 개시의 일 실시예에 따른 상기 황 함유 유기 화합물은 상기 S1) 단계에서 탈수한 제1혼합액 100 중량부 기준으로 0.01 내지 0.1 중량부로 포함될 수 있다. 구체적으로 0.02 내지 0.08 중량부로 포함될 수 있고, 보다 구체적으로 0.03 내지 0.06 중량부로 포함될 수 있다. 0.01 중량부 미만으로 포함되면, 공급되는 황 성분의 함량이 적어 몰리브덴계 수소화 촉매의 비활성화를 방지하는 효과가 미미할 수 있다.
- [82] 상기 수소화 처리는, 몰리브덴계 수소화 촉매 하에 상기 S1) 단계에서 탈수한 제1혼합액 및 황 공급원(sulfur source)이 혼합된 제2혼합액에 수소 기체(H_2)를 포함하는 반응 가스가 첨가되어 일어나는 수첨반응을 의미한다. 구체적으로, 수소화 처리는 수소화 탈황 반응, 수소화 분해 반응, 수소화 탈염소 반응, 수소화 탈질소 반응, 수소화 탈산소 반응 및 수소화 탈금속 반응을 포함하는 종래 공지된 수소화 처리를 의미할 수 있다. 상기 수소화 처리를 통해 염소(Cl), 질소(N) 및 산소(O)를 포함하는 불순물과 올레핀의 일부가 제거되며, 기타 금속 불순물들도 제거될 수 있고, 상기 불순물들을 포함하는 부산물(by-product)이 생성된다.
- [83] 상기 부산물(by-product)은 폐플라스틱 열분해유 내 포함된 불순물인 염소(Cl), 질소(N), 황(S) 또는 산소(O)와 수소 기체(H_2)가 반응하여 생성되며, 구체적으로 황화 수소 기체(H_2S), 염화 수소(HCl), 암모니아(NH_3) 또는 수증기(H_2O) 등을 포함할 수 있고, 이외에도 미반응의 수소 기체(H_2), 극소량의 메탄(CH_4), 에탄(C_2H_6), 프로판(C_3H_8) 또는 부탄(C_4H_{10}) 등을 포함할 수 있다.
- [84] 본 개시의 일 실시예에 따른 상기 몰리브덴계 수소화 촉매는 몰리브덴계 금속, 또는 니켈, 코발트 및 텅스텐 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함하는 금속과 몰리브덴계 금속이 지지체에 담지된 촉매일 수 있다. 상기 몰리브덴계 수소화 촉매는 수소화 처리 시 높은 촉매활성을 지니고 있으며, 단독으로 이용하거나, 필요에 따라 니켈, 코발트, 텅스텐 등의 금속과 결합된 2원 계통 촉매 형태로도 이용할 수 있다.

- [85] 본 개시의 일 실시예에 따른 상기 지지체로 알루미늄, 실리카, 실리카-알루미늄, 산화티타늄, 분자체, 지르코니아, 알루미늄포스페이트, 카본, 니오비아 또는 이들의 혼합물을 이용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [86] 본 개시의 일 실시예에 따른 상기 폴리브덴계 수소화 촉매는 폴리브덴계 황화물 수소화 촉매를 포함할 수 있다. 예를 들어, 황화폴리브덴(MoS) 또는 이황화폴리브덴(MoS₂)을 포함할 수 있고, 이에 제한되는 것은 아니며 공지된 폴리브덴계 황화물 수소화 촉매를 포함할 수 있다.
- [87] 본 개시의 일 실시예에 따른 상기 반응 가스는 황화 수소 기체(H₂S)를 더 포함할 수 있다. 상기 반응 가스에 포함된 황화 수소 기체(H₂S)는 황 공급원(sulfur source)으로 작용하여 폐플라스틱 열분해유와 혼합되는 황 공급원(sulfur source)과 같이 정제 공정 중 비활성화된 폴리브덴계 수소화 촉매의 활성을 재생시킬 수 있다.
- [88] 본 개시의 일 실시예에 따른 상기 수소화 처리는 150 bar 이하의 압력에서 수행할 수 있다. 구체적으로, 120 bar 이하, 보다 구체적으로 100 bar 이하의 압력에서 수행할 수 있고, 비한정적으로 50 bar 이상의 압력에서 수행할 수 있다. 150 bar를 초과하는 압력 조건에서 수소화 처리를 수행하는 경우, 수소화 처리 시 암모니아 및 염화수소가 과량으로 생성됨에 따라, 암모늄 염 형성 온도가 상승하여 반응기 등 공정 내 차압이 쉽게 유발될 수 있고 공정 안정성이 현저히 저하될 수 있다. 폐플라스틱 열분해유 내 질소 및 염소의 함량 조절을 통하여 150 bar를 초과하는 압력 조건에서도 암모늄 염 형성 온도의 상승을 일부 억제할 수 있으나, 이 경우 본 개시에 따른 정제 공정의 대상이 되는 폐플라스틱 열분해유가 극히 제한될 수 있어 적절하지 않다.
- [89] 본 개시의 일 실시예에 따른 상기 수소화 처리는 150 °C 내지 500 °C의 온도에서 수행될 수 있다. 상기 범위를 만족할 경우 수소화 처리 효율이 향상될 수 있다. 구체적으로 200 °C 내지 400 °C의 온도에서 수행될 수 있다.
- [90] 본 개시의 일 실시예에 따른 상기 수소화 처리는 다단계로 수행될 수 있고, 구체적인 일 예로서 2단계로 수행될 수 있다. 수소화 처리가 2단계로 수행되는 경우, 첫번째 단계가 두번째 단계보다 낮은 온도에서 수행될 수 있다. 이때 첫번째 단계는 150 °C 내지 300 °C, 구체적으로 200 °C 내지 250 °C의 온도에서 수행될 수 있고, 두번째 단계는 300 °C 내지 500 °C, 구체적으로 350 °C 내지 400 °C에서 수행될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [91] 본 개시의 일 실시예에 따른 폐플라스틱 열분해유로부터 정제 탄화수소의 제조 방법은 상기 S2) 단계 이후에, 상기 불순물이 제거된 정제유가 포함된 스트림을 기액분리한 후 수세하는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [92] 본 개시의 일 실시예에 따른 상기 불순물이 제거된 정제유가 포함된 스트림은 상기 S2) 단계가 수행되는 반응기 후단에서 배출되는 상기 불순물이 제거된 정제유를 비롯한, 염화수소, 암모니아 및 미반응 수소 기체 등을 포함하는 것일 수 있다.

- [93] 본 개시의 일 실시예에 따른 상기 기액분리를 통해 불순물이 제거된 정제유가 포함된 스트림으로부터 수소화 처리에 따라 발생한 암모니아와 염화수소를 제거하고, 미반응 수소 기체를 회수할 수 있다.
- [94] 본 개시의 일 실시예에 따른 상기 기액분리는 세퍼레이터(separator)를 통해 당 업계에서 공지된 방법으로 수행될 수 있으며, 특별히 제한되지 않는다.
- [95] 본 개시의 일 실시예에 따른 상기 기액분리는 2회 내지 4회 수행할 수 있고, 구체적으로 3회 내지 4회, 더욱 구체적으로 4회 수행할 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, 정제유는 극미량의 NH_3 및 HCl 을 함유하기 때문에 유수 분리를 위한 저온 조건에서도 암모늄 염의 생성이 최소화될 수 있다. 또한 추후 상기 정제유에 별도의 염 제거제를 투입하지 않아도 이를 원료로 하는 정유 공정을 안정적으로 수행할 수 있다.
- [96] 본 개시의 일 실시예에 따른 상기 기액분리 결과 생성된 기체 스트림은 경질 탄화수소, 황화수소, 암모니아 또는 염화수소 등을 포함하는 폐가스(off-gas) 및 미반응 수소 기체를 포함할 수 있다. 당업계에 공지된 방법에 따라 폐가스와 미반응 수소 기체가 분리되어 미반응 수소 기체는 공정 내에서 재순환되고, 폐가스는 후술하는 단계를 통해 처리되어 연료로 사용되거나 대기로 배출될 수 있다.
- [97] 본 개시의 일 실시예에 따른 상기 수세를 통해 상기 기체 스트림 내에 포함된 염을 용해시켜 제거하거나, 염을 형성할 수 있는 기체를 용해시켜 염 형성을 억제할 수 있다. 상기 수세는 당업계에 공지된 방법으로 수행될 수 있으며, 특별히 제한되지 않는다.
- [98] 본 개시의 일 실시예에 따른 상기 수세는 2회 내지 4회, 구체적으로 2 내지 3회 수행할 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, 염 제거 및 염 형성 억제 효과가 충분히 발휘되어 고품질의 정제유를 수득할 수 있고, 공정의 안정성을 확보할 수 있다.
- [99] 본 개시의 일 실시예에 따른 폐플라스틱 열분해유로부터 정제 탄화수소의 제조 방법은 상기 불순물이 제거된 정제유가 포함된 스트림을 기액분리한 후 수세하는 단계 이후에, 상기 분리된 폐가스(off-gas)를 연소하는 단계; 및 미연소된 폐가스를 처리하는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [100] 본 개시의 일 실시예에 따른 상기 폐가스는 C1-C4의 경질 탄화수소, 황화수소(H_2S), 암모니아(NH_3) 등을 포함할 수 있다. 따라서 상기 폐가스를 연료(fuel)로 사용하기 위해 폐가스를 연소하여 황화수소(H_2S), 암모니아(NH_3) 등을 제거하는 것이 필요하다. 폐가스의 연소에 의해 생성되는 이산화황(SO_2), 이산화질소(NO_2) 등을 포함하는 배출 가스는 가성 스크러빙(caustic scrubbing)을 수행하여 배출 규격을 맞춘 후 대기로 배출될 수 있다.
- [101] 또한 상기 폐가스를 연소하는 단계 이후에 미연소된 폐가스는 산성수 스트리핑(sour water stripping), 흡착(adsorption), 생물학적 처리, 산화, 아민 스크러빙(amine

scrubbing) 또는 가성 스크러빙(caustic scrubbing) 처리하여 폐수로 배출될 수 있다.

- [102] 다음, S3) 단계는 상기 불순물이 제거된 정제유를 촉매 분해하는 단계이다. 상기 S3) 단계를 거침으로써 통상의 열분해 공정 대비 에너지 소모가 적고 환경 오염을 최소화하는 촉매 분해 공정으로 정제유 내 포함된 탄화수소를 경질화할 수 있다.
- [103] 본 개시에서 “촉매 분해(catalytic cracking)”는 통상적으로 납사 등 중질 유분을 촉매와 접촉 분해시켜 에틸렌, 프로필렌 등의 경질 탄화수소 등을 얻는 공정을 의미할 수 있다.
- [104] 본 개시의 일 실시예에 따른 상기 S3) 단계의 촉매 분해는 유동화 상태(fluidized state)에서 유지된 산성 촉매의 촉매 작용에 의해 중질 유분을 분해시키는 유동 접촉 분해(Fluid Catalytic Cracking) 공정으로 수행될 수 있고, 수소화 분해(hydrocracking)와도 통합하여 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [105] 본 개시의 일 실시예에 따른 상기 S3) 단계는 불순물이 제거된 열분해유를 증류하여 분리한 정제 유분을 촉매 분해하는 것일 수 있다. 증류는 분별기에서 수행할 수 있다. 본 개시의 일 실시예에 따른 상기 정제 유분은 납사, 케로신(kerosene), 경질가스오일(light gas oil), 중질가스오일(heavy gas oil), VGO(vacuum gas oil) 및 잔사유(residue)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [106] 본 개시의 일 실시예에 따른 상기 S3) 단계는 상기 S2) 단계에서 불순물이 제거된 정제유와 석유계 탄화수소가 혼합된 혼합유를 촉매 분해하는 것일 수 있다. 또한, 상기 정제 유분과 석유계 탄화수소가 혼합된 혼합유를 촉매 분해할 수 있음은 물론이다.
- [107] 상기 석유계 탄화수소는 자연발생적으로 존재하는 탄화수소의 혼합물 또는 상기 혼합물에서 분리된 유분을 통칭하는 것으로, 구체적으로 원유로부터 유래된 케로신(kerosene), 경질가스오일(light Gas Oil), 중질가스오일(heavy gas oil) 및 VGO(vacuum gas oil)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [108] 본 개시의 일 실시예에 따른 상기 혼합유는 상기 불순물이 제거된 정제유를 상기 혼합유의 총 중량 대비 5 중량% 이상, 10 중량% 이상, 20 중량% 이상, 40 중량% 이상 또는 50 중량% 이상, 상한으로는 비한정적으로 95 중량% 이하 또는 90 중량% 이하로 포함하는 것일 수 있다. 본 개시가 상기 범위에 반드시 한정되는 것은 아니지만, 일반적으로 정제유 내 불순물 함량이 낮을수록 열분해유가 높은 비율로 혼합유에 포함될 수 있다.
- [109] 본 개시의 일 실시예에 따른 상기 S3) 단계가 수행되는 온도는 100 °C 이상, 200 °C 이상, 300 °C 이상, 400 °C 이상, 1000 °C 이하, 900 °C 이하, 800 °C 이하, 700 °C 이하, 600 °C 이하, 500 °C 이하 또는 상기 수치들의 사이값일 수 있으며, 구체적

으로는 300 °C 내지 600 °C, 더 구체적으로는 400°C 내지 500°C 일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [110] 또한, 본 개시의 일 실시예에 따른 상기 S3) 단계에서 수행되는 압력은 0.5 bar 이상, 1 bar 이상, 2 bar 이상, 3 bar 이상, 5 bar 이상, 7 bar 이상, 9 bar 이상, 100 bar 이하, 70 bar 이하, 50 bar 이하, 40 bar 이하, 30 bar 이하, 20 bar 이하, 10 bar 이하 또는 상기 수치들의 사이값일 수 있으며, 1 bar 내지 10 bar, 구체적으로는 2 bar 내지 10bar 일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [111] 본 개시의 일 실시예에 따른 상기 S3) 단계에서 촉매 분해에 사용되는 촉매는 화학적 조성의 변화를 통한 산성도 조절이 용이할 뿐만 아니라 형상 선택성을 갖는 ZSM-5, USY, REY, 또는 β -제올라이트 등일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [112] 또한, 본 개시는 폐플라스틱 열분해유, 세척수 및 해유화제가 혼합된 제1혼합액에 전압을 인가하여 탈수를 수행하는 탈수기(dehydrator); 상기 탈수기에서 탈수한 제1혼합액 및 수소 기체가 유입되고, 수소화 촉매 하에 수소화 처리하여 불순물이 제거된 정제유를 생성하는 수소화 처리 반응기; 및 상기 불순물이 제거된 정제유를 촉매 분해하는 촉매 분해 장치;를 포함하는 폐플라스틱 열분해유로부터 정제 탄화수소의 제조 시스템을 제공한다.
- [113] 폐플라스틱 열분해유로부터 정제 탄화수소의 제조 방법에 대하여 설명된 내용은 중복되는 범위 내에서 폐플라스틱 열분해유로부터 정제 탄화수소의 제조 시스템에 대한 설명에도 동일하게 적용될 수 있다.
- [114] 본 개시의 일 실시예에 따른 상기 탈수기는 수직 전극이 구비된 것일 수 있다. 본 개시의 일 실시예에 따른 상기 탈수기에 구비된 수직 전극의 개수는 적어도 2개 이상, 구체적으로 4개 이상, 더욱 구체적으로 6개 이상일 수 있고, 상한으로는 20개 이하일 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [115] 본 개시의 일 실시예에 따른 상기 탈수기는 내부에 응집기(coalescer)가 포함된 것일 수 있다. 상기 응집기는 미세한 액적을 포집하여 큰 액적을 형성시키는 장치이며 산업에서 통상적으로 사용하는 장치를 사용할 수 있고, 특별하게 한정되지 않는다.
- [116] 본 개시의 일 실시예에 따른 상기 응집기로 상기 탈수기에서 탈수한 제1혼합액이 유입되어 추가 탈수한 제1혼합액을 생성할 수 있다. 상기 응집기가 포함된 탈수기를 사용하는 경우 상기 추가 탈수한 제1혼합액이 수소 기체와 함께 수소화 처리 반응기로 유입되는 것은 물론이다.
- [117] 본 개시의 일 실시예에 따른 상기 폐플라스틱 열분해유로부터 정제 탄화수소의 제조 시스템은 상기 수소화 처리 반응기로부터 생성된 불순물이 제거된 정제유를 기액분리하는 세퍼레이터(separator);를 더 포함할 수 있다.
- [118] 본 개시의 일 실시예에 따른 상기 세퍼레이터는 2개 내지 4개일 수 있고, 구체적으로 3개 내지 4개, 더욱 구체적으로 4개일 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, 정제유는 극미량의 NH_3 및 HCl 을 함유하기 때문에 유수 분리를 위한 저온 조건

에서도 암모늄 염의 생성이 최소화될 수 있다. 또한 추후 상기 정제유에 별도의 염 제거제를 투입하지 않아도 이를 원료로 하는 공정을 안정적으로 수행할 수 있다.

- [119] 본 개시의 일 실시예에 따른 상기 폐플라스틱 열분해유로부터 정제 탄화수소의 제조 시스템은 상기 세퍼레이터로부터 분리된 기체 스트림에서 미반응 수소 기체를 회수하여 수소화 처리 반응기로 투입하는 재생 가스 압축기(recycle gas compressor)를 더 포함할 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [120] 이하 실시예를 통해 본 개시에 따른 폐플라스틱 열분해유로부터 정제 탄화수소의 제조 방법 및 제조 시스템에 대하여 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예는 본 개시를 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 개시가 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다. 또한 달리 정의되지 않은 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 개시가 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 또한, 본 개시에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 실시예를 효과적으로 기술하기 위함이고, 본 개시를 제한하는 것으로 의도되지 않는다.

[121] [실시예 1]

- [122] 150 °C, 10 bar 조건에서 폐플라스틱 열분해유, 세척수 및 중량평균분자량이 500인 폴리에틸렌글리콜을 1:0.25:0.0001의 부피비로 탈수기에 투입하고 교반하여 제1혼합액을 제조하였다. 상기 제1혼합액을 수직 전극을 통해 15 kV의 교류 전압을 인가하여 유수 분리한 후, 수층을 제거하여 탈수하였다.

- [123] 이때 상기 폐플라스틱 열분해유는 수분 함량이 약 5,000 ppm 이상이고, 질소(N) 500 ppm 이상, 염소(Cl) 200 ppm 이상 및 올레핀(olefin) 20 부피% 이상의 고농도의 불순물을 함유하는 것이었다.

- [124] 상기 탈수기에서 탈수한 제1혼합액 100 중량부 대비 디메틸 디설파이드 0.04 중량부를 혼합하여 제2혼합액을 제조한 후, 300 °C, 70 bar 조건에서 수소화 처리하여 불순물이 제거된 정제유를 생성하였다.

- [125] 상기 불순물이 제거된 정제유를 증류하여 분리한 납사와 원유로부터 유래된 끓는점 150 °C 이하인 납사를 2:8의 중량비로 혼합한 혼합유를 500 °C, 2 bar 조건에서 촉매 분해하여 정제 탄화수소를 수득하였다.

[126]

[127] [실시예 2 및 3]

- [128] 실시예 1에서 폐플라스틱 열분해유, 세척수 및 폴리에틸렌글리콜을 하기 표 1에 기재된 부피비로 탈수기에 투입하는 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 조건으로 수행하여 정제 탄화수소를 수득하였다.

[129]

[130] [실시예 4]

[131] 실시예 1에서 수평 전극을 통해 직류 전압을 인가하는 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 조건으로 수행하여 정제 탄화수소를 수득하였다.

[132]

[133] **[실시예 5]**

[134] 실시예 1에서 제1혼합액의 탈수가 120 °C 온도 조건에서 수행되는 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 조건으로 수행하여 정제 탄화수소를 수득하였다.

[135]

[136] **[실시예 6]**

[137] 실시예 5에서 페플라스틱 열분해유와 폴리에틸렌글리콜을 1:0.00001의 부피비로 투입하고, 압력이 180 bar인 조건에서 수소화 처리하는 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 조건으로 수행하여 정제 탄화수소를 수득하였다.

[138]

[139] **[실시예 7]**

[140] 실시예 1에서 상기 제1혼합액을 탈수한 후 응집기를 통해 추가 탈수하는 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 조건으로 수행하여 정제 탄화수소를 수득하였다.

[141]

[142] **[비교예 1]**

[143] 실시예 1에서 세척수를 투입하지 않는 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 조건으로 수행하여 정제 탄화수소를 수득하였다.

[144]

[145] **[비교예 2]**

[146] 실시예 1에서 폴리에틸렌글리콜을 투입하지 않는 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 조건으로 수행하여 정제 탄화수소를 수득하였다.

[147]

[148] **[비교예 3]**

[149] 실시예 1에서 전압을 인가하지 않는 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 조건으로 수행하여 정제 탄화수소를 수득하였다.

[150]

[151] **[비교예 4]**

[152] 실시예 1에서 상기 탈수한 제1혼합액에 디메틸 디설파이드를 혼합하지 않는 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 조건으로 수행하여 정제 탄화수소를 수득하였다.

[153]

[154] **평가예**

[155] **측정 방법**

[156] 탈수 공정이 종료된 후 수득된 혼합액 내 수분 및 염소 함량과 불순물이 제거된 정제유 내 염소 함량을 ICP, XRF 분석법을 통해 측정하여 나타내었다.

압력 (bar)	70	70	70	70	70	180	70	70	70	70	70
탈수 후 수분 함 량 (ppm)	592	783	672	595	721	895	510	2485	4416	3840	610
탈수 후 CI 함량 (ppm)	562	552	614	560	646	739	483	1024	1118	1105	564
수소화 촉 매활성 유 지시간 (hr)	>720	>720	>720	>720	>720	>720	>720	<576	<576	<576	<336
정제유 내 CI 함 량 (ppm)	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	13.7	18.0	16.8	11.7
입자 고 착율 (%)	0.20	0.18	0.20	3.5	0.21	0.20	0.18	0.24	0.21	-	0.20

[163] 상기 표 1에서 보는 바와 같이, 비교예 1 내지 3은 각각 세척수 투입 여부, 해유 화제 투입 여부, 전압 인가 여부를 실시예와 달리한 결과 탈수 단계에 의한 수분 및 CI 제거 효과가 저조하였다. 불순물이 많이 포함된 폐플라스틱 열분해유가 수소화 처리됨에 따라 정제유 내 CI 함량이 높았고, 수소화 촉매가 상대적으로 빠르게 비활성화되었다. 비록 비교예 4에서는 탈수 단계에서 폐플라스틱 열분해유 내 수분 및 일부 불순물이 충분히 제거되었지만, 부족한 황 함량으로 인해 수소화 촉매가 단시간 내에 비활성화되어 공정이 장기간 유지되는 경우 다른 비교예와 마찬가지로 정제유 내 CI 함량이 높게 나타났다.

[164] 그러나 본 개시의 폐플라스틱 열분해유로부터 정제 탄화수소의 제조 방법에 따른 실시예 1 내지 7은 탈수 단계를 통해 폐플라스틱 열분해유 내 함유된 수분이 상당량 제거되고 황 공급원이 추가되어, 수소화 촉매의 활성을 현저히 오래 지속시켰다. 또한, 탈수 단계에서 일부 수용성 불순물을 선제적으로 제거하고 수소화 처리하여 정제유 내 CI를 비롯한 불순물 함량이 낮아, 추가적인 불순물 제거를 수행하지 않아도 촉매 분해 단계에 많은 양의 정제유가 투입될 수 있음을 확인하였다.

[165] 한편, 수직 전극을 사용하여 교류 전압을 인가한 경우, 공정이 3개월 이상 진행되어도 전극 표면에 열분해유 내 차르(char) 유래 불순물 입자 고착율이 매우 낮은 것을 확인하였다. 이를 통해 교류 전압을 인가하거나, 수직 전극을 사용하면

반응기 내부 세척을 위한 공정 가동 중단이 필요 없어 더욱 우수한 공정 효율을 나타낼 수 있음을 알 수 있었다.

- [166] 또한 실시예 6의 경우, 다른 실시예와 비교하여 탈수 결과가 저조하였으나, 수소화 처리가 높은 압력 조건에서 진행됨에 따라 정제유 내 불순물 Cl 함량은 매우 낮았다. 그러나 높은 압력으로 인해 암모니아 및 염화수소가 과량으로 발생하기 때문에 수소화 처리가 수행되는 온도에서도 암모늄 염이 상대적으로 다량 발생하는 것을 확인하였다.
- [167] 실시예 7에서 응집기를 이용하여 추가 탈수를 진행함에 따라 탈수 후 수분 및 염소 함량이 다른 실시예에 비해 적게 나타났는 바, 촉매의 활성시간, 공정 안정성 및 정제 탄화수소의 품질이 다른 실시예에 비해 상대적으로 더 우수함을 예상할 수 있다.
- [168] 또한, 상기 촉매 분해 단계를 거침으로써 종래 열분해 공정에 비해 더 많은 에틸렌, 프로필렌, 경질화된 올레핀 생산이 가능함을 확인하였다.
- [169]
- [170] 상술한 바에 있어서, 본 개시의 예시적인 실시예들을 설명하였지만, 본 개시는 이에 한정되지 않으며 해당 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 다음에 기재하는 청구범위의 개념과 범위를 벗어나지 않는 범위 내에서 다양한 변경 및 변형이 가능함을 이해할 수 있을 것이다.
- [171] [부호의 설명]
- [172] 2 폐플라스틱 열분해유 waste plastic pyrolysis oil
- [173] 4 피드 탱크 feed tank
- [174] 6 세척수 water
- [175] 8 해유화제 demulsifier
- [176] 10 탈수기 dehydrator
- [177] 12 응집기 coalescer
- [178] 14 탈수한 제1혼합액 dehydrated first mixed solution
- [179] 16 재생 가스 recycle gas
- [180] 17 수소 기체 H₂
- [181] 18 황 공급원 Sulfur source
- [182] 20 수소화 처리 반응기 hydrotreating reactor
- [183] 21 수소화 처리된 제2혼합액 hydrotreated second mixed solution
- [184] 22-1 to 22-4 세퍼레이터 gas liquid separators
- [185] 24 폐가스 off-gas
- [186] 26 정제유 refined oil
- [187] 28 분별기 fractionator
- [188] 30 촉매 분해 장치 catalytic cracker
- [189] 32 정제 탄화수소 refined hydrocarbons

청구범위

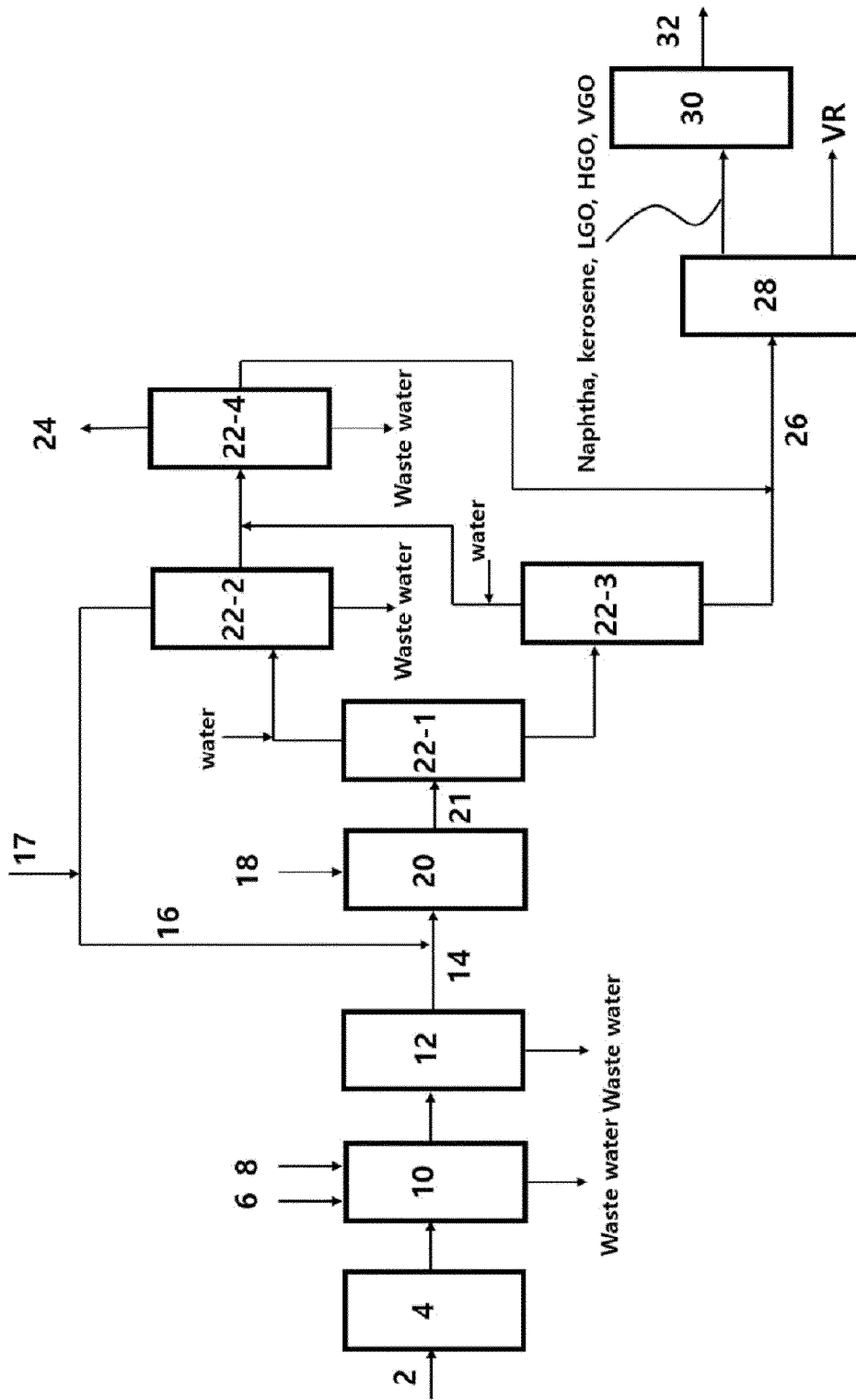
- [청구항 1] S1) 폐플라스틱 열분해유, 세척수 및 해유화제(demulsifier)를 혼합한 제1 혼합액에 전압을 인가하여 탈수하는 단계;
S2) 상기 S1) 단계에서 탈수한 제1혼합액 및 황 공급원(sulfur source)을 혼합한 제2혼합액을 수소화 처리하여 불순물이 제거된 정제유를 생성하는 단계; 및
S3) 상기 불순물이 제거된 정제유를 촉매 분해(catalytic cracking)하는 단계를 포함하는, 폐플라스틱 열분해유로부터 정제 탄화수소의 제조 방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 S1) 단계에서,
상기 폐플라스틱 열분해유는 상기 세척수보다 더 많은 부피로 혼합되는, 폐플라스틱 열분해유로부터 정제 탄화수소의 제조 방법.
- [청구항 3] 제2항에 있어서,
상기 S1) 단계에서,
상기 제1혼합액은 폐플라스틱 열분해유와 세척수가 1:0.001 내지 0.5의 부피비로 혼합되는 것인, 폐플라스틱 열분해유로부터 정제 탄화수소의 제조 방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 S1) 단계에서,
상기 제1혼합액은 폐플라스틱 열분해유와 해유화제가 1:0.000001 내지 0.001의 부피비로 혼합되는 것인, 폐플라스틱 열분해유로부터 정제 탄화수소의 제조 방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 전압은 교류 또는 교류와 직류의 조합으로 인가되는 것인, 폐플라스틱 열분해유로부터 정제 탄화수소의 제조 방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 전압은 수직 전극을 통해 인가되는 것인, 폐플라스틱 열분해유로부터 정제 탄화수소의 제조 방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 S1) 단계에서,
상기 전압 인가 후 제1혼합액으로부터 래그층(rag layer)을 제거하는 단계; 를 더 포함하는, 폐플라스틱 열분해유로부터 정제 탄화수소의 제조 방법.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 S1) 단계는 20 °C 내지 300 °C의 온도 조건에서 수행되는, 폐플라스틱 열분해유로부터 정제 탄화수소의 제조 방법.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,

상기 폐플라스틱 열분해유의 수분 함량과 상기 S1) 단계에서 탈수한 제1 혼합액의 수분 함량의 비율은 1:0.0001 내지 0.9인, 폐플라스틱 열분해유로부터 정제 탄화수소의 제조 방법.

- [청구항 10] 제1항에 있어서,
상기 S1) 단계는 탈수한 제1혼합액을 수분 응집하여 추가 탈수하는 것인, 폐플라스틱 열분해유로부터 정제 탄화수소의 제조 방법.
- [청구항 11] 제1항에 있어서,
상기 제2혼합액은 염소에 대한 질소의 중량비가 1:1 내지 10인 것인, 폐플라스틱 열분해유로부터 정제 탄화수소의 제조 방법.
- [청구항 12] 제1항에 있어서,
상기 황 공급원(sulfur source)은 황 함유 유분을 포함하는 것인, 폐플라스틱 열분해유로부터 정제 탄화수소의 제조 방법.
- [청구항 13] 제12항에 있어서,
상기 황 함유 유분은 상기 S1) 단계에서 탈수한 제1혼합액 100 중량부 기준으로 0.5 중량부 미만으로 포함되는, 폐플라스틱 열분해유로부터 정제 탄화수소의 제조 방법.
- [청구항 14] 제1항에 있어서,
상기 황 공급원(sulfur source)은 디설파이드계 화합물, 설파이드계 화합물, 설포네이트계 화합물 및 설페이트계 화합물에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 황 함유 유기 화합물을 포함하는, 폐플라스틱 열분해유로부터 정제 탄화수소의 제조 방법.
- [청구항 15] 제1항에 있어서,
상기 수소화 처리는 몰리브덴계 수소화 촉매 하에서 수행되는, 폐플라스틱 열분해유로부터 정제 탄화수소의 제조 방법.
- [청구항 16] 제15항에 있어서,
상기 몰리브덴계 수소화 촉매는 몰리브덴계 금속, 또는 니켈, 코발트 및 텅스텐 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함하는 금속과 몰리브덴계 금속이 지지체에 담지된 촉매인, 폐플라스틱 열분해유로부터 정제 탄화수소의 제조 방법.
- [청구항 17] 제15항에 있어서,
상기 몰리브덴계 수소화 촉매는 몰리브덴계 황화물 수소화 촉매를 포함하는, 폐플라스틱 열분해유로부터 정제 탄화수소의 제조 방법.
- [청구항 18] 제1항에 있어서,
상기 수소화 처리는 50 bar 내지 150 bar의 압력 조건에서 수행되는, 폐플라스틱 열분해유로부터 정제 탄화수소의 제조 방법.
- [청구항 19] 제1항에 있어서,
상기 S2) 단계 이후에,

- 상기 불순물이 제거된 정제유가 포함된 스트림을 기액분리한 후 수세하는 단계;
- [청구항 20] 를 더 포함하는, 폐플라스틱 열분해유로부터 정제 탄화수소의 제조 방법. 제1항에 있어서,
상기 S3) 단계는,
상기 S2) 단계에서 불순물이 제거된 정제유를 증류하여 분리한 정제 유분을 촉매 분해하는 것인, 폐플라스틱 열분해유로부터 정제 탄화수소의 제조 방법.
- [청구항 21] 제1항에 있어서,
상기 S3) 단계는,
상기 S2) 단계에서 불순물이 제거된 정제유와 석유계 탄화수소가 혼합된 혼합유를 촉매 분해하는 것인, 폐플라스틱 열분해유로부터 정제 탄화수소의 제조 방법.

[도 1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2024/095677

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C10G 1/00(2006.01)i; C10G 1/10(2006.01)i; C10G 33/02(2006.01)i; C10G 45/06(2006.01)i; C10G 69/04(2006.01)i; C10G 67/02(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C10G 1/00(2006.01); C10G 1/10(2006.01); C10G 33/02(2006.01); C10G 33/04(2006.01); C10G 45/02(2006.01); C10G 45/08(2006.01); C10G 55/04(2006.01); C10G 67/06(2006.01); C10G 9/36(2006.01)		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models: IPC as above Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 폐플라스틱(waste plastic), 열분해유(pyrolysis oil), 정제(refining), 탄화수소(hydrocarbon), 해유화제(demulsifier), 수소화분해(hydrocracking), 황(sulfur)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2023-0010198 A (TOTALENERGIES ONETECH BELGIUM S.A.) 18 January 2023 (2023-01-18) See claim 1, paragraphs [0057]-[0090] and [0177] and figure 1.	1-21
Y	CN 114479913 A (BEIJING KEANBO TECHNOLOGY CO., LTD.) 13 May 2022 (2022-05-13) See claims 1, 3, 4 and 5, and paragraphs [0027], [0031] and [0033].	1-21
A	KR 10-2014-0098953 A (INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION, DANKOOK UNIVERSITY) 11 August 2014 (2014-08-11) See claims 1, 3, 9 and 11.	1-21
A	JP 2023-504127 A (NESTE OYJ) 01 February 2023 (2023-02-01) See claim 1.	1-21
A	KR 10-2023-0021353 A (SK INNOVATION CO., LTD. et al.) 14 February 2023 (2023-02-14) See claims 1-5.	1-21
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 15 July 2024		Date of mailing of the international search report 15 July 2024
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208 Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2024/095677

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2023-0010198	A	18 January 2023	EP	4133028	A1	15 February 2023
				EP	4133029	A1	15 February 2023
				EP	4133030	A1	15 February 2023
				EP	4133036	A1	15 February 2023
				EP	4133037	A1	15 February 2023
				KR	10-2023-0010195	A	18 January 2023
				KR	10-2023-0010196	A	18 January 2023
				KR	10-2023-0010197	A	18 January 2023
				KR	10-2023-0010199	A	18 January 2023
				US	2023-0287282	A1	14 September 2023
				US	2023-0323224	A1	12 October 2023
				US	2023-0416612	A1	28 December 2023
				WO	2021-204817	A1	14 October 2021
				WO	2021-204818	A1	14 October 2021
				WO	2021-204819	A1	14 October 2021
				WO	2021-204820	A1	14 October 2021
				WO	2021-204821	A1	14 October 2021

CN	114479913	A	13 May 2022	None			

KR	10-2014-0098953	A	11 August 2014	None			

JP	2023-504127	A	01 February 2023	AU	2020-392420	A1	03 June 2021
				AU	2020-392420	A1	09 June 2022
				AU	2020-392420	B2	18 May 2023
				BR	112022010238	A2	06 September 2022
				BR	112022010238	B1	04 April 2023
				CA	3162422	A1	03 June 2021
				CA	3162422	C	02 January 2024
				CN	114901783	A	12 August 2022
				EP	4065663	A1	05 October 2022
				FI	129981	B	15 December 2022
				FI	20196035	A1	30 May 2021
				JP	7471415	B2	19 April 2024
				KR	10-2022-0091545	A	30 June 2022
				MX	2022-006218	A	17 June 2022
US	2023-0357643	A1	09 November 2023				
WO	2021-105327	A1	03 June 2021				

KR	10-2023-0021353	A	14 February 2023	CN	115703979	A	17 February 2023
				EP	4130200	A1	08 February 2023
				JP	2023-024393	A	16 February 2023
				US	2023-0049254	A1	16 February 2023

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C10G 1/00(2006.01)i; C10G 1/10(2006.01)i; C10G 33/02(2006.01)i; C10G 45/06(2006.01)i; C10G 69/04(2006.01)i; C10G 67/02(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C10G 1/00(2006.01); C10G 1/10(2006.01); C10G 33/02(2006.01); C10G 33/04(2006.01); C10G 45/02(2006.01); C10G 45/08(2006.01); C10G 55/04(2006.01); C10G 67/06(2006.01); C10G 9/36(2006.01) 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 폐플라스틱(waste plastic), 열분해유(pyrolysis oil), 정제(refining), 탄화수소(hydrocarbon), 해유화제(demulsifier), 수소화분해(hydrocracking), 황(sulfur)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2023-0010198 A (토탈에너지스 원테크 벤지움 에스.에이.) 2023.01.18 청구항 1, 단락 [0057]-[0090], [0177] 도면 1	1-21
Y	CN 114479913 A (BEIJING KEANBO TECHNOLOGY CO.,LTD.) 2022.05.13 청구항 1, 3, 4, 5, 단락 [0027], [0031], [0033]	1-21
A	KR 10-2014-0098953 A (단국대학교 산학협력단) 2014.08.11 청구항 1, 3, 9, 11	1-21
A	JP 2023-504127 A (NESTE OYJ) 2023.02.01 청구항 1	1-21
A	KR 10-2023-0021353 A (에스케이이노베이션 주식회사 등) 2023.02.14 청구항 1-5	1-21
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일	
2024년07월15일 (15.07.2024)	2024년07월15일 (15.07.2024)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소	심사관	
대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)	허주형	
팩스 번호 +82-42-481-8578	전화번호 +82-42-481-5373	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2023-0010198 A	2023/01/18	EP 4133028 A1	2023/02/15
		EP 4133029 A1	2023/02/15
		EP 4133030 A1	2023/02/15
		EP 4133036 A1	2023/02/15
		EP 4133037 A1	2023/02/15
		KR 10-2023-0010195 A	2023/01/18
		KR 10-2023-0010196 A	2023/01/18
		KR 10-2023-0010197 A	2023/01/18
		KR 10-2023-0010199 A	2023/01/18
		US 2023-0287282 A1	2023/09/14
		US 2023-0323224 A1	2023/10/12
		US 2023-0416612 A1	2023/12/28
		WO 2021-204817 A1	2021/10/14
		WO 2021-204818 A1	2021/10/14
		WO 2021-204819 A1	2021/10/14
		WO 2021-204820 A1	2021/10/14
WO 2021-204821 A1	2021/10/14		
-----	-----	-----	-----
CN 114479913 A	2022/05/13	없음	
-----	-----	-----	-----
KR 10-2014-0098953 A	2014/08/11	없음	
-----	-----	-----	-----
JP 2023-504127 A	2023/02/01	AU 2020-392420 A1	2021/06/03
		AU 2020-392420 A1	2022/06/09
		AU 2020-392420 B2	2023/05/18
		BR 112022010238 A2	2022/09/06
		BR 112022010238 B1	2023/04/04
		CA 3162422 A1	2021/06/03
		CA 3162422 C	2024/01/02
		CN 114901783 A	2022/08/12
		EP 4065663 A1	2022/10/05
		FI 129981 B	2022/12/15
		FI 20196035 A1	2021/05/30
		JP 7471415 B2	2024/04/19
		KR 10-2022-0091545 A	2022/06/30
MX 2022-006218 A	2022/06/17		
US 2023-0357643 A1	2023/11/09		
WO 2021-105327 A1	2021/06/03		
-----	-----	-----	-----
KR 10-2023-0021353 A	2023/02/14	CN 115703979 A	2023/02/17
		EP 4130200 A1	2023/02/08
		JP 2023-024393 A	2023/02/16
		US 2023-0049254 A1	2023/02/16
-----	-----	-----	-----