



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년05월09일
(11) 등록번호 10-2804126
(24) 등록일자 2025년04월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10G 67/10 (2006.01) C10G 1/00 (2006.01)
C10G 1/10 (2006.01) C10G 19/02 (2006.01)
C10G 3/00 (2006.01) C10G 31/08 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C10G 67/10 (2013.01)
C10G 1/002 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-7037798
(22) 출원일자(국제) 2020년05월26일
심사청구일자 2022년02월17일
(85) 번역문제출일자 2021년11월19일
(65) 공개번호 10-2022-0013363
(43) 공개일자 2022년02월04일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2020/064512
(87) 국제공개번호 WO 2020/239729
국제공개일자 2020년12월03일
(30) 우선권주장
20195446 2019년05월28일 핀란드(FI)
(56) 선행기술조사문헌
US19975608136 A1
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
네스테 오와이제이
핀란드, 에스푸 에프아이-02150, 케일라란타 21
(72) 발명자
파시칼리오, 빌레
핀란드, 06101 포르보, 사서함 310, 씨/오 네스테
오와이제이/아이피알
토우코니티, 블랑카
핀란드, 06101 포르보, 사서함 310, 씨/오 네스테
오와이제이/아이피알
파사넨, 유카-페카
핀란드, 06101 포르보, 사서함 310, 씨/오 네스테
오와이제이/아이피알
(74) 대리인
박경재

전체 청구항 수 : 총 17 항

심사관 : 손연미

(54) 발명의 명칭 플라스틱 열분해 오일의 알칼리 강화 열수 정화

(57) 요약

알칼리-강화 열수 정제 플라스틱 열분해 오일

본 발명은, 폐열분해 오일(WPO)로부터 연료 성분을 제조하기 위한 방법을 제공하며, 상기 방법은:

- 주요 부분으로서 플라스틱 열분해 오일(PP0) 및/또는 타이어 열분해 오일(TPO)을 포함하고, 염소, 질소, 황 및 선택적으로 규소 또는 브롬의 형태의 불순물을 포함하는 폐열분해 오일을 제공하는 단계;
- 상기 폐열분해 오일을, 물 또는 알칼리성 물로 열수처리함으로써 정제하는 단계;
- 수상으로부터 열수처리된 폐열분해 오일을 분리하는 단계;
- 선택적으로 염소 및 규소의 불순물을 갖는 산소-함유 생물학적 오일의 하나 이상의 공급물(들)과 혼합하여, 열수처리된 폐열분해 오일로부터 수소처리 공급물을 제조하는 단계;
- 수소처리 공급물을 수소와 촉매적으로 수소처리하여, 수소화, 및 선택적으로: 수소탈산소화(HDO), 수소탈황화(HDS), 수소탈질화(HDN), 수소탈염소화(HDC1), 수소탈방향족화(HDAr), 및 수소이성질화(HI) 중 하나 이상을 발생시키는 단계;
- 액상 연료 범위에서 비등하는 탄화수소 분획을 회수하는 단계를 포함한다.

(52) CPC특허분류

C10G 1/10 (2013.01)
C10G 19/02 (2013.01)
C10G 3/40 (2013.01)
C10G 3/50 (2013.01)
C10G 31/08 (2013.01)
C10G 2300/1007 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

US19733773654 A1
JP2003034794 A
W02014001632 A1
W02020016400 A1

명세서

청구범위

청구항 1

폐열분해 오일(waste pyrolysis oil; WPO)로부터 연료 성분을 제조하는 방법으로서,

a) 플라스틱 열분해 오일(PPO) 및/또는 타이어 열분해 오일(TPO)을 75 중량% 이상 또는 주요 부분으로 포함하는 폐열분해 오일을 제공하는 단계로서, 상기 폐열분해 오일은, 탄화수소를 주요 부분으로 포함하며,

- WPO 중 20 mg/kg 내지 2000 mg/kg의 규소를 포함하는 규소 화합물;

- WPO 중 20 mg/kg 내지 3500 mg/kg의 염소를 포함하는 염소 화합물;

- WPO 중 50 mg/kg 내지 10,000 mg/kg의 질소를 포함하는 질소 화합물;

- WPO 중 10 mg/kg 내지 15,000 mg/kg의 황을 포함하는 황 화합물의 형태의 불순물을 포함하는, 상기 폐열분해 오일을 제공하는 단계;

b) 상기 폐열분해 오일을, 물 또는 150 내지 450° C에서 pH 7 이상의 물로 열수 처리(hydrothermal treatment)함으로써 정제하는 단계로서, 오일 대 물의 비율은 9:1 내지 1:9(중량/중량) 또는 4:1 내지 1:1(중량/중량)인, 상기 정제하는 단계;

c) 열수 처리된 상기 폐열분해 오일을 수상(aqueous phase)으로부터 분리하는 단계;

d) 수소처리 공급물 제조하는 단계로서, 상기 수소처리 공급물은:

- 열수 처리된 폐열분해 오일로 구성되거나; 또는

- 50 mg/kg 미만의 염소 및 1 mg/kg 미만의 규소를 갖는 산소-함유 생물학적 오일 및 50 mg/kg 미만의 염소 및 1 mg/kg 미만의 규소를 갖는 탄화수소로 구성된 목록에서 선택된 하나 이상의 공급물(들)과, 열수 처리된 폐열분해 오일의 혼합물로 구성되는, 상기 수소처리 공급물 제조하는 단계;

e) 200 내지 450°C의 온도 및 1 MPa 내지 25 MPa의 압력에서, 상기 수소처리 공급물을 수소와 촉매적으로 수소처리하여, 수소화(hydrogenation)를 발생시키는 단계; 및

f) 수소처리된 생성물로부터, 액체 연료 범위에서 비등하는 적어도 하나의 탄화수소 분획을 회수하는 단계를 포함하고,

단계 b)에서 상기 열수 처리는, 상기 WPO의 규소 화합물의 적어도 50%의 감소를 발생시키도록 수행되는, 연료 성분을 제조하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 WPO는: 상기 WPO 중 10 mg/kg 내지 2000 mg/kg의 브롬을 포함하는 브롬 화합물 형태의 불순물을 더 포함하는, 연료 성분을 제조하는 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

단계 b)에서 상기 열수 처리는, 상기 WPO의 염소 화합물의 적어도 50%의 감소를 발생시키도록 수행되며, 선택적으로 열수처리된 상기 WPO의 규소가 20 mg/kg 미만이거나 및/또는 열수처리된 상기 WPO의 산소가 20 mg/kg 미만인, 연료 성분을 제조하는 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

단계 b)에서 pH 7 이상의 물은: 알칼리 금속, Li, Na, K, Rb, Cs, 알칼리 토금속, Mg, Ca, Sr, 및 Ba로 구성된

목록에서 선택되는 하나 이상의 양이온을 함유하는, 연료 성분을 제조하는 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 수소처리 공급물은, 열수처리된 폐열분해 오일 및 하나 이상의 공급물(들)의 혼합물로 구성되고, 상기 하나 이상의 공급물(들)은: 50 mg/kg 미만의 염소 및 1 mg/kg 미만의 규소를 갖는 산소-함유 생물학적 오일 및 50 mg/kg 미만의 염소 및 1 mg/kg 미만의 규소를 갖는 탄화수소로 구성된 목록에서 선택되는, 연료 성분을 제조하는 방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 수소처리 공급물은, 열수처리된 폐열분해 오일과, 50 mg/kg 미만의 염소 및 1 mg/kg 미만의 규소를 갖는 산소-함유 생물학적 오일과, 50 mg/kg 미만의 염소 및 1 mg/kg 미만의 규소를 갖는 탄화수소의 혼합물로 구성되는, 연료 성분을 제조하는 방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 수소처리 공급물은:

- 1 내지 100 중량%의 열수처리된 폐열분해 오일;
- 50 mg/kg 미만의 염소 및 1 mg/kg 미만의 규소를 갖는 0 내지 40 중량%의 산소-함유 생물학적 오일; 및
- 50 mg/kg 미만의 염소 및 1 mg/kg 미만의 규소를 갖는 0 내지 99 중량%의 탄화수소의 혼합물로 구성되는, 연료 성분을 제조하는 방법.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 수소처리 공급물은:

- 1 내지 10 중량%의 열수처리된 폐열분해 오일;
- 50 mg/kg 미만의 염소 및 1 mg/kg 미만의 규소를 갖는 1 내지 40 중량%의 산소-함유 생물학적 오일; 및
- 50 mg/kg 미만의 염소 및 1 mg/kg 미만의 규소를 갖는 50 내지 98 중량%의 탄화수소의 혼합물로 구성되는, 연료 성분을 제조하는 방법.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서,

단계 d)에서 50 mg/kg 미만의 염소 및 1 mg/kg 미만의 규소를 갖는 적어도 80 중량%의 탄화수소가, 단계 f)에서 수득된 재활용 생성물인, 연료 성분을 제조하는 방법.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서,

단계 d)에서 50 mg/kg 미만의 염소 및 1 mg/kg 미만의 규소를 갖는 탄화수소는 또한, 1 중량% 미만의 올레핀을 갖는, 연료 성분을 제조하는 방법.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서,

단계 e)에서 상기 수소처리는 또한, 수소탈산소화(HDO), 수소탈황화(HDS), 수소탈질화(HDN), 수소탈염소화

(HDC1), 수소탈방향족화(HDAr), 및 수소이성질화(HI) 중 하나 이상을 발생시키는, 연료 성분을 제조하는 방법.

청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서,

단계 f)에서 액체 연료 범위에서 비등하는 적어도 하나의 탄화수소 분획이 디젤 및/또는 가솔린 및/또는 나프타인, 연료 성분을 제조하는 방법.

청구항 13

제1항 또는 제2항에 있어서,

단계 e)에서 수소처리가 고정층 반응기(fixed bed reactor)에서 수행되는, 연료 성분을 제조하는 방법.

청구항 14

제1항 또는 제2항에 있어서,

수소처리 반응 조건은: 270 내지 390℃ 범위의 온도, 2 MPa 내지 8 MPa 범위의 압력, 0.1 내지 10 h⁻¹의 WHSV 및 50 내지 2000 nl H₂/l 공급물의 H₂ 유량을 포함하는, 연료 성분을 제조하는 방법.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 반응 조건은, 알루미나 지지체 상의 NiMo 또는 수소탈산소화 촉매(hydrodeoxygenation catalyst)의 존재를 포함하는, 연료 성분을 제조하는 방법.

청구항 16

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 수소처리 반응 조건은, 이성질체화에 적합한 조건을 포함하고, 상기 반응 조건은: 선택적으로 알루미나 및/또는 실리카 지지체 상에 있는 분자체 및 VIII족 금속을 포함하는 촉매 또는 이성질체화 촉매의 존재 하에, 250 내지 450℃ 범위의 온도, 1 MPa 내지 6 MPa 범위의 압력, 0.1 내지 10 h⁻¹의 WHSV 및 50 내지 2000 nl H₂/l 공급물의 H₂ 유량을 포함하는, 연료 성분을 제조하는 방법.

청구항 17

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 폐열분해 오일은, 플라스틱 열분해 오일(PPO) 및/또는 타이어 열분해 오일(TPO)을 75 중량% 이상 포함하는, 연료 성분을 제조하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 폐열분해 오일(waste pyrolysis oil; WPO)로부터 연료 성분을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 보다 지속가능한 정제 공급원료를 찾는 수요가 증가하고 있다. 따라서, 기존 정제 시설에서 재생가능하거나 또는 재활용-유형의 원료를, 기존 화석 공급물과 함께 공동-처리하거나, 이러한 새로운 원료만을 처리하기 위해 기존 시설을 개조(retro-fitting)하는 것이 점점 더 주목을 받고 있다.

[0003] 재활용-유형의 원료 또는 저탄소 공급원료는, 폐플라스틱 또는 수명이 다한 타이어와 같은 화석 기반 폐기물을 처리하여 생성되는 공급물이다. 정제소의 입장에서 이들 원료의 매력적인 특징은, 소량의 산소만을 함유하고 탄화수소로 구성되어 있다는 점에서, 전통적인 정제소 공급물을 대부분 대표한다는 점이다.

- [0004] 폐열분해 오일(WPO)은, 수소처리 공정에서 정유 스트림으로서 일반적인 공급원료가 아니다. 이는 식물 기원의 오일 및 지방산 성분에 기초한 공급원료와 조성이 실질적으로 다르며, 일반적으로 종래 기술의 수소처리 반응기는 폐열분해 오일의 특성을 갖는 공급원료를 처리할 수 있는 능력이 없다. 플라스틱 열분해 오일과 같은 폐열분해 오일은 주로 본래의 원료에 의존하는 상이한 원소 불순물을 함유하지만, 사용되는 열분해 기술에도 의존한다. 폐열분해 오일의 가장 관련성이 높은 3가지의 불순물은, 질소, 황, 염소이며, 열분해 오일의 활용에 해로운 영향을 미친다. 이러한 불순물은 주로 유기 형태로 존재하며, 이는 다양한 크기와 복잡성을 갖는 탄화수소 사슬과 구조적으로 연관되어 있음을 의미한다. 염소화 탄화수소와 같은 유기 불순물의 효율적인 제거는, 물 세정 또는 흡착과 같은 간단한 수단으로는 불가능하다. 이러한 화합물을 제거하려면 열분해 오일에서 쉽게 분리되는 형태로 염소를 유리(liberate)시키는 반응성 접근방식을 사용해야 한다. 그러한 형태 중 하나는, 염소화 탄화수소가 촉매적으로 수소처리될 때 생성되는 염화수소(HCl)이다. 이러한 종류의 촉매 처리는, 촉매 비활성화를 피하기 위해 낮은 원소 불순물을 필요로 하며, 이는 가령, 플라스틱 열분해 오일과 같은 복잡한(complex) 재료를 처리하는데 문제가 될 수 있다.
- [0005] 특히, 질소, 황 및 염소를 포함하는 탄화수소 사슬의 수소처리는: HCl, NH₃ 및 H₂S를 생성시킨다. 수소처리된 생성물의 냉각 후, 생성된 HCl은 물과 접촉하면 수소처리 반응을 위한 유입(inlet) 파이프를 부식시킬 수 있다. HCl은 또한, NH₃과 반응하고, NH₄Cl을 생성할 수 있으며, 이는 촉매층(catalyst bed)을 막을 수 있다. NH₄Cl은 또한, 열교환기를 오염시킬 수 있다.
- [0006] 따라서, 정제를 위해 WPO를 공급원료로 제조하기 위해서 상이한 기술이 필요하며, 공급원료에 수소처리를 가하기 이전에 염소화 탄화수소와 같은 오염물을 제거할 수 있는 효율적이고 강력한 정제 방법들을 개발하기 위한 절박한 수요가 존재한다.
- [0007] 선행 기술은, 일반적으로 정제소 환경에서 플라스틱 열분해 오일을 처리하기 위한 4가지 상이한 개념을 교시하며, 이들 각각은 유해한 원소 불순물, 특히 할로젠, 가령 염소 및 브롬뿐만 아니라 때로는 질소 및 황을 수소처리 이전에 제거하는 문제를 해결하는 것을 목적으로 한다:
- [0008] ✓ 고체 플라스틱 원료의 선별을 통한 유해 불순물을 제거하는 것;
- [0009] ✓ 소위 전분해(pre-cracking)를 사용하여 가장 자주 열분해 동안에 유해한 불순물을 제거하는 것;
- [0010] ✓ 전용 수소처리 유닛에서 유해 불순물을 제거하는 것;
- [0011] ✓ 종래의 정제소 수소처리 이전에 액상 열분해 오일을 위한 전처리 단계를 사용하여 유해 불순물을 제거하는 것.
- [0012] 본 발명은 이들 개념의 마지막에 언급된 원리에 기초하지만, 본 발명에 따른 해결수단은 선행 기술에서의 개념의 교시내용과는 상이하다. 특히, 플라스틱 열분해 오일에서 불순물을 제거하는 것을 개시하는 문헌은 드물고, 수소처리를 위한 정제 유닛 이전에 플라스틱 열분해 오일 전처리에 대해 논의하지 않는다.
- [0013] WO 2017088015 A1은 액체-액체 추출, 플라스틱 열분해 오일에 사용되는 정제 방법을 개시한다.
- [0014] US 2016/0264874 A1은 플라스틱 열분해 오일의 촉매적 수소처리를 개시한다.
- [0015] US 7,955,498 B2는 할로젠 함유 산성 이온 액체 촉매(halogen containing acidic ionic liquid catalyst)를 사용하는 탄화수소 전환 공정에 의해 제조된 유기 할로겐화물 함량을 갖는 탄화수소 생성물에서 할로겐화물 농도를 감소시키는 방법을 개시한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0016] 본 발명의 목적은, 종래의 정제소 수소처리 이전에 폐열분해 오일에서, 불순물, 특히 염소 및 질소를 제거하는 방법을 제공하는 것이다.
- [0017] 다른 목적은, 불균일 촉매 및 외부 수소를 사용하지 않고, 정제소 수소처리 이전에 불순물을 제거하는 보다 덜 복잡한 전처리 단계를 제공하는 것이다.
- [0018] 또 다른 목적은, 연료 성분을 제조하기 위한 기존의 수소처리 유닛에 사용될 수 있는 폐열분해 오일을 제공하는

것이다.

[0019] 이러한 목적들은, 본 발명의 방법으로 충족된다.

과제의 해결 수단

[0020] 따라서, 본 발명은 폐열분해 오일(WPO)로부터 연료 성분을 제조하기 위한 방법을 제공하며, 상기 방법은:

[0021] a) 주요 부분으로서, 가령 75 중량% 이상의 플라스틱 열분해 오일(PPO) 및/또는 타이어 열분해 오일(tyre pyrolysis oil; TPO)을 포함하고, 상기 주요 부분으로서 탄화수소를 포함하며,

[0022] - 상기 WPO 중 적어도 20 mg/kg, 선택적으로 최대 3500 mg/kg의 염소를 포함하는 염소 화합물과,

[0023] - 상기 WPO 중 적어도 50 mg/kg, 선택적으로 최대 10,000 mg/kg의 질소를 포함하는 질소 화합물과,

[0024] - 상기 WPO 중 적어도 10 mg/kg, 선택적으로 최대 15,000 mg/kg의 황을 포함하는 황 화합물의 형태의 불순물을 포함하는, 폐열분해 오일을 제공하는 단계;

[0025] b) 상기 폐열분해 오일을, 물 또는 150 내지 450° C에서 pH 7 이상의 물로 열수처리(hydrothermal treatment) 함으로써 정제하는 단계로서, 오일 대 물의 비율은 9:1 내지 1:9(중량/중량), 예를 들어 4:1 내지 1:1인, 상기 정제하는 단계;

[0026] c) 수상(aqueous phase)으로부터 열수처리된 폐열분해 오일을 분리하는 단계;

[0027] d) 수소처리된 공급물을 제조하는 단계로서,

[0028] - 상기 수소처리된 공급물은: 본질적으로 열수처리된 폐열분해 오일로 구성되거나; 또는

[0029] - 본질적으로 열수처리된 폐열분해 오일과, 50 mg/kg 미만의 염소 및 1 mg/kg 미만의 규소를 갖는 탄화수소 및 1 mg/kg 미만의 규소 및 50 mg/kg 미만의 염소를 갖는 산소-함유 생물학적 오일로 구성된 리스트에서 선택되는 하나 이상의 공급물(들)의 혼합물로 구성되는 것인, 상기 수소처리된 공급물을 제조하는 단계;

[0030] e) 수소처리된 공급물을 수소와 촉매적으로 수소처리하여, 수소화, 및 선택적으로: 수소탈산소화(HDO), 수소탈 황화(HDS), 수소탈질화(HDN), 수소탈염소화(HDC1), 수소탈방향족화(HDAr), 및 수소이성질화(HI) 중 하나 이상을, 200 내지 450 °C의 온도 및 1MPa 내지 25MPa의 압력에서 발생시키는 단계;

[0031] f) 수소처리된 생성물로부터, 액상 연료 범위에서 비등하는 적어도 하나의 탄화수소 분획을 회수하는 단계를 포함한다.

발명의 효과

[0032] 따라서, 본 발명은 기존의 수소처리 장비에서 수소처리 단계 및 수소처리 이전의 가수분해 단계를 결합한다. 본 발명에 따르면, 폐열분해 오일은, 물 또는 pH 7 이상의 수용액의 존재 하에 150 내지 450 °C의 온도로 가열하여 진처리된다. 본 발명에 의해, 불균일 촉매 및 외부 수소를 사용하지 않고 폐열분해 오일들에서 유기 염소 및 기타 원소 불순물을 적어도 부분적으로 제거하는 것이 가능하다. 이 정제된 폐열분해 오일은 아직 준비된 연료 성분이 아니지만, 다른 수단을 사용하여 제거해야 하는 불순물이 덜 남아 있다. 따라서, 이 정제 방법은, 예를 들어 플라스틱 열분해 오일(PPO) 및 타이어 열분해 오일(TPO)과 같은 폐열분해 오일의 사용성, 예컨대 기존의 정제 수소처리 유닛을 본질적으로 개선시킨다. 이론적으로, 수소처리 이전에 본 발명에 따른 방법을 사용하여 정제된 폐열분해 오일은, 공급원료를 수소처리 반응기에 공급하기 이전에, 정제가 수행되지 않은 경우 가능한 것보다 더 높은 블렌드를 사용하는 정제 수소처리 유닛에 공급될 수 있다.

[0033] 반응은 혼합을 포함하는 가압 시스템에서 수행될 수 있다. 특정 반응 시간 후, 혼합물을 냉각할 수 있고, 오일 및 수성 상을, 예를 들어 원심분리에 의해 분리할 수 있다. 염소는 HCl의 형태로 방출된 것으로 추정되며, 이는 후속적으로 NaOH(수용액에 존재하는 경우)와 같은 염기성 성분에 의해 중화된다. 결과적으로, 수용액의 pH는 반응 동안 감소한다. 본래의 플라스틱 열분해 오일과 비교하여, 이러한 방식으로 처리된 열분해는, 염소, 질소 및 황의 함량이 낮고, 일부 실시예에서는 브롬 및 규소의 함량도 낮을 수 있다. 일부 실시예에서, 고체 침전물이 또한, 형성된다. 따라서, 열분해 오일에서 제거된 불순물이 수상 및 침전물 모두로 옮겨지는 것이 가능하다.

[0034] 선행 기술의 수소처리 접근법과 비교할 때, 본 발명의 방법은, 수소 또는 촉매를 필요로 하지 않기 때문에 훨씬 덜 복잡하고, 염소, 질소 및 황을 제거하는 것 외에도 일부 실시예에서 브롬 및 규소를 또한, 제거할 수 있다.

[0035] 따라서, 본 발명의 방법의 하나의 바람직한 실시예에서, WPO는, WPO 중 적어도 10 mg/kg 브롬을 포함하는 브롬 화합물 형태의 불순물 및/또는 WPO 중 적어도 20 mg/kg 규소를 포함하는 규소 화합물의 형태의 불순물을 더 포함할 수 있다. 특히, 규소가 또한, 본 발명의 방법에 의해 제거될 수 있으며, 이는 폐열분해 오일의 활용 분야를 넓힐 수 있다는 점이 놀라운 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 일부 정의

[0037] 수소처리 공급물

[0038] 본 발명의 문맥에서, 수소처리 공급물은, 청구범위에 정의된 바와 같은 플라스틱 열분해 오일(PPO) 및/또는 타이어 열분해 오일로부터 유래된 열수처리된 폐열분해 오일과 혼합된 산소-함유 생물학적 오일을 포함할 수 있다. 산소-함유 생물학적 오일은, 전형적으로 유리 지방산 및 유리 지방산 유도체, 가령 에스테르, 예컨대 글리세리드, 아마이드, 알코올, 무수물, 금속염, 또는 이들의 혼합물이며, 상기 지방산은 4개 이상의 탄소 원자, 가령 4 내지 24개의 탄소 원자를 갖고, 지방산은 포화 또는 불포화될 수 있다.

[0039] 수소처리

[0040] 본 발명의 문맥에서, 수소처리(hydroprocessing)는 공급물 내의 탄화수소의 수소화 및 선택적으로 청구범위에 정의된 공정들 중 하나 이상을 야기하는 촉매적 처리이며, 이는 수소를 첨가하거나 및/또는 공급물 내 탄화수소로부터 산소, 황, 질소, 염소 및/또는 방향족을 제거하거나 및/또는 이들의 수소이성질체화를 발생시킨다.

[0041] 본 발명의 실시예를 설명함에 있어서, 명료함을 위해 특정 용어가 사용될 것이다. 그러나, 본 발명은 이렇게 선택된 특정 용어로 제한되게끔 의도되지 않으며, 각각의 특정 용어는, 유사한 목적을 달성하기 위해 유사한 방식으로 작동하는 모든 기술적 등가물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0042] 본 발명의 실시예를 설명함에 있어서, 가능한 모든 실시예의 조합 및 순열을 명시적으로 설명하지 않았다. 그럼에도 불구하고, 특정 방식(measure)이 상이한 종속항에 기재되거나, 상이한 실시예에서 설명된다는 단순한 사실 이, 이러한 방식의 조합이 유리하게 사용될 수 없다는 것을 나타내지는 않는다. 본 발명은, 설명된 실시예의 모든 가능한 조합 및 순열을 고려한다.

[0043] 본 명세서에서 "포함하는(comprising)", "포함하는(comprise)" 및 "포함한다(comprises)"는 용어는, 모든 경우에 각각 "구성되는(consisting of)", "구성되는(consist of)" 및 "구성된다(consists)"라는 용어와 선택적으로 대체될 수 있도록 발명자들에 의해 의도된다.

[0044] 본 발명의 방법에 따르면, WPO는 주요 부분으로서 PPO 및/또는 TPO를 포함하고, 이들은 주요 부분으로서 탄화수소를 포함한다. 주요 부분은 예컨대, WPO에서 적어도 75 중량%의 PPO 및/또는 TPO, 가령 적어도 80 중량%, 가령 적어도 85 중량%, 적어도 90 중량%, 적어도 95 중량%, 또는 적어도 98 중량%를 구성한다. 탄화수소는 예컨대, WPO의 적어도 75 중량%, 가령 WPO의 적어도 80 중량%, 예컨대 적어도 85 중량%, 적어도 90 중량%, 적어도 95 중량%, 또는 적어도 98 중량%를 구성한다.

[0045] 염소 화합물의 형태의 WPO 내 불순물은, WPO 중 적어도 20 mg/kg의 염소, 가령 적어도 50 mg/kg, 예컨대, 적어도 100 mg/kg, 적어도 200 mg/kg, 적어도 300 mg/kg, 적어도 400 mg/kg, 적어도 500 mg/kg, 적어도 1000 mg/kg, 적어도 1500 mg/kg, 적어도 2000 mg/kg, 적어도 2500 mg/kg, 적어도 3000 mg/kg, 및 최대 3500 mg/kg을 구성한다.

[0046] 질소 화합물 형태의 WPO 내 불순물은, WPO 중 적어도 50mg/kg의 질소, 예컨대 적어도 100 mg/kg, 적어도 200 mg/kg, 적어도 300 mg/kg, 적어도 400 mg/kg, 적어도 500 mg/kg, 적어도 1000 mg/kg, 적어도 2000 mg/kg, 적어도 3000 mg/kg, 적어도 5000 mg/kg, 적어도 7000 mg/kg, 및 최대 10,000 mg/kg을 구성한다.

[0047] 황 화합물 형태의 WPO 내의 불순물은, WPO 중 적어도 10 mg/kg 이상의 황, 가령 적어도 20 mg/kg, 예컨대 적어도 50 mg/kg, 적어도 100 mg/kg, 적어도 200 mg/kg, 적어도 300 mg/kg, 적어도 400 mg/kg, 적어도 500 mg/kg, 적어도 1000 mg/kg, 적어도 2000 mg/kg, 적어도 3000 mg/kg, 적어도 5000 mg/kg, 적어도 7000 mg/kg, 적어도 10,000 mg/kg, 및 최대 15,000 mg/kg을 구성한다.

[0048] 열수 처리 동안에 물의 pH는, NaOH, KOH, LiOH, Ca(OH)₂, Mg(OH)₂, Ba(OH)₂, 바람직하게는 NaOH와 같은 편리한 염기를 추가하여 7 이상으로 조정될 수 있다.

- [0049] 열수 처리 동안에, 온도는 150 내지 450℃, 가령 175 내지 425℃, 예를 들어 200 내지 400℃, 225 내지 375℃, 250 내지 350℃, 275 내지 325℃, 또는 250 내지 300℃이다.
- [0050] 열수 처리 동안에, 오일 대 물의 비율(중량/중량)은 9:1 내지 1:9, 가령 4:1 내지 1:1, 예를 들어 2:1이다.
- [0051] 본 발명의 방법의 제1 실시예에서, WPO는 규소 화합물 형태의 불순물을 더 포함할 수 있고, 상기 불순물은 WPO 중 적어도 20 mg/kg의 규소, 가령 적어도 30 mg/kg, 적어도 40 mg/kg, 적어도 50 mg/kg, 적어도 60 mg/kg, 적어도 70 mg/kg, 적어도 80 mg/kg, 적어도 90 mg/kg, 적어도 100 mg/kg, 적어도 150 mg/kg, 적어도 200 mg/kg, 적어도 300 mg/kg, 적어도 400 mg/kg, 적어도 500 mg/kg, 적어도 600 mg/kg, 적어도 700 mg/kg, 적어도 800 mg/kg, 적어도 900 mg/kg, 적어도 100 mg/kg, 적어도 1500 mg/kg, 및 최대 2000 mg/kg을 포함하거나; 및/또는 WPO 중 적어도 10 mg/kg의 브롬, 가령 적어도 20 mg/kg, 적어도 30 mg/kg, 적어도 40 mg/kg, 적어도 50 mg/kg, 적어도 60 mg/kg, 적어도 70 mg/kg, 적어도 80 mg/kg, 적어도 90 mg/kg, 적어도 100 mg/kg, 적어도 150 mg/kg, 적어도 200 mg/kg, 적어도 300 mg/kg, 적어도 400 mg/kg, 적어도 500 mg/kg, 적어도 600 mg/kg, 적어도 700 mg/kg, 적어도 800 mg/kg, 적어도 900 mg/kg, 적어도 1000 mg/kg, 적어도 1500 mg/kg, 및 최대 2000 mg/kg을 포함한다.
- [0052] 본 발명의 임의의 실시예에서, WPO는, 20 mg/kg 이상 및 최대 2000 mg/kg의 규소를 포함하는 규소 화합물 형태의 불순물을 추가로 포함할 수 있고, 단계 b)에서의 열수 처리는, 폐열분해 오일의 규소 화합물의 적어도 50% 감소 및/또는 염소 화합물의 적어도 50% 감소를 야기하도록 수행될 수 있고, 그럼으로써 열수 처리된 폐열분해 오일 내의 규소가 20 mg/kg 미만이거나 및/또는 열수 처리된 폐열분해 오일의 산소가 20 mg/kg 이상이 되게끔 한다.
- [0053] 본 발명의 임의의 실시예에서, pH가 7 초과인 단계 b)에서 사용된 물은: 알칼리 금속, 가령 Li, Na, K, Rb, Cs 및 알칼리 토금속, 가령 Mg, Ca, Sr 및 Ba의 리스트에서 선택된 양이온을 함유할 수 있다.
- [0054] 본 발명의 임의의 실시예에서, 수소처리 공급물은, 열수 처리된 폐열분해 오일과, 50 mg/kg 미만의 염소 및 1 mg/kg 미만의 규소와, 5 mg/kg 미만의 염소 및 1 mg/kg 미만의 규소를 갖는 탄화수소로 구성된 리스트 중 하나 이상의 혼합물로 본질적으로 구성될 수 있다.
- [0055] 본 발명의 임의의 실시예에서, 수소처리 공급물은, 열수 처리된 폐열분해 오일, 50 mg/kg 미만의 염소 및 1 mg/kg 미만의 규소를 갖는 산소-함유 생물학적 오일, 및 5 mg/kg 미만의 염소 및 1 mg/kg 미만의 규소를 포함하는 탄화수소의 혼합물로 본질적으로 구성될 수 있다.
- [0056] 본 발명의 임의의 실시예에서, 수소처리 공급물은 본질적으로:
- [0057] - 열수처리된 폐열분해 오일 중 1 내지 100 중량%, 가령 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 또는 95 중량%;
- [0058] - 50 mg/kg 미만의 염소 및 1mg/kg 미만의 규소를 갖는 산소-함유 생물학적 오일 중 0 내지 40 중량%, 가령 1 내지 30 중량%, 예컨대 5 내지 25 중량% 또는 10 내지 20 중량%; 및
- [0059] - 5 mg/kg 미만의 염소 및 1 mg/kg 규소를 갖는, 0 내지 99 중량%의 탄화수소, 가령 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 또는 95 중량%의 혼합물로 구성될 수 있다.
- [0060] 본 발명의 임의의 실시예에서, 수소처리 공급물은 본질적으로:
- [0061] - 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 또는 10 중량%와 같은, 1 내지 10 중량%의 열수 처리된 폐열분해 오일;
- [0062] - 50 mg/kg 미만의 염소 및 1 mg/kg 미만의 규소를 갖는 1 내지 40 중량 %, 예를 들어 5 내지 30 중량%, 10 내지 25 중량%, 또는 15 내지 20 중량%의 산소-함유 생물학적 오일; 및
- [0063] - 5 mg/kg 미만의 염소 및 1 mg/kg 미만의 규소를 갖는, 50 내지 98 중량%, 예를 들어 55 내지 95 중량%, 예를 들어 60 내지 90 중량% 또는 70 내지 80중량%의 탄화수소의 혼합물로 구성될 수 있다.
- [0064] 본 발명의 임의의 실시예에서, 단계 d)에서 5 mg/kg 미만의 염소 및 1 mg/kg 미만의 규소를 갖는, 적어도 80 중량%, 적어도 85 중량%, 예컨대 적어도 90 중량%, 또는 적어도 95 중량%의 탄화수소는, 단계 f)에서 획득된 재활용된 생성물일 수 있다.
- [0065] 본 발명의 임의의 실시예에서, 단계 d)에서의 5 mg/kg 미만의 염소 및 1 mg/kg 미만의 규소를 갖는 탄화수소는 또한, 1 중량% 미만의 올레핀을 더 가질 수 있다.

[0066] 본 발명의 임의의 실시예에서, 단계 f)에서의 액체 연료 범위에서 비등하는 적어도 하나의 탄화수소 분획은, 디젤 및/또는 가솔린 및/또는 나프타일 수 있다.

[0067] 본 발명의 임의의 실시예에서, 단계 e)에서의 수소화처리는 고정층 반응기에서 수행될 수 있다.

[0068] 본 발명의 임의의 실시예에서, 수소처리 반응 조건은: 알루미나 지지체 상의 NiMo와 같은 수소화산소화 촉매의 존재 하에, 혼합물의 탄화수소 및 생물학적 오일의 특성에 따라, 가령 280℃, 290℃, 300℃, 310℃, 320℃, 330℃, 340℃, 350℃, 360℃, 370℃, 또는 380℃와 같은 270 내지 390℃ 범위의 온도, 2 내지 8 MPa 범위의 압력, 및 0.1 내지 10 h⁻¹, 바람직하게는 0.5 내지 5 h⁻¹ 범위의 WHSV, 및 50 내지 2000 nl H₂/1공급물, 바람직하게는 100 내지 900 nl H₂/1공급물의 H₂ 유량을 포함할 수 있다.

[0069] 본 발명의 임의의 실시예에서, 수소처리 반응 조건은 이성질체화에 적합한 조건을 포함할 수 있고, 상기 반응 조건은: 선택적으로 알루미나 및/또는 실리카 지지체 상의 분자체 및 VIII 족 금속을 포함하는 촉매와 같은 이성질체화 촉매의 존재 하에, 가령 300℃ 내지 400℃와 같은 250 내지 450℃ 범위의 온도, 1 내지 6 MPa, 가령 2 내지 5 MPa 범위의 압력, 및 0.1 내지 10 h⁻¹, 바람직하게는 0.5 내지 5 h⁻¹, 더 바람직하게는 0.5 내지 3 h⁻¹ 범위의 WHSV, 및 50 내지 2000 nl H₂/1공급물, 바람직하게는 100 내지 900 nl H₂/1공급물, 더 바람직하게는 100 내지 800 nl H₂/1공급물의 H₂ 유량을 포함할 수 있다.

[0070] 실시예들

[0071] 실시예 1

[0072] 페플라스틱 열분해 오일 나프타 분획의 고온 NaOH 처리

[0073] 하기의 실험은 1-리터 배치 오토클레이브(1-litre batch autoclave) 반응기에서 수행되었다. 2 중량%의 수성 NaOH(227g)과, 페플라스틱 열분해 오일(340g)에서 유래된, 증류된 나프타 분획(5 내지 95 중량%의 증류 범위 85 내지 174℃)을 반응기 용기 내에 함께 칭량(weighed)하였다. 밀봉 및 압력 시험 후, 500 rpm으로 교반한 반응기를, 원하는 반응 온도인 240℃로 가열한 후 이를 30분간 유지하였다. 이후, 반응기를, 생성물을 회수하기 이전에 실온으로 냉각시켰다. 내용물을 반응기 용기에서 원심분리 튜브로 따라내고(decanted), 액체를 20℃ 및 4300 rpm에서 30분 동안 원심분리하였다. 원심분리 이후, 정제된 열분해 오일을 별도의 층으로 회수하여, Cl, Br, S 및 N 함량을 분석하였다. Cl, Br 및 S 함량은 X선 형광 분광법(x-ray fluorescence spectroscopy)을 사용하여 결정되었고, N 함량은 표준 ASTM D 5762에 따라 결정되었다. 표 1에 제시된 결과는, CL 및 Br 모두의 함량이 90% 이상 감소되었음을 나타낸다.

표 1

[0074] 240℃에서 2 중량%의 수산화 나트륨 수용액을 이용한 30분 간의 처리 전후의 페플라스틱 열분해 오일 나프타 분획의 불순물 함량

	본래의 페플라스틱 열분해 오일 나프타 분획	정제된 페플라스틱 열분해 오일 나프타 분획	감소율(%)
N(mg/kg)	500	25	95
Cl(mg/kg)	590	36	94
Br(mg/kg)	213	7	97
S(mg/kg)	89	80	10

[0075] 실시예 2

[0076] 페플라스틱 열분해 오일 나프타 분획의 고온 NaOH 처리

[0077] 하기의 실험은, 1리터 배치 오토클레이브 반응기에서 수행되었다. 페플라스틱 열분해 오일(340g)(Ecomation에서 상업적으로 구매됨)에서 유래된, 증류된 나프타 분획(5 내지 95 중량%의 증류 범위 85 내지 174℃)과, 2 중량%의 수성 NaOH(227g)를 반응기 용기에서 함께 칭량하였다. 밀봉 및 압력 시험 이후, 500 rpm으로 교반한 반응기를, 원하는 반응 온도인 240℃로 가열한 후 이를 30분간 유지하였다. 이후, 반응기를 생성물을 회수하기 전에 실온으로 냉각시켰다. 내용물을 반응기 용기에서 원심분리 튜브로 따라내고(decant), 액체를 20℃ 및 4300 rpm에서 30분 동안 원심분리하였다. 원심분리 후 정제된 열분해 오일을 별도의 층으로 회수하여 Cl, Br, S, N 및

Si 함량을 분석하였다. Cl, Br 및 S 함량은 X-선 형광 분광법을 사용하여 결정되었고, N 함량은 표준 ASTM D 5762에 따라 결정되었다. 규소 함량은 유도 결합 플라즈마 질량 분석기를 사용하여 분석되었다. 표 2에 제시된 결과는, Cl, Br 및 Si의 함량이 90% 이상 감소되었음을 분명히 보여준다.

표 2

[0078] 240℃에서 2 중량%의 수산화 나트륨 수용액을 이용한 30분 간의 처리 전후의 폐플라스틱 열분해 오일 나프타 분획의 불순물 함량

	본래의 폐플라스틱 열분해 오일 나프타 분획	정제된 폐플라스틱 열분해 오일 나프타 분획	감소율(%)
N(mg/kg)	500	65	87
Cl(mg/kg)	590	28	95
Br(mg/kg)	213	7	97
S(mg/kg)	89	87	2
Si(mg/kg)	230	2	99

[0079] 실시예 3

[0080] 폐플라스틱 열분해유 중간 증류물 분획의 용매 추출

[0081] 본 실시예에서, N-메틸-2-피롤리돈(NMP)을 이용한 용매 추출을 사용하여, 폐플라스틱 열분해 오일 중간 증류물 분획(5 내지 95 중량%의 증류 범위 172 내지 342 ℃)에서 불순물이 제거되었다. 폐플라스틱 열분해 오일(100g)을 우선, 주변 온도에서 유리 분리 깔때기에서 2 중량%의 물(196g NMP, 4g의 물)을 함유하는 NMP와 혼합하였다. 혼합 후, 라피네이트(raffinate)와 추출물을 분리하였다. 이 경우 정제된 폐플라스틱 열분해유를 나타내는 라피네이트에, 동일한 추출 처리를 2회 이상 수행하였다(총 3개의 추출 단계). 제3 추출 단계 이후, 라피네이트는 2:1(w/w)의 물 대 오일 비율을 사용하여, 유리 분리 깔때기에서 주위 온도에서 물로 세척되었다. 물로 세척된 라피네이트, 즉 정제된 열분해 오일 중간 증류물 분획을, Cl, Br, S 및 N 함량에 대해 분석하였다. Cl, Br 및 S 함량은 X-선 형광 분광법을 사용하여 결정되었고, N 함량은 표준 ASTM D 5762에 따라 결정되었다. 표 3의 결과는, CL 및 BR 함량 모두가 용매 추출 처리의 결과로서 90% 이상 감소되었음을 보여준다.

표 3

[0082] N-메틸-2-피롤리돈을 이용한 용매 추출 및 물을 이용한 세정 전후의 폐플라스틱 열분해유 중간 증류물 분획의 불순물 함량

	본래의 폐플라스틱 열분해 오일 중간 증류물 분획	정제된 폐플라스틱 열분해 오일 중간 증류물 분획	감소율(%)
N(mg/kg)	810	24	97
Cl(mg/kg)	590	40	93
Br(mg/kg)	325	14	96
S(mg/kg)	695	35	95