



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년08월05일  
(11) 등록번호 10-2691793  
(24) 등록일자 2024년07월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C10G 21/14 (2006.01) B01D 1/00 (2006.01)  
B01D 15/00 (2006.01) B01D 17/02 (2006.01)  
B01D 3/14 (2006.01) B01D 5/00 (2006.01)  
C10G 21/28 (2006.01) C10G 25/00 (2006.01)  
C10G 53/04 (2006.01) C10G 53/08 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
C10G 21/14 (2013.01)  
B01D 1/00 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2020-7011489  
(22) 출원일자(국제) 2018년09월21일  
심사청구일자 2021년09월15일  
(85) 번역문제출일자 2020년04월21일  
(65) 공개번호 10-2020-0060733  
(43) 공개일자 2020년06월01일  
(86) 국제출원번호 PCT/US2018/052102  
(87) 국제공개번호 WO 2019/067311  
국제공개일자 2019년04월04일

(73) 특허권자  
알제이 리그룹 인코퍼레이티드  
미국 펜실바니아 15146 몬로에빌 호치버그로드 350  
(72) 발명자  
레빈 앨런 엠  
미국 펜실베니아주 15146 먼로빌 콜맨 드라이브 339  
모나코 스티븐 제이  
미국 펜실베니아주 15367 베네티아 그라우스 코트 114  
리 리차드 제이  
미국 펜실베니아주 15668 머리스빌 매도우게이트 드라이브 3498  
(74) 대리인  
제일특허법인(유)

(30) 우선권주장  
15/717,264 2017년09월27일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌  
KR1020040045650 A  
(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 14 항

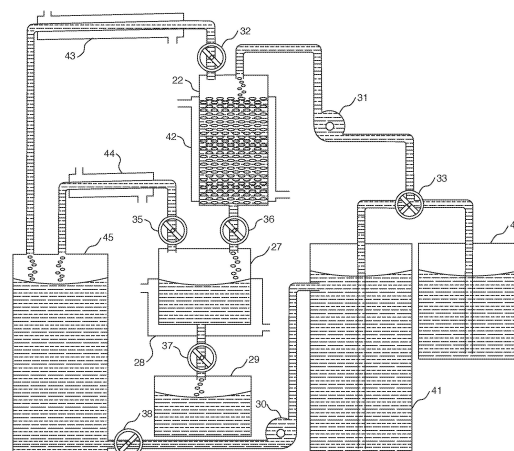
심사관 : 임병서

(54) 발명의 명칭 열분해 오일의 정화 방법 및 장치

(57) 요약

본 발명은 열분해 오일의 특성을 향상시키고, 그 결과로서 그의 상업적 가치를 향상시키기 위한 처리 방법 및 장치를 제공한다. 그 결과, 흑색 색상 대신에 훨씬 더 밝은 색상의 오일이 생성되고, 바람직하지 않은 황/아민 냄새가 감소되거나 제거되며, 발암 물질로 여겨지는 PAH의 양이 감소된다.

대표도



(52) CPC특허분류

*B01D 15/00* (2013.01)  
*B01D 17/0202* (2013.01)  
*B01D 3/143* (2013.01)  
*B01D 3/148* (2013.01)  
*B01D 5/006* (2013.01)  
*C10G 21/28* (2013.01)  
*C10G 25/003* (2013.01)  
*C10G 53/04* (2013.01)  
*C10G 53/08* (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020200000218 A  
 EP00909804 A2  
 US20040054247 A1  
 KR1020170034791 A  
 KR1020170052561 A  
 US20100212215 A1  
 US20160326438 A1  
 WO2016004248 A2  
 KR1020060102778 A  
 US20030015473 A1\*  
 US20140352204 A1\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

열분해 오일을 처리하는 방법으로서,  
 상기 오일 및 알칸을 혼합하여 상기 오일의 극성을 조정하는 단계,  
 상기 오일 및 알칸을 혼합한 후, 혼합물을 적어도 30 분 동안 방치하여 침전시키는 단계,  
 불용성 극성 화합물을 포함하는 원치 않는 성분들을 점토(clay)에 결합시키는 단계,  
 알칸 용매로 깨끗한 오일을 용리시키는 단계, 및  
 상기 오일로부터 알칸 용매를 분리하는 단계  
 를 포함하는, 열분해 오일을 처리하는 방법.

#### 청구항 2

삭제

#### 청구항 3

제 1 항에 있어서,  
 4 내지 10 개의 탄소를 갖는 알칸으로 이루어진 군으로부터 선택되는 알칸을 사용하는 것을 포함하는 방법.

#### 청구항 4

제 1 항에 있어서,  
 4 내지 10 개의 탄소를 갖는 알칸으로 이루어진 군으로부터 선택되는 2 가지 이상의 알칸의 혼합물을 사용하는 것을 포함하는 방법.

#### 청구항 5

삭제

#### 청구항 6

삭제

#### 청구항 7

삭제

#### 청구항 8

제 1 항에 있어서,  
 상기 오일 및 알칸을 1:2 내지 1:30의 오일 대 알칸의 비율로 혼합하는 것을 포함하는 방법.

#### 청구항 9

삭제

#### 청구항 10

삭제

**청구항 11**

삭제

**청구항 12**

제 1 항에 있어서,

상기 오일로부터 상기 용매를 분리하는 단계를 증발에 의해 수행하는 것을 포함하는 방법.

**청구항 13**

제 1 항에 있어서,

상기 점토로서 애터펄자이트(attapulgate)를 사용하는 것을 포함하는 방법.

**청구항 14**

제 1 항에 있어서,

상기 처리 사이클에 앞서 상기 점토를 활성화시키는 것을 포함하는 방법.

**청구항 15**

제 1 항에 있어서,

상기 점토 대 오일의 중량 비율이 4:1 내지 20:1인 것을 포함하는 방법.

**청구항 16**

삭제

**청구항 17**

제 1 항에 있어서,

상기 열분해 오일의 상기 처리의 다음 사이클을 수행하기 전에 상기 점토를 세정하는 것을 포함하는 방법.

**청구항 18**

제 17 항에 있어서,

극성 용매를 사용하여 상기 점토를 세정하는 것을 포함하는 방법.

**청구항 19**

삭제

**청구항 20**

삭제

**청구항 21**

제 1 항에 있어서,

상기 원치 않는 성분들을 점토에 결합시키는 처리를 수행할 시에 걸림을 사용하는 것을 포함하는 방법.

**청구항 22**

삭제

**청구항 23**

제 21 항에 있어서,

컬럼 공극 부피 리터당 컬럼 흐름 시간당 0.1 내지 0.6 리터의 속도로 상기 컬럼을 통한 상기 오일-알칸 혼합물의 흐름을 생성하는 것을 포함하는 방법.

#### 청구항 24

삭제

#### 청구항 25

삭제

#### 청구항 26

삭제

#### 청구항 27

삭제

#### 청구항 28

삭제

#### 청구항 29

삭제

#### 청구항 30

삭제

#### 청구항 31

삭제

#### 청구항 32

삭제

#### 청구항 33

삭제

#### 청구항 34

삭제

#### 청구항 35

삭제

#### 청구항 36

열분해 오일 및 비극성 용매의 혼합물을 수용하기 위한 제 1 용기,

상기 비극성 용매를 증발시키기 위한 히터,

비극성 용매의 증기를 수용하여 이를 응축시키기 위한 응축기, 및

상기 응축기로부터 응축된 증기를 수용하고, 불용성 극성 화합물을 포함하는 원치 않는 성분들을 결합시키고, 그로부터의 상기 비극성 용매를 제 2 용기 내로 용리(eluting)시키기 위한, 활성화된 애터필사이트 점토 컬럼

을 포함하는, 열분해 오일을 처리하기 위한 장치.

**청구항 37**

삭제

**청구항 38**

삭제

**청구항 39**

삭제

**청구항 40**

삭제

**청구항 41**

삭제

**청구항 42**

삭제

**청구항 43**

삭제

**청구항 44**

삭제

**청구항 45**

오일 및 비극성 용매의 혼합물을 보유하기 위한 제 1 용기,

상기 혼합물을 수용하고, 그로부터의, 불용성 극성 화합물을 포함하는 원치 않는 성분들을 결합시키기 위한 활성화된 애터필자이트 점토 컬럼,

상기 점토 컬럼을 통과하는 상기 혼합물을 수용하기 위한 제 2 용기로서, 상기 비극성 용매는 기화되지만 상기 오일은 기화되지 않는 온도로 상기 혼합물을 가열하도록 구성된 제 2 용기,

비극성 용매의 증기를 응축시키기 위한 응축기,

단지 오일 만이 상기 제 2 용기에 남을 때까지 상기 응축된 증기를 수용하기 위한 제 3 용기, 및

작동 사이클 후에 상기 점토 컬럼으로 점토 세정 물질을 전달하기 위한 전달 수단

을 포함하는, 열분해 오일을 처리하기 위한 장치.

**청구항 46**

삭제

**청구항 47**

삭제

**청구항 48**

삭제

**청구항 49**

삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

삭제

청구항 53

삭제

청구항 54

삭제

**발명의 설명**

**기술 분야**

- [0001] 본 발명은 차량 타이어 또는 다른 폐기물의 열처리로부터 파생되는 열분해 오일의 흑색 색상을 더 밝은 황색 색상으로 전환하는 방법 및 장치에 관한 것이다. 본 발명은 또한 열분해 오일로부터 극성 화합물을 제거하고 열분해 오일에서 폴리방향족(polyaromatic) 탄화수소(PAH) 수준을 감소시키는 방법 및 장치에 관한 것이다.

**배경 기술**

- [0002] 유용한 부산물을 생성하기 위해 폐기물 자동차 타이어와 같은 탄화수소 물질의 열분해 방법을 사용하는 것으로 알려져 왔다. 이는 폐기된 타이어의 대량 축적 문제를 최소화 할뿐만 아니라 경제적으로 가치있는 생성물을 생성한다. 예를 들면, 미국 특허 제 6,833,485 호 참조. 열분해 공정은 탄소 생성물, 액체 탄화수소 생성물 및 가연성 가스를 생성할 수 있다.
- [0003] 미국 특허 제 6,835,861 호는 점토 및 금속 촉매를 사용하는 탄화수소 물질의 저에너지 열분해 방법을 개시하고 있다. 이러한 방법은 고체 탄소질 물질, 오일 및 가연성 가스 생성물을 생성한다. 인용된 방법에 의해 생성되는 카본 블랙은 검출 가능한 PAH를 함유하지 않는 것으로 언급되었다. 카본 찌르(char)는 연료의 공급원으로 사용 가능하다고 알려져 있다. 고순도 카본 블랙은 토너 및 전기 센서에 사용될 수 있는 것으로 알려졌다. 이러한 방법에 의해 생성된 액체 오일 및 가스는 시스템으로부터 쉽게 분리될 수 있는 것으로 알려져 있다.
- [0004] 미국 특허 제 8,263,038 호 및 제 8,512,643 호는, 재생된 카본 블랙을 미립화(deagglomerating)하여 카본 블랙 입자 크기를 감소시키고 이러한 미립화된 카본 블랙 입자 상에 역류 기류를 충돌시켜 처리 온도를 증가시키고 휘발성 물질의 방출을 강화함으로써 타이어의 열분해로부터 얻어진 재생 카본 블랙을 탈 휘발시키는 방법을 기술하고 있다.
- [0005] 산소의 부재하에 타이어 고무와 같은 고무를 가열함으로써 생성되는 열분해 오일은 강한 황 및 아민 냄새를 가진 블랙 오일(black oil)을 생성한다. 이러한 오일은 원유와 매우 흡사한 외관을 갖지만, 그의 조성은 상당히 상이하다.
- [0006] 원유 및 열분해 오일 둘 모두 펜탄(C5), 헵탄(C7) 및 기타 알칸류의 불용성 물질을 함유하지만, 원유로부터의 불용성 물질은 파라핀 및 아스팔텐으로 구성된다. 열분해 오일로부터의 불용성 물질은 벤조산 및 옥시게네이트(oxygenate)와 같은 극성 화합물, 황 및 질소 화합물로 구성된다.
- [0007] 타이어 열분해 오일은 현재 유정 퇴적물을 제거하기 위해 조 연료(crude fuel)로서 또는 다운 웰 적용(down well application)을 위해 사용되고 있다. 증류에 의해 오일의 분획을 수거하지만, 매우 경질인 말단(light end)에서의 분획을 제외하고는, 증류물은 흑색이며 불쾌한 황/아민 냄새를 함유하는 것으로 알려져 왔다. 흑색 색상은 비말 동반된 탄소였지만, 흑색 색상을 제거하기 위해 여과를 시도했을 때, 이것은 성공적이지 않았던 것으로 제안되어 왔다.

[0008] 공지된 종래 기술에도 불구하고, 전술한 문제에 대한 해법에 대한 매우 현실적이고 실질적인 요구가 여전히 남아 있다.

### 발명의 내용

[0009] 본 발명의 방법 및 장치는 바람직하지 않은 흑색 색상을 투명한 농갈색(dark amber)으로, 바람직하게는 투명한 황색으로 효과적으로 열게 변화시키며, 보다 바람직하게는 투명한 담황색이 가장 바람직하다. 본 발명은 또한 바람직하지 않은 황/아민 냄새의 유의미한 감소에 영향을 미친다. 마지막으로, 바람직한 최종 생성물은 감소된 수준의 PAH 및 1 ppm 미만의 PAH 벤조(a)피렌을 가질 것이다.

[0010] 오일 또는 점토 잔사로부터 용매를 제거하기 위한 온도 범위는 용매의 비점에서 거의 오일 분획의 비점까지이다. 예를 들면, 헥산의 경우, 분별되지 않은 열분해 오일을 처리하는데 사용될 때, 온도 범위는 약 68 °C 내지 100 °C일 것이다. 상한을 초과하면 상쇄 가능한 필적하는 이점은 제공하지 않으면서 공정 비용은 증가하는 것으로 밝혀졌다. 바람직한 온도 범위는 68 °C 내지 78 °C일 것이며, 가장 바람직한 온도 범위는 68 °C 내지 70 °C일 것이다.

[0011] 본 발명의 목적은 열분해 오일을 효율적으로 정화하기 위한 방법 및 장치를 제공하는 것이다.

[0012] 본 발명의 다른 목적은 이러한 정화를 달성하기 위한 효율적이고 경제적인 수단을 제공하는 것이다.

[0013] 본 발명의 또 다른 목적은 처리된 열분해 오일에 대해 원하는 투명한 황색 색상을 생성하는 것이다.

[0014] 본 발명의 또 다른 목적은 불쾌한 황/아민 냄새를 갖지 않는 열분해 오일을 생성하는 것이다.

[0015] 본 발명의 또 다른 목적은 처리된 오일 중에 존재하는 PAH의 양을 감소시키는 것이다.

[0016] 본 발명의 또 다른 목적은 처리된 열분해 오일의 상업적 가치를 향상시키기 위해 바람직하지 않은 황/아민 냄새를 제거하고 PAH를 감소시키면서 열분해 오일에 바람직한 담황색 색상을 제공하는 것이다.

[0017] 본 발명의 이들 및 다른 목적들은 하기의 상세한 설명 및 첨부된 특허청구범위로부터 명백해질 것이다.

### 도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 증류-용리 방법을 사용하여 본 발명에서 이용할 수 있는 장치 형태의 개략도이다.

도 2는 강제 흐름식 용리 방법을 사용하여 본 발명에서 이용할 수 있는 장치 형태의 개략도이다.

도 3은 점토 건조시에 중량% 대 온도 대 미분 중량%의 관계를 도시하는 도면이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 본 발명은 극성 화합물을 제거하기 위한 방법 및 장치를 제공한다. 이러한 제거 단계는 극성 화합물이 팔리고르스카이트(palygorskite)라고도 알려진 활성화된 애터필자이트에 결합하도록 조건을 조정함으로써 수행된다. 본 출원인은 많은 다른 물질을 사용하여 시도하였지만 유의미한 성공을 거두지 못하였다. 여기에는, 이로 국한되는 것은 아니지만, 벤토나이트, 몬모릴로나이트, 활성탄, 목탄, 카본 블랙 및 규조토가 포함되었으나 목적하는 결과를 얻지는 못하였다.

[0020] 본 발명은 또한 극성 용매로 점토를 재생하고 이를 재활성화시키기 위한 방법 및 장치를 고려한다. 재활성화는 용리와 동일한 장치 및 방법을 사용하지만 상기 극성 용매를 사용하여 수행할 수 있다.

[0021] 본 발명의 방법은, 초기에 분별되지 않은 열분해 오일 또는 열분해 오일 분획의 극성을 조정하는 단계, 오염물을 점토 상에 흡수시키는 단계, 및 이어서 조정 용매로부터 깨끗한 오일을 용리 및 분리하는 단계를 포함한다.

[0022] 극성은 알칸 또는 여러 가지 알칸의 조합일 수 있는 비극성 용매로 희석함으로써 조정될 수 있다. 알칸은 4 내지 10개의 탄소를 갖는 알칸(부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 노난 또는 데칸), 바람직하게는 펜탄, 헥산 및 헵탄(C5-C7)일 수 있으며, 바람직한 알칸은 헥산(C6)이다. 경우에 따라, 둘 이상의 알칸의 조합이 상기 방법에 사용될 수 있다.

[0023] 원치 않는 성분은 애터필자이트에 흡수된다. 이러한 원치 않는 성분으로는 벤조산, 퀴놀론, 스테아르산 옥시게네이트, 황-함유 화합물 및 질소-함유 화합물과 같은 극성 화합물의 알칸-불용성 물질을 포함한다. 본 발명의 방법 및 장치는 극성 화합물을 제거한다. 이러한 제거는 불용성 물질을 침전시키고 여과 또는 원심 분리한



다음, 극성 화합물을 활성화된 애터필사이트 점토에 결합시킴으로써 달성될 수 있다. 극성 화합물의 제거는 흑색 색상 및 바람직하지 않은 냄새를 제거할뿐만 아니라 열분해 오일의 물리적 및 화학적 특성을 유지한다. 이어서, 비극성 용매 중에서 깨끗한 오일을 용리시킨다. 이어서, 증발에 의해 용매가 오일로부터 분리된다. 그 후, 컬럼은 재사용하기 위해, 예를 들면, 아세톤, 메탄올, 테트라하이드로퓨란 또는 디메틸포름아미드와 같은 극성 용매 또는 다른 극성 용매로 세정된다.

[0024] 열분해 오일의 중질 말단(heavier end)은 이러한 화합물 그룹의 가장 발암성인 벤조(a)피렌을 포함한 다양한 폴리방향족 탄화수소(PAH)를 함유하는 것으로 알려져 있다. 본 발명은 오일 색상을 정화하고, 악취를 감소시키며, 감소된 수준의 PAH를 갖는 것으로 밝혀졌다.

[0025] 본 발명의 방법은 C4 내지 C10(부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 노난 및 데칸)으로 이루어진 군으로부터 선택된 알칸 또는 알칸 혼합물을 사용하여 오일로부터 흑색 물질을 침전 및 흡착시킴으로써 제거하는 단계를 포함한다. 바람직한 알칸은 C5 내지 C7 알칸(펜탄, 헥산 및 헵탄)으로 이루어진 군으로부터 선택된 것이다. 가장 바람직한 알칸은 헥산이다.

[0026] 컬럼 상에 충전될 오일은 부피 기준으로 약 1:2 내지 1:30(오일 대 알칸), 바람직하게는 약 1:4 내지 1:15, 가장 바람직하게는 약 1:6 내지 1:10의 비율로 알칸 용매로 희석된다. 희석된 오일을 실온에서 적어도 30 분 동안 방치하여 노화 침전시킨다. 노화된 희석 오일을 여과하거나 원심 분리하여 침전물을 제거한 다음 컬럼 상에 충전시키거나, 또는 침전물을 제거하지 않고 이를 컬럼 상에 충전시킬 수 있다. 오일은 베드의 상부에 천천히 충전되고 유체는 컬럼 하부에서 수거된다. 예를 들면, 이는 공극 부피 리터당 컬럼 흐름 시간당 대략 0.22 리터를 포함할 수 있다(대략 18.2 리터의 공극 부피를 갖는 컬럼을 사용하는 것은 시간당 4 리터의 컬럼 흐름에 상당한다). 유량의 범위는 공극 부피 리터당 컬럼 흐름 시간당 약 0.1 내지 0.6 리터이고, 바람직한 범위는 공극 부피 리터당 컬럼 흐름 시간당 약 0.2 내지 0.4 리터일 것이며, 가장 바람직한 범위는 공극 부피 리터당 컬럼 흐름 시간당 약 0.3 내지 3.5 리터일 것이다.

[0027] 정화될 오일에 대한 점토의 비는 중량을 기준으로 약 4:1 내지 20:1, 또는 바람직하게는 약 6:1 내지 15:1, 가장 바람직하게는 약 6:1 내지 10:1의 범위이다. 중량비가 커지면 회수율도 향상된다.

[0028] 도 1은 열분해 오일을 처리하는 대안적인 방법(본원에서는 "증류-용리 방법(distillation-elution method)"으로 지칭됨)을 도시한 것으로, 이러한 방법은 도 2와 관련하여 본원에서 기술되는 강제 흐름식 용리 방법(forced-flow-elution method)보다 약간 바람직하다. 강제 흐름식 용리 방법 이상의 하나의 장점은, 증류-용리 방법이 더 적은 용매를 사용하고, 따라서 경제적으로 보다 유리하게 사용될 수 있다는 점이다.

[0029] 도 1 및 2의 방법 및 장치 모두 본 발명을 효과적으로 실시할 것이지만, 도 1이 바람직하다. (도 1에 도시된) 증류-용리 방법 및 장치는 용리 단계에서 컬럼으로부터 물질을 용리하기 위해 더 적은 양의 용매를 사용하고 세척 단계에서 더 적은 양의 세척 용매를 사용한다. 또한, 컬럼은 증류된 용매로 용리 및 세척되기 때문에, 이는 전형적으로 강제 흐름식 용리 방법보다 더 높은 온도에서 작동한다. 그 결과 더 큰 효율로 용리 및 세척이 이루어진다.

[0030] 용리 오일과 관련하여, 컬럼을 세척하는 두 가지 효과적인 대체 절차가 있다. 제 1 방법의 예에서, 헥산은, 예를 들면, 펌프에 의해 베드의 상부로 전달되고 중력에 의해 아래 쪽으로 이동할 수 있다. 유량은 시간당 대략 4 리터의 속도로 컬럼을 통해 제어되어 컬럼의 하부에서 밸브를 사용하여 최대 30 배 베드 부피로 베드를 세척한다. 용리액은 추출된 오일 및 헥산을 포함한다. 오일 및 헥산은 용기에 수거되고, 헥산을 증발시키기에는 충분한 온도(68 °C)지만 오일을 증발시키기에는 충분히 높지 않은 온도에서 증류함으로써 서로 분리된다. 회수된 오일은 증류탑 하부에서 회수된다. 이어서, 컬럼은 세척되고 다음 작동 사이클을 위해 준비된다.

[0031] 제 2 용리 공정의 예에서, 새로 증류된 헥산은 증류 시스템을 사용하여 컬럼의 상부로 전달되며, 여기서 컬럼의 용리탑 하부는 헥산을 증발시키기에는 충분한 온도(68 °C)지만 오일을 증발시키기에는 충분히 높지 않은 온도에서 가열된다.

[0032] 용리 또는 세정 및 특정 열분해 오일 분획을 위해 사용되는 특정 용매에 대한 증발 온도는 (1) 특정 용매의 비점과 특정 열분해 오일 분획 중의 가장 휘발성인 화합물의 비점보다 32 °C 높은 온도 사이, 또는 (2) 바람직하게는, 특정 용매의 비점과 상기 오일 분획 중의 가장 휘발성인 화합물의 비점보다 10 °C 높은 온도 사이, 또는 (3) 가장 바람직하게는, 특정 용매의 비점과 상기 오일 분획 중의 가장 휘발성인 화합물의 비점보다 2 °C 높은 온도 사이의 온도이다.

[0033] 예를 들면, 분별되지 않은 열분해 오일을 정화하기 위해 헥산이 사용되는 경우, 이러한 온도 범위는 (1) 68 °C

내지 100 ℃, 또는 (2) 바람직하게는, 68 ℃ 내지 78 ℃, 또는 (3) 가장 바람직하게는, 68 ℃ 내지 70 ℃이다. 다른 알칸에 대한 온도 범위는 당업자에게 공지되어 있으며 쉽게 결정될 수 있다.

- [0034] 이러한 방식으로, 용매는 컬럼의 상부로 연속적으로 전달된다. 유량은 시간당 대략 4 리터의 속도로 컬럼을 통해 제어되어 컬럼의 하부에서 밸브를 사용하여 최대 30 베드 부피로 베드를 세척한다.
- [0035] 이러한 공정과 알려진 표준 컬럼 크로마토그래피 공정 사이의 차이점은, 본 출원인의 증류-용리 방법이 더 적은 양의 용매 및 더 높은 온도가 사용된다는 점이다. 속슬렛(Soxhlet)은 고체, 본 출원인의 발명의 경우에는 점토를 연속적으로 침지시켜 결합되거나 포획된 물질을 제거하는데 사용된다. 용매가 크로마토그래피에 필요한 것처 럼 물질을 통해 하향식으로 흐르지 않으며, 따라서 본 출원인의 공정에 적절하지 않다. 또 다른 공정에서, 섬유킴블(thimble)은 잔사가 도가니(crucible)의 측면으로 유출되도록 한다. 이는 점토와 함께 체류 시간없이 추출 물의 일부를 용기의 하부로 제공함으로써 이들 사이의 접촉을 최소화시킨다.
- [0036] 본 출원인의 공정은 클린업 과정 중에 오일에서 극성 물질을 제거하고 컬럼에서 극성 물질을 제거하는데 더 효과적 인 것으로 밝혀졌다.
- [0037] 도 1의 시스템의 작동 사이클의 예가 고려될 것이다. 도 1에 도시된 시스템은 용액을 전달하기 위해 증발 및 중 력을 사용하며, 후술되는 도 2에 도시된 강제 흐름식 용리 방법보다 약 10배 내지 15배 더 적은 양의 용매를 사 용한다. 증류-용리 방법의 이러한 실시예에서 동일한 정도의 정제를 달성하기 위해, 오일 및 핵산은 컬럼 상에 충전하기 전에 가장 바람직하게는 1:6 내지 1:10의 오일 대 핵산의 비율로 혼합한다. 오일 및 핵산을 용기(13) 에서 혼합하고 약 2 시간 이상 동안 놓아 둔다. 용기(13)에서 침전된 고체는 여과 또는 원심 분리에 의해 제거 될 수 있거나 이러한 유체 중에 현탁될 수 있다. 액체는 공극 부피 리터당 컬럼 흐름 시간당 대략 0.22 리터의 속도로 밸브(24)를 통해 컬럼(17)으로 중력에 의해 공급된다. 하부 밸브(26)는 약 1 내지 2 시간의 접촉 시간 동안 폐쇄된 상태로 유지된다. 밸브(26)가 개방되고 탱크(20) 내의 오일 및 핵산 혼합물과 동등한 부피의 핵산 이 열교환기(14)에 의해, 핵산에 대해서는 적어도 68 ℃ 이상인, 비등 온도로 유지된다. 핵산 증기는 튜브(16) 를 통해 이동하고 응축기(10)에 의해 응축된다. 응축된 핵산은 밸브(24)를 통해 컬럼(17) 상으로, 그리고 컬럼 (17)을 통과하고 이어서 밸브(26)로부터 탱크(20) 내로 적하된다. 흐름은 바람직하게는 밸브(26)를 사용하여 공 극 부피 리터당 컬럼 흐름 시간당 약 0.1 내지 0.6 리터로 제어된다. 오일 용리 공정은 약 10 내지 30 배 컬럼 베드 부피의 핵산이 컬럼(17)을 통해 용리된 후 완결된다.
- [0038] 이 시점에서, 밸브(23)는 개방되고 밸브(24 및 26)는 폐쇄된다. 탱크(20)의 내용물은 증발에 의해 탱크(20)로부 터 핵산을 완전히 제거하기 위해 적어도 68 ℃로 가열된다. 핵산의 경우, 이는 탱크(20)로부터 증발되고, 개방 밸브(23)를 통해 튜브(16)를 통과하고, 응축기(10 및 12)에 의해 응축되어 탱크(18)로 전달된다. 이어서, 탱크 (20) 내의 생성물 오일은 밸브(25)를 통해 탱크(21) 내로 배출된다. 그 후, 밸브(25)는 폐쇄되고 탱크(21)는 깨끗한 탱크로 교체된다. 밸브(24 및 26)를 폐쇄하여 컬럼(17)을 단리하고 열교환기(15)를 사용하여 컬럼을 가열 하여 응축기(11)를 통해 탱크(18) 내로 잔류 핵산을 증발시킴으로써 잔류 핵산이 점토로부터 제거된다.
- [0039] 이어서, 컬럼이 극성 용매로 세정된다. 점토를 세정하기 위한 바람직한 용매는 아세톤이다. 아세톤의 경우, 이 는 밸브(23, 25 및 26)가 폐쇄 위치에 있는 동안 탱크(20) 내로 이송된다. 밸브(24)는 응축기(10)에 대해 개방 되어 있다. 탱크(20)는 교환기(14)를 사용하여 아세톤의 비점으로 가열된다. 탱크(20)로부터의 아세톤은 증발하 고 튜브(16)를 통과한 후, 응축기(10) 내에서 응축되고 밸브(24)를 통해 컬럼(17) 상으로 및 그를 통해 적하된 다. 하부 밸브(26)는 탱크(20) 내로 적하하도록 개방된다. 이는 약 30 배 베드 부피(컬럼에서의 점토의 부피가 베드 부피이다) 동안 계속된다. 공정의 이러한 부분을 위해 탱크(18 및 21)는 깨끗한 탱크로 교체된다. 밸브(24 및 26)는 폐쇄되고 밸브(23)는 개방된다. 탱크(20)는 아세톤이 완전히 증발될 때까지 계속 가열된다. 아세톤 증 기는 튜브(16)를 통해 이동하고 응축기(10 및 12)를 통해 응축된다. 회수된 아세톤은 탱크(18)에서 수거된다. 탱크 (20)에서 수거된 폐기 물질은 폐기되거나 또는 대체 사용을 위해 밸브(25)를 통해 탱크(21) 내로 배출된다. 이어서, 탱크를 세정한 다음 다음 배치(batch)의 처리를 위해 초기 설정 상태로 준비한다.
- [0040] 도 2는 본 발명의 방법에서 사용 가능한 강제식 용리 장치의 일례를 개략적으로 도시한다. 이러한 예에서, 1:16 의 오일 대 핵산의 비율이 사용된다. 오일-핵산 혼합물은 용기(40) 내에서 약 2 시간 이상 동안 놓아 둔다. 용 기(40)에서 침전된 고체는 여과 또는 원심 분리에 의해 제거될 수 있거나 이러한 유체 중에 현탁될 수 있다. 액 체는 밸브(33)를 통해 펌프(31)에 의해 컬럼(22)으로 펌핑된다. 오일은 베드의 상부로 서서히 펌핑되며, 유체는 (컬럼 흐름 시간당 4 리터에 상당하는 대략 18.2 리터의 공극 부피를 갖는 컬럼을 사용하여) 공극 부피 리터당 컬럼 흐름 시간당 대략 0.22 리터로 컬럼(22)의 하부로부터 수거된다. 일단 물질이 컬럼(22) 상에 충전되면, 컬 럼 하부 밸브(36)는 액체와 점토 사이의 충분한 접촉 시간을 허용하기 위해 약 1 내지 2 시간 동안 폐쇄된다.

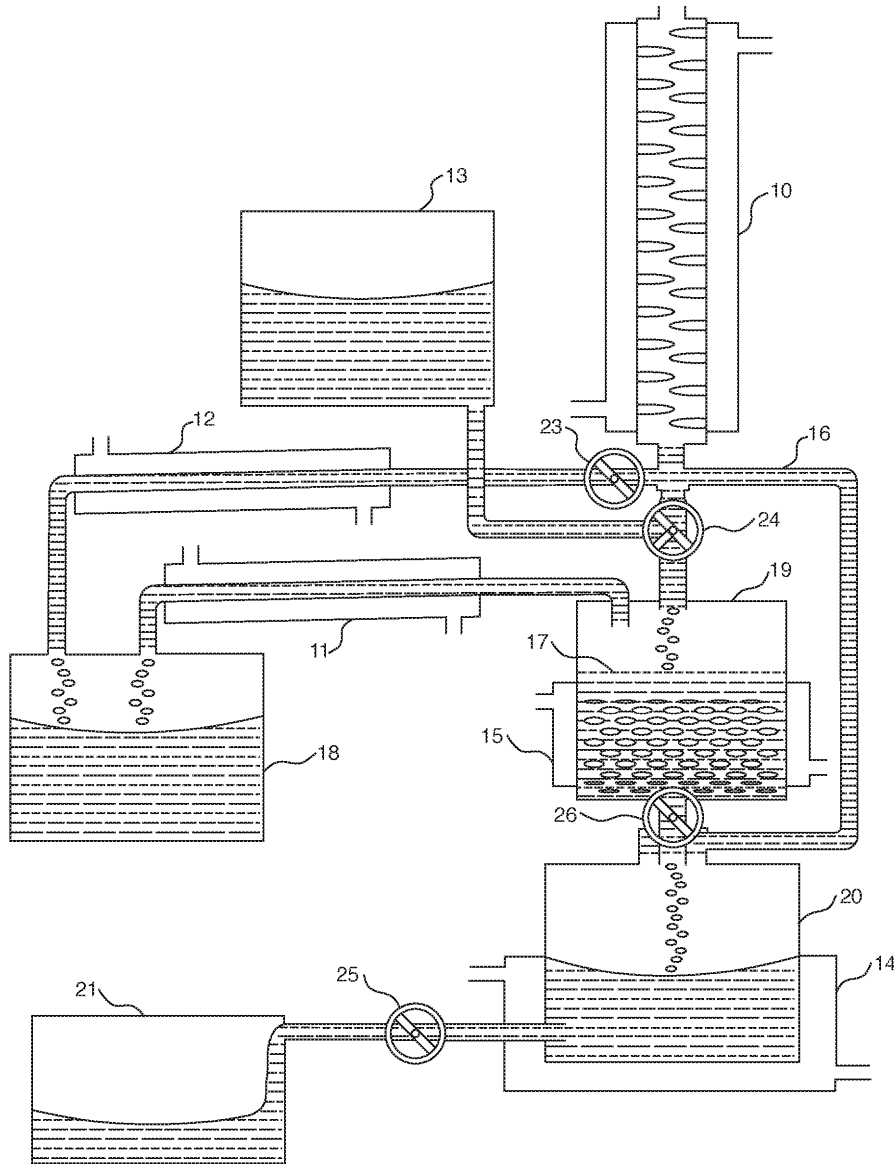
이어서, 밸브(36)가 개방되고, 밸브(33)는 탱크(41)로부터의 핵산이 펌프(31)에 의해 (컬럼 흐름 시간당 4 리터에 상당하는 대략 18.2 리터의 공극 부피를 갖는 컬럼을 사용하여) 공극 부피 리터당 컬럼 흐름 시간당 대략 0.22 리터의 속도로 컬럼(22) 상으로 펌핑될 수 있도록 개방된 상태로 유지된다. 이어서, 컬럼은, 밸브(36)는 개방되고, 밸브(37)는 폐쇄되고, 밸브(35)는 개방 위치에서 탱크(41)로부터 핵산의 컬럼 내로 충전되고 이어서 탱크(27)로 충전된 오일-핵산의 약 30 배의 부피로 세척된다. 탱크(27)는 가열 재킷(28)에 의해 대략 68 °C로 가열되고, 증기는 응축기(44)에 의해 응축된다. 탱크(27) 내에 오일만 남을 때까지 핵산이 탱크(45)에서 수거된다. 이어서, 세정된 오일은 밸브(37)를 통해 탱크(29)로 전달된다. 밸브(32)가 개방된 상태에서 밸브(33, 35, 36, 37)는 폐쇄된다. 재킷(42)은 가열되고 재킷(43)은 냉각되어 잔류 핵산은 컬럼(22)으로부터 제거되고 점토는 건조된다. 탱크(45)는 모든 회수된 핵산을 보유할 것이며, 궁극적으로는 재사용을 위해 펌프(30)에 의해 밸브(38)를 통해 탱크(41)로 펌핑될 것이다.

- [0041] 용리 또는 세정 및 특정 열분해 오일 분획을 위해 사용되는 특정 용매에 대한 증발 온도는 (1) 특정 용매의 비점과 특정 열분해 오일 분획 중의 가장 휘발성인 화합물의 비점보다 32 °C 높은 온도 사이, 또는 (2) 바람직하게는, 특정 용매의 비점과 상기 오일 분획 중의 가장 휘발성인 화합물의 비점보다 10 °C 높은 온도 사이, 또는 (3) 가장 바람직하게는, 특정 용매의 비점과 상기 오일 분획 중의 가장 휘발성인 화합물의 비점보다 2 °C 높은 온도 사이의 온도이다.
- [0042] 예를 들면, 분별되지 않은 열분해 오일을 정화하기 위해 핵산이 사용되는 경우, 이러한 온도 범위는 (1) 68 °C 내지 100 °C, 또는 (2) 바람직하게는, 68 °C 내지 78 °C, 또는 (3) 가장 바람직하게는, 68 °C 내지 70 °C이다.
- [0043] 예시적인 시험에서 사용된 4 리터의 오일을 처리할 수 있는 컬럼 베드는 대략 직경이 18 인치이고 높이가 24 인치였으며, 대략 34 리터의 용량을 갖는다. 베드는 대략 32 리터인 약 16 Kg의 점토로 충전되었으며, 대략 20 리터의 핵산으로 습윤되었다. 컬럼 배열은 상부 및 하부에 스크린 플레이트와 글라스 울(glass wool) 및 하부에 흐름 제어용 밸브로 구성되었다.
- [0044] 도 2에 도시된 바와 같이, 밸브(38)는 개방되고 탱크(45)의 내용물은 펌프(30)를 통해 탱크(41) 내로 펌핑된다. 이송이 완결되면, 밸브(38)는 폐쇄된다. 탱크(41)는 아세톤을 함유하는 탱크로 교체된다. 탱크(41)로부터의 아세톤은 펌프(31)를 사용하여 밸브(33)를 통해 펌핑되어 컬럼(22)으로 전달된다. 아세톤은 컬럼(22)에서 물질을 추출하며, 이는 개방 밸브(36)를 통해 탱크(27)로 전달된다.
- [0045] 탱크(27)에서 수거된 물질은 증발되어 아세톤이 탱크(45) 내에서 수거된다. 개방 밸브(35)를 통과한 증기는 탱크(27) 내에 단지 폐기 잔사만이 남을 때까지 재킷(44)에 의해 응축되어 아세톤이 수거된다. 세척 절차를 위한 온도 범위는 전술된 바와 같다. 탱크(27)로부터의 폐기 물질은 폐기되거나 또는 대체 사용을 위해 밸브(37)를 통해 탱크(29)로 배출된다. 이어서, 탱크는 다음 작동 사이클을 위해 초기 설정 조건으로 보충된다.
- [0046] 본 출원인은, 애터필자이트 점토가 활성화된 후에 보다 효율적으로 작동한다는 것을 발견하였다. 활성화는 중량 변화가 없을 때까지 그를 150 °C에서 건조시킴으로써 달성될 수 있다. 도 3을 참조하면, 본 출원인은 700 °C까지 10 °C/분의 램프 속도로 TGA를 사용하여 적절한 온도에 도달할 수 있었다. 점토는 150 °C 초과에서 건조될 수 있지만, 점토는 그 온도에서 분해되어 그의 용량이 많이 손실되는 경향이 있다. 도 3은 중량 손실 백분율을 온도의 함수로서 나타내는 애터필자이트 시험의 열 중량 분석(TGA)의 결과를 도시한다. 이러한 프로파일은 유리수와 수화수가 발생하는 온도를 보여준다. 본 출원인은 더 높은 온도에서 수화수가 제거되면 정화 잔사에 대한 점토의 용량이 감소한다는 것을 발견하였다.
- [0047] 재사용을 위해 점토를 세정하는 경우, 아세톤, 메탄올, 테트라하이드로퓨란, 디메틸-포름아미드 또는 목적에 적합한 다른 용매로 이루어진 군으로부터 선택되는 극성 용매를 사용하는 것이 바람직하다. 현재, 이러한 목적을 위한 본 출원인의 바람직한 극성 용매는 아세톤이다. 세정시, 흐름은 시간당 대략 4 리터로 컬럼을 통해 제어되어 컬럼의 하부에 있는 밸브를 사용하여 베드를 최대 30 배 베드 부피로 세척한다.
- [0048] 공정이 완결된 후, 점토는 극성 용매로 세척함으로써 재생시킬 수 있다.
- [0049] 바람직한 알칸은 4 내지 10 개의 탄소를 갖는 것들이지만, 그들은, 공정에서는, 개별적으로 사용될 수 있으며, 예를 들면, 핵산 및 부탄이 조합으로 사용될 수 있음을 이해할 것이다. 또한, 핵산을 지향할 목적으로, 바람직한 알칸이 개별적으로 사용되었지만, 4 내지 10 개의 탄소를 갖는 바람직한 그룹 내의 다른 알칸이 개별적으로 사용될 수 있다.
- [0050] 본 발명의 특정 실시형태가 예시의 목적으로 설명되었지만, 본 발명의 세부 사항의 많은 변형이 첨부된 특허청

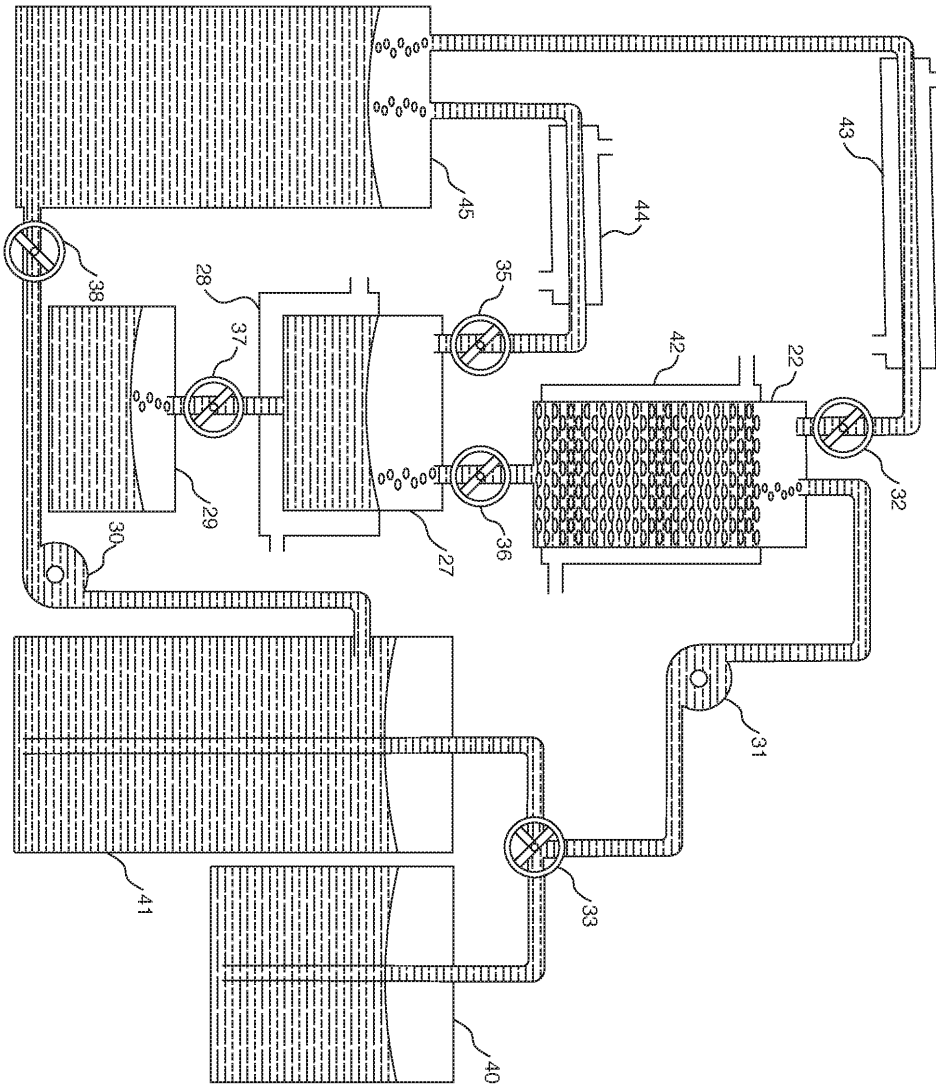
구범위에 정의된 바와 같은 본 발명을 벗어나지 않고서도 이루어질 수 있음이 당업자에게 명백할 것이다.

# 도면

## 도면1



도면2



도면3

