

|                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  <b>(19) 대한민국특허청(KR)</b><br><b>(12) 공개특허공보(A)</b>                                                                                    | <b>(11) 공개번호</b> 10-2014-0010640<br><b>(43) 공개일자</b> 2014년01월27일                                                                                                                                                                                                                          |
| <b>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)</b><br><b>C10J 3/00</b> (2006.01) <b>C08J 11/04</b> (2006.01)<br><b>B09B 3/00</b> (2006.01)<br><b>(21) 출원번호</b> 10-2012-0077157<br><b>(22) 출원일자</b> 2012년07월16일<br><b>심사청구일자</b> 2012년07월16일 | <b>(71) 출원인</b><br><b>인하대학교 산학협력단</b><br>인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)<br><b>(72) 발명자</b><br><b>박동화</b><br>서울특별시 서초구 잠원로 88 (잠원동, 신반포아파트) 303동 204호<br><b>박현서</b><br>전라북도 전주시 완산구 효자동3가 1200번지<br><b>이환노</b><br>대전광역시 서구 둔산로 201, 304동 1105호(둔산동, 국화아파트)<br><b>(74) 대리인</b><br><b>이원희</b> |

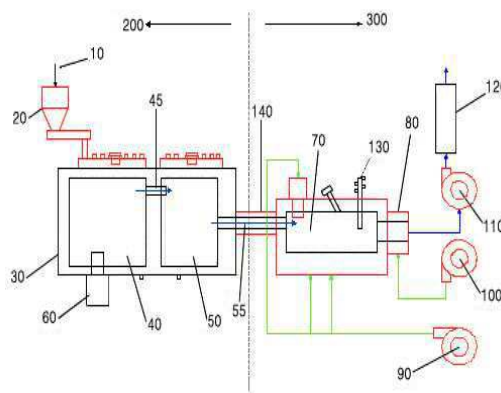
전체 청구항 수 : 총 15 항

**(54) 발명의 명칭 스팀 플라즈마 공정을 이용한 폐 폴리프로필렌 수지로부터의 합성가스 제조방법**

**(57) 요약**

본 발명의 목적은 스팀 플라즈마 공정을 이용한 폐 폴리프로필렌 수지로부터의 합성가스 제조방법을 제공하는 데 있다. 이를 위하여 본 발명은 플라즈마 발생장치에 플라즈마 가스로 스팀을 공급하는 단계(단계1); 폐 폴리프로필렌 수지를 반응로에 공급하는 단계(단계2); 및 상기 플라즈마 발생장치에 의해 생성된 스팀 플라즈마를 반응로에 공급하여 폐 폴리프로필렌 수지를 가스화 반응시켜 합성가스를 생산하는 단계(단계3)를 포함하는 것을 특징으로 하는 스팀 플라즈마 공정을 이용한 폐 폴리프로필렌 수지로부터의 합성가스 제조방법을 제공한다. 본 발명에 따른 스팀 플라즈마 공정을 이용한 폐 폴리프로필렌 수지로부터의 합성가스 제조방법은 플라즈마의 고열을 이용하여 폐 폴리프로필렌 수지를 가스화처리하는 방법이다. 본 발명에 따르면 폐 폴리프로필렌을 직접 소각하여 발생가능한 2차 오염물질들의 발생을 방지할 수 있고, 폐 폴리프로필렌의 매립으로부터 발생가능한 매립지의 안정성 저해 문제를 방지할 수 있다. 또한, 본 발명에 따르면 폐 폴리프로필렌 수지로부터 일산화탄소 및 수소의 합성가스가 80 % 이상의 전환율로 합성될 수 있고, 상기 합성가스를 메탄올, 암모니아 등의 생산공정에서 원료가스로 사용할 수 있어 재활용이 가능하다.

**대표도 - 도1**



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

|        |                         |
|--------|-------------------------|
| 과제고유번호 | 44947-2                 |
| 부처명    | 지식경제부                   |
| 연구사업명  | 지역혁신센터사업                |
| 연구과제명  | 플라즈마를 이용한 악취 오염물질 처리공정  |
| 기 여 율  | 1/1                     |
| 주관기관   | 인하대학교 산학협력단             |
| 연구기간   | 2012.03.01 ~ 2013.02.28 |

---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

플라즈마 발생장치에 플라즈마 가스로 스팀을 공급하는 단계(단계1);

폐 폴리프로필렌 수지를 반응로에 공급하는 단계(단계2); 및

상기 플라즈마 발생장치에 의해 생성된 스팀 플라즈마를 반응로에 공급하여 폐 폴리프로필렌 수지를 가스화 반응시켜 합성가스를 생산하는 단계(단계3);

를 포함하는 것을 특징으로 하는 스팀 플라즈마 공정을 이용한 폐 폴리프로필렌 수지로부터의 합성가스 제조방법.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 단계 1의 플라즈마 발생장치는 플라즈마 생성부, 전력을 공급하기 위한 전원공급부 및 스팀을 공급하기 위한 스팀공급부를 포함하는 것을 특징으로 하는 스팀 플라즈마 공정을 이용한 폐 폴리프로필렌 수지로부터의 합성가스 제조방법.

### 청구항 3

제 2 항에 있어서, 상기 플라즈마 생성부는 비이송식 스팀 플라즈마 토치를 포함하는 것을 특징으로 하는 스팀 플라즈마 공정을 이용한 폐 폴리프로필렌 수지로부터의 합성가스 제조방법.

### 청구항 4

제 2 항에 있어서, 상기 전원공급부는 플라즈마 발생장치에 100 kW 내지 150 kW의 전력을 공급하는 것을 특징으로 하는 스팀 플라즈마 공정을 이용한 폐 폴리프로필렌 수지로부터의 합성가스 제조방법.

### 청구항 5

제 2 항에 있어서, 상기 스팀공급부는 플라즈마 발생장치에 온도가 150 ℃ 내지 300 ℃이고 압력이 3 bar 내지 10 bar인 스팀을 15 kg/h 내지 30 kg/h의 유량으로 공급하는 것을 특징으로 하는 스팀 플라즈마 공정을 이용한 폐 폴리프로필렌 수지로부터의 합성가스 제조방법.

### 청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 단계 2의 폐 폴리프로필렌 수지 내 탄소의 몰수는 가스화반응기에 공급되는 스팀 내 산소의 몰수에 대하여 0.5 배 내지 1.5 배로 플라즈마 발생장치에 공급되는 것을 특징으로 하는 스팀 플라즈마 공정을 이용한 폐 폴리프로필렌 수지로부터의 합성가스 제조방법.

### 청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 단계 1 이전에 반응로를 800 ℃ 내지 1500 ℃의 온도로 예열하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 스팀 플라즈마 공정을 이용한 폐 폴리프로필렌 수지로부터의 합성가스 제조방법.

#### 청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 폐 폴리프로필렌 수지는 1 mm 내지 5 mm의 길이로 파쇄된 후 반응로로 공급되는 것을 특징으로 하는 스팀 플라즈마 공정을 이용한 폐 폴리프로필렌 수지로부터의 합성가스 제조방법.

#### 청구항 9

제 1 항에 있어서, 상기 단계 3의 가스화반응은 1300 내지 1500 ℃의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 스팀 플라즈마 공정을 이용한 폐 폴리프로필렌 수지로부터의 합성가스 제조방법.

#### 청구항 10

제 1 항에 있어서, 상기 제조방법은 단계 3 이후에 추가적으로 미반응 물질의 가스화반응을 수행하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 스팀 플라즈마 공정을 이용한 폐 폴리프로필렌 수지로부터의 합성가스 제조방법.

#### 청구항 11

제 10 항에 있어서, 상기 가스화반응은 1200 ℃ 내지 1400℃의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 스팀 플라즈마 공정을 이용한 폐 폴리프로필렌 수지로부터의 합성가스 제조방법.

#### 청구항 12

제 10 항에 있어서, 상기 추가적인 가스화반응은 사이클론 형태의 반응기에서 수행되는 것을 특징으로 하는 스팀 플라즈마 공정을 이용한 폐 폴리프로필렌 수지로부터의 합성가스 제조방법.

#### 청구항 13

제 12 항에 있어서, 상기 사이클론 형태의 반응기는 반응기를 가열하기 위한 버너를 구비하는 것을 특징으로 하는 스팀 플라즈마 공정을 이용한 폐 폴리프로필렌 수지로부터의 합성가스 제조방법.

#### 청구항 14

제 1 항에 있어서, 상기 제조방법은 생산된 합성가스를 연소시켜 처리하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 스팀 플라즈마 공정을 이용한 폐 폴리프로필렌 수지로부터의 합성가스 제조방법.

#### 청구항 15

제 14 항에 있어서, 상기 합성가스를 연소시켜 처리하는 단계는 1100 ℃ 내지 1300 ℃의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 스팀 플라즈마 공정을 이용한 폐 폴리프로필렌 수지로부터의 합성가스 제조방법.

### 명세서

### 기술분야

본 발명은 스팀 플라즈마 공정을 이용한 폐 폴리프로필렌 수지로부터의 합성가스 제조방법에 관한 것이다.

[0001]

## 배경 기술

- [0002] 플라스틱은 가공성, 경량성, 강인성, 내부식성, 착색성 및 대량생산성 등으로 인해 현대에는 전기, 전자를 비롯한 기타 여러 분야에서 꼭 필요한 재료로서 다양하게 사용되고 있다. 그중 폴리프로필렌은 식기, 물통, 목욕용품 등의 가족용품이나 완구 등의 약전기거나 자동차부품 등의 공업용품에 사용되고, 또한 폴리프로필렌 필름은 강력하고 질기며 투명성 또한 우수하여 포장용 필름으로서 대량으로 사용되고 있다. 이외에도 화물포장용 끈, 묶음 테이프, 섬유 등으로 널리 사용되고 있다.
- [0003] 이는 폴리프로필렌이 폴리에틸렌과 비교하여 대부분 비슷한 성질을 가지나, 인장강도, 굽힘강도 강성 등이 크고 연화온도는 현저히 높으며, 성형품의 투명성, 표면광택은 양호하며 성형수축률이 작다는 우수성이 있기 때문이다.
- [0004] 플라스틱은 이러한 우수성으로 인하여 널리 사용되고 있으나, 이에 따라 플라스틱 폐기물이 다량 발생하여 폐플라스틱의 처리문제가 사회적인 이슈가 되고 있다. 기존의 폐 플라스틱 처리 방식은 대부분 소각, 매립, 재활용에 의존하였다. 소각은 폐기물의 감량화와 폐열회수의 이중효과를 얻을 수 있는 일반적으로 가장 손쉬운 방법이지만 폐기물 폐합성수지와 같은 고분자 폐기물을 직접 소각할 때 발생하는 오염물질로 인하여 문제점이 따른다. 특히 폐 플라스틱의 소각과정 중에 발생하는 2차 오염물질인 일산화탄소, 염화수소, 다이옥신과 중금속 노출의 문제점이 해결되어야 한다. 또한 매립의 경우 분해가 어려워 토양오염은 물론 매립지의 안정화를 저해한다. 따라서 이러한 문제점들을 해결함과 동시에 좀더 합리적이고 효율적인 플라스틱의 처리 처분을 위한 재활용기술의 개발이 필요하다.
- [0005] 현재 소각에 의한 처리도는 약 4 % 정도로, 거의 전량을 매립에 의존하고 있는 실정이다. 매립과정의 가장 큰 문제점은 다량의 부지가 필요하다는 단점 이외에 침출수로 인한 2차 오염이 사회적으로 심각한 문제를 일으키고 있어 향후 필연적으로 소각의 절대량을 늘릴 수밖에 없는 실정이다. 그러나 소각 또한 다이옥신이나 퓨란 같은 맹독성 유해물질이 발생되어 환경문제를 일으키는 문제점이 있어 소각공정을 거치면서도 다이옥신, 퓨란 등의 2차 오염물질의 발생을 억제할 수 있는 공정개발이 시급하다 할 수 있다. 따라서 플라즈마와 같은 고온발생장치를 사용하여 2차오염물질을 억제하는 공정의 개발에 대한 연구가 많이 진행되고 있다.
- [0006] 초고온의 플라즈마를 이용하여 일반 폐기물을 열분해하는 공정에서, 열원으로 사용되는 플라즈마는 기체, 액체, 고체 외에 특정 에너지에 의하여 전자가 여기되어 원자와 분리된 상태로 존재하는 상태로써 제 4의 물질이라 칭한다. 이러한 플라즈마 상태에 도달하면 매우 높은 에너지를 잠열로 보유하게 되지만 불안정한 상태에 놓이게 된다. 그러나 불안정한 상태를 유지시켜주는 계를 제거하거나 이 계에서 벗어날 경우는 국부적으로는 이온화되어 있어 전하를 띠지만 전체적으로는 전기적으로 중성상태에 놓이게 된다. 플라즈마의 온도는 불꽃의 내외부에서 크게 차이가 나지만 중심부의 온도는 1만에서 2만 ℃ 정도로 추정되며 외부의 온도는 3000 ℃ 내지 4000 ℃ 정도로 추정된다.
- [0007] 이러한 플라즈마의 특성을 이용하여 반응로를 1300 ℃ 이상의 고온으로 유지시킴으로써 열분해를 일으켜 이 온도영역에서의 평형 상에 해당하는 이산화탄소, 수소 등의 가스를 형성시킬 수 있다. 또한 고온에서 발생이 억제되거나 또는 분해되는 특성이 있는 다이옥신, 퓨란 등의 2차 오염물질의 배출을 극소화시켜 2차적 환경오염 요인을 제거할 수 있다. 따라서 플라즈마 공정은 빠른 열분해속도와 효율을 얻을 수 있는 장점이 있다. 뿐만 아니라 소각 후 잔류물은 유리화하여 안정하게 처리할 수 있고 재가 발생하지 않으며 소규모의 소각시설을 운영할 수 있어 폐기물 처리 및 연료원 확보에 유리하다.
- [0008] 대한민국 공개특허 제 10-2008-0045574 호는 플라즈마 열분해 공정기술을 이용하여 폐기물로부터 합성가스를 정제하는 공정 및 장치에 관한 것으로, 상기 발명에 따르면 각종 폐기물들을 열분해-용융시켜 용융되어 배출되는 슬래그를 유리화하여 재활용하고, 열분해된 가스는 개발/적용된 정제시설을 거쳐 정제된 합성가스를 생산하며,

정제된 합성가스는 개발된 자원화시설을 적용하여 고순도 수소, 일산화탄소, 메탄올 등의 연료가스를 생산, 가스터빈발전 및 가스엔진 발전을 통한 전기생산, 유가금속 회수, 석탄 가스화, 탄소 배출권 확보 등으로 응용분야를 확대할 수 있는 폐기물로부터의 합성가스 정제 공정 및 장치에 대하여 기재하고 있다.

[0009] 대한민국 공개특허 제 10-2012-0033682 호는 폐폴리머 절연물 처리장치 및 방법에 관한 것으로, 상기 발명에 따르면 폐폴리머 절연물의 열분해가 일어나는 장치; 열분해 장치와 연결되어 열분해 장치에서 생성된 열분해 가스에 플라즈마를 공급하는 플라즈마 장치; 플라즈마 장치와 연결되어 열분해 가스의 가스화 반응이 일어나는 가스화 반응장치; 가스화 반응장치와 연결되어 가스화 반응으로 얻어진 가스를 냉각시키는 냉각장치; 냉각장치와 연결되어 냉각된 가스를 정제하는 세정장치; 및 세정장치와 연결되어 정제된 가스를 회수하는 가스회수장치를 포함하는 폐폴리머 절연물 처리장치에 대하여 기재하고 있다.

[0010] 그러나 상기 발명들은 폐기물들을 플라즈마 가스화하므로 합성가스 이외의 가스들이 발생하여 이를 제거하기 위한 공정을 추가적으로 설치하여야 한다는 문제점이 있다.

[0011] 이에, 본 발명의 발명자들은 스팀 플라즈마 공정을 이용하여 폐 폴리프로필렌 수지만을 가스화 처리하면 황화수소 및 질산 등의 가스가 발생하지 않아 추가적인 공정설계가 없이 폐 폴리프로필렌을 합성가스로 재활용할 수 있고, 공정상 반응 온도 및 폐 폴리프로필렌 상의 탄소에 대한 스팀 플라즈마 내의 산소 비율을 조절하여 합성가스 생성 효율을 증가시킬 수 있음을 알게되어 본 발명을 완성하였다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

- [0012] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제 10-2009-0045574 호 (공개일: 2009년 5월 8일)  
(특허문헌 0002) 대한민국 공개특허 제 10-2012-0033682 호 (공개일: 2012년 4월 9일)

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0013] 본 발명의 목적은 스팀 플라즈마 공정을 이용한 폐 폴리프로필렌 수지로부터의 합성가스 제조방법을 제공하는 데 있다.

### 과제의 해결 수단

- [0014] 이를 위하여 본 발명은
- [0015] 플라즈마 발생장치에 플라즈마 가스로 스팀을 공급하는 단계(단계1);
- [0016] 폐 폴리프로필렌 수지를 반응로에 공급하는 단계(단계2); 및
- [0017] 상기 플라즈마 발생장치에 의해 생성된 스팀 플라즈마를 반응로에 공급하여 폐 폴리프로필렌 수지를 가스화 반응시켜 합성가스를 생산하는 단계(단계3);
- [0018] 를 포함하는 것을 특징으로 하는 스팀 플라즈마 공정을 이용한 폐 폴리프로필렌 수지로부터의 합성가스 제조방법을 제공한다.

## 발명의 효과

[0019] 본 발명에 따른 스팀 플라즈마 공정을 이용한 폐 폴리프로필렌 수지로부터의 합성가스 제조방법은 플라즈마의 고열을 이용하여 폐 폴리프로필렌 수지를 가스화처리하는 방법이다. 본 발명에 따르면 폐 폴리프로필렌 수지를 스팀플라즈마 공정을 이용하여 가스화시킴으로써 폐 폴리프로필렌을 직접 소각하여 발생가능한 2차 오염물질들의 발생을 방지할 수 있고, 폐 폴리프로필렌의 매립으로부터 발생가능한 매립지의 안정성 저해 문제를 방지할 수 있다. 또한, 본 발명에 따르면 폐 폴리프로필렌 수지로부터 일산화탄소 및 수소의 합성가스가 80 % 이상의 생성율로 합성될 수 있고, 상기 합성가스를 메탄올, 암모니아 등의 생산공정에서 원료가스로 사용할 수 있어 재 활용이 가능하다.

## 도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 본 발명에 따른 스팀플라즈마를 이용한 폐 폴리프로필렌 수지로부터의 합성가스 발생 및 처리 공정에 관한 도식도이고;

도 2는 본 발명에 따른 스팀플라즈마를 이용한 폐 폴리프로필렌 수지로부터의 합성가스의 발생 및 처리에 관한 공정의 흐름도이다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 본 발명의 목적은 폐 폴리프로필렌 수지를 스팀 플라즈마를 이용하여 합성가스화하여 처리하여 재활용하는 공정을 제공하는 데 있다. 이를 위하여 본 발명은 스팀 플라즈마를 이용하여 폐 폴리프로필렌 수지를 열분해하여 합성가스를 제조하는 방법을 제공한다.

[0022] 본 발명은

[0023] 플라즈마 발생장치에 플라즈마 가스로 스팀을 공급하는 단계(단계1);

[0024] 폐 폴리프로필렌 수지를 반응로에 공급하는 단계(단계2); 및

[0025] 상기 플라즈마 발생장치에 의해 생성된 스팀 플라즈마를 반응로에 공급하여 폐 폴리프로필렌 수지를 가스화 반응시켜 합성가스를 생산하는 단계(단계3);

[0026] 를 포함하는 것을 특징으로 하는 스팀 플라즈마 공정을 이용한 폐 폴리프로필렌 수지로부터의 합성가스 제조방법을 제공한다.

[0027] 이하 본 발명을 각 단계별로 상세히 설명한다.

[0028] 본 발명에 있어서, 상기 단계 1은 플라즈마 발생장치에 플라즈마 가스로 스팀을 공급하는 단계이다. 상기 플라즈마 공급장치는 공급된 플라즈마 가스로부터 플라즈마를 형성시키고 이로부터 발생하는 플라즈마를 가스화반응기에 공급하여 탄화수소연료를 가스화시키기 위한 산소를 제공하며, 가스화반응기의 온도를 조절하는 역할을 한다. 구체적으로, 플라즈마 발생장치는 공급된 스팀으로부터 스팀 플라즈마를 형성시키고, 형성된 스팀 플라즈마는 0 라디칼, H 라디칼 및 OH 라디칼을 생성시킨다. 상기 라디칼들은 가스화반응기에 공급되어 스팀 플라즈마 화염을 일으켜 가스화반응기의 온도를 조절할 수 있다. 또한, 스팀을 플라즈마 가스로 사용함으로써 스팀이 플라즈마 상태가 되었을 때, 스팀에서 분해되어 나오는 수소와 산소 라디칼들에 의해 가스화반응을 더욱 활발하게 진행시킬 수 있는 효과를 얻을 수 있는 장점이 있다.

[0029] 본 발명에 있어서, 상기 단계 1의 플라즈마 발생장치는 플라즈마 생성부, 전력을 공급하기 위한 전원공급부 및 스팀을 공급하기 위한 스팀공급부를 포함하는 것이 바람직하다.

- [0030] 본 발명에 있어서, 상기 플라즈마 생성부는 비이송식 스팀 플라즈마 토치를 포함하는 것이 바람직하다. 종래 플라즈마를 이용한 가스화공정에서 사용되었던 마이크로웨이브 열 플라즈마는 대용량의 전원을 공급하는데 어려움이 있을 뿐만 아니라 전원공급장치의 가격이 비싸다는 단점이 있다. 또한, 대용량의 전원을 이용한 플라즈마 방전 안정성이 확보되어 있지 않으며, 만약의 경우 전자파가 외부로 방출되면 인체 및 전자기기에 악영향을 미칠 수 있다는 단점이 있다.
- [0031] 반면, 본 발명에서 사용되는 비이송식 스팀 플라즈마 토치를 이용한 열플라즈마의 경우 대용량의 전원공급장치의 설계가 용이하고 가격이 싸다는 장점이 있다. 또한 대용량의 전원을 이용한 상압플라즈마 방전 안정성이 확보되어 있어 마이크로웨이브 플라즈마나 고주파(RF) 플라즈마에 비해 플라즈마 방전 안정성 및 운전이 용이하다는 장점이 있다.
- [0032] 본 발명에 있어서, 상기 전원공급부는 플라즈마 발생장치에 100 kW 내지 150 kW의 전력을 공급하는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 110 kW 내지 130 kW가 좋다. 플라즈마 토치의 용량은 약 150 kW로, 플라즈마 토치의 용량은 설비의 폐기물 처리 용량에 직접 관계되는 것으로 플라즈마 토치에 사용되는 실제 전력량과 그 외 전체 설비에 사용되는 전력량을 합하면 110 kW 내지 130 kW가 요구된다. 전력이 100 kW 미만인 경우 본 장치에서의 폐기물 처리량에 적절한 양의 전력이 공급되지 않아 폐기물이 충분히 가스화되지 못할 수 있다는 문제점이 있고, 150 kW를 초과하는 경우 필요 이상의 에너지가 공급되어 에너지 공정상 낭비가 발생한다는 문제점이 있다.
- [0033] 본 발명에 있어서, 상기 스팀공급부는 플라즈마 발생장치에 온도가 150 내지 300 ℃이고 압력이 3 bar 내지 10 bar인 스팀을 15 kg/h 내지 30 kg/h의 유량으로 공급하는 것이 바람직하다. 상기 스팀공급부는 상기 온도, 압력 및 유량범위 내에서 스팀을 공급하여야 하는데, 이는 상기 범위 내에서 플라즈마 스팀의 아크가 정상적으로 유지될 수 있기 때문이다. 또한, 합성가스를 최대로 생성하려면 스팀 내부에 포함된 수분을 최대한 제거하여야 하는데, 100 ℃ 이상의 온도에서 스팀이 생성되면 수분을 함유하므로 스팀 제너레이터를 통해 수분을 제거한 건조한 스팀을 사용하여야 한다. 스팀의 온도가 150℃ 미만인 경우 스팀 플라즈마에 수분이 포함되어 합성가스 생성량이 저하될 수 있다는 문제점이 있고, 300 ℃를 초과하는 경우 건조한 스팀 플라즈마를 제조하기 위한 필요 이상으로 에너지가 공급되어 에너지 공정상 경제성이 저하된다는 문제점이 있다.
- [0034] 본 발명에 있어서, 상기 단계 2의 폐 폴리프로필렌 수지 내 탄소의 몰수는 가스화반응기에 공급되는 스팀 내 산소의 몰수에 대하여 0.5 배 내지 1.5 배로 플라즈마 발생장치에 공급되는 것이 바람직하다. 상기 폐 폴리프로필렌 수지 내 탄소의 몰수가 가스화반응기에 공급되는 스팀 내 산소의 몰수에 대하여 0.5 배 미만으로 플라즈마 발생장치에 공급되는 경우 폐 폴리프로필렌 수지가 완전연소할 확률이 커지게 되어 이산화탄소 발생량이 증가하므로 합성가스의 발생량이 저하되는 문제가 있을 수 있다. 또한, 1.5 배를 초과하여 공급되는 경우 공급되는 스팀의 부족으로 인하여 폐 폴리프로필렌 수지의 가스화반응이 충분히 진행되지 않을 수 있어 합성가스의 발생량이 저하되어, 에너지 전환효율이 낮아 경제성에 문제가 있을 수 있다. 이때, 스팀 내 산소의 몰수에 대한 폐 폴리프로필렌 수지 내 탄소의 몰수(C/O 비율)는 하기 반응식 1에 따라 화학양론적으로 1:1의 비율에서 최적의 합성가스를 생성할 수 있다.
- [0035] <반응식 1>
- [0036] 
$$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$$
- [0037] 본 발명에 따른 스팀 플라즈마 공정을 이용한 폐 폴리프로필렌 수지로부터의 합성가스 제조방법에 있어서, 상기 단계 1 이전에 반응로를 800 ℃ 내지 1500 ℃의 온도로 가열하는 단계를 더 포함하는 것이 바람직하다. 폐 폴리프로필렌 수지를 반응로에 공급하기 이전에 버너를 이용하여 반응로를 가열함으로써, 플라즈마 스팀만으로 반응로를 반응온도까지 가열하는 경우에 비하여 에너지를 절감하는 효과를 얻을 수 있다. 상기 반응로의 온도가 800 ℃ 미만으로 가열되는 경우 스팀 플라즈마 토치로 반응로내 온도를 반응온도까지 급격히 올리면 반응로내 내화

물이 노화될 수 있다는 문제점이 있고, 1500 ℃를 초과하여 가열되는 경우 플라즈마 반응에 필요한 반응온도를 초과하는 온도까지 가열함으로써 공정상 과도한 에너지가 사용되고, 반응로내 내화물이 약 1600 ℃ 내지 1700 ℃까지 견딜 수 있으므로 1500 ℃를 초과하는 경우 반응로가 노화될 수 있다는 문제점이 있다.

[0038] 본 발명에 있어서, 상기 단계 2는 폐 폴리프로필렌 수지를 반응로에 공급하는 단계이다. 폴리프로필렌 수지는 프로필렌을 중합하여 얻는 열가소성 수지로, 아이소택틱(isotactic) 구조를 가지는 탄화수소이다. 본 발명에 따르면 폐 폴리프로필렌 수지를 열처리하는 과정없이 직접 스팀 플라즈마와 반응시켜 가스화함으로써 이산화탄소, 일산화탄소, 메탄 가스, 수소와 같은 기체가 발생할 수 있다. 이때, 반응기 내를 환원분위기로 유지하여 부분산화 반응이 우세하게 진행되도록 하면 수소와 일산화탄소가 주로 발생하여 폐 폴리프로필렌 수지로부터 합성가스를 얻을 수 있다.

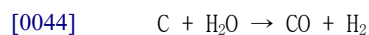
[0039] 본 발명에 있어서, 폐 폴리프로필렌 수지는 호퍼(hopper)와 같은 장치를 이용하여 가스화 반응기에 공급할 수 있으나 폐 폴리프로필렌 수지를 용이하게 공급할 수 있는 장치라면 이에 제한되지 않는다.

[0040] 본 발명에 있어서, 상기 폐 폴리프로필렌 수지는 1 mm 내지 5 mm의 길이로 파쇄된 후 반응로로 공급되는 것이 바람직하다. 폴리프로필렌 수지를 파쇄하여 공급하는 것은 폐 폴리프로필렌 수지의 표면적을 넓혀 가스화반응을 신속하게 수행하기 위한 것으로 상기 범위 내에서 가스화 반응 속도가 가장 우수하다. 폐 폴리프로필렌 수지의 길이가 1 mm 미만으로 파쇄되는 경우 폐 폴리프로필렌 수지를 파쇄하기 위하여 파쇄 비용이 크게 상승하여 공정상 경제성이 저하된다는 문제점이 있고, 5 mm를 초과하여 파쇄되는 경우에는 적정 반응로내 온도인 1300 ℃ 내지 1400 ℃에서 폐 폴리프로필렌 수지의 가스화반응 속도가 저하된다는 문제점이 있다.

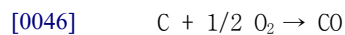
[0041] 본 발명에 따른 스팀 플라즈마 공정을 이용한 폐 폴리프로필렌 수지로부터의 합성가스 제조방법에 있어서, 상기 단계 3은 플라즈마 발생장치에 의해 생성된 스팀 플라즈마를 반응로에 공급하여 폐 폴리프로필렌 수지를 가스화 반응시켜 합성가스를 생산하는 단계이다.

[0042] 폐 폴리프로필렌 수지의 가스화 반응은 크게 <반응식 1> 내지 <반응식 3>으로 나타낼 수 있다.

[0043] <반응식 1>



[0045] <반응식 2>



[0047] <반응식 3>



[0049] 예를 들면, 플라즈마 발생장치에 스팀을 공급하여 생성된 스팀 플라즈마를 가스화 반응기에 공급하여 폐 폴리프로필렌 수지를 가스화하면, 상기 스팀이 분해되어 생성된 H 라디칼 및 OH 라디칼들에 의해 폐 폴리프로필렌 수지의 가스화반응이 진행되면서 수소가스와 일산화탄소의 합성가스가 발생하게 된다. 구체적으로 상기 가스화반응은 <반응식 1>로 나타낼 수 있다. 이때, 상기 가스화반응에서 탄소는 <반응식 2>와 같이 부분 산화되거나 <반응식 3>과 같이 완전 산화될 수 있다.

[0050] 따라서, 합성가스를 효과적으로 생성하기 위해서는 환원분위기를 유지시켜 탄소의 부분 산화가 더 우세하게 일어나도록 조절하는 것이 중요하므로 본 발명에서는 별도의 산소공급원 없이 플라즈마 가스로서 스팀을 단독으로

사용하여 상기 목적을 달성할 수 있다.

- [0051] 본 발명에 있어서, 상기 단계 3의 가스화반응은 1300 ℃ 내지 1500 ℃의 온도에서 수행되는 것이 바람직하다. 반응온도가 1300 ℃ 미만인 경우 폐 폴리프로필렌 수지 가스화반응의 반응속도가 낮아 합성가스가 충분히 생성되지 못한다는 문제점이 있고, 반응로내 내화물이 약 1600℃ 내지 1700℃까지 견딜 수 있으므로 1500 ℃를 초과하는 경우 반응로가 노화될 수 있다는 문제점이 있다. 또한, 반응로내 압력은 생성된 합성가스를 2차연소로를 거쳐 완전 연소된 가스를 배기부로 배출할 수 있도록 - 50 Pa 내지 - 200 Pa로 설정되는 것이 바람직하다.
- [0052] 본 발명에 있어서, 상기 제조방법은 단계 3 이후에 추가적으로 미반응 물질의 가스화반응을 수행하는 단계를 더 포함하는 것이 바람직하다. 반응기에서 미처 가스화되지 못한 미연분과 탄화수소들이 더 긴 시간 동안 체류하면서 가스화반응을 수행함으로써 합성가스로의 전환율을 높일 수 있다.
- [0053] 본 발명에 있어서, 상기 추가적인 가스화반응은 사이클론 형태의 반응기에서 수행될 수 있으나, 미연분 및 반응하지 않은 폐 폴리프로필렌 수지들을 모두 가스화시키기 위하여 상기 반응물들의 체류시간을 늘릴 수 있도록 디자인된 것이라면 이에 제한 없이 사용할 수 있다. 상기 사이클론 형태의 반응기를 이용하면 반응기 내에서 선회류가 형성되어 합성가스를 형성하기 위한 체류시간이 연장되어 합성가스의 생성반응이 완료될 수 있다.
- [0054] 본 발명에 있어서, 상기 가스화반응은 1200 ℃ 내지 1400℃의 온도에서 수행되는 것이 바람직하다. 상기 가스화반응은 반응로내 온도가 약 1300 ℃ 내지 1400 ℃에서 최대의 합성가스 생성량을 얻을 수 있다. 반응온도가 1200℃ 미만인 경우 가스화반응의 반응속도가 낮아 가스화반응이 충분히 이루어지지 못한다는 문제점이 있고, 1400℃를 초과하는 경우 합성가스 생성량이 저하된다는 문제점이 있다. 또한, 반응로내 압력은 생성된 합성가스를 2차연소로를 거쳐 완전 연소된 가스를 배기부로 배출할 수 있도록 - 50 Pa 내지 - 200 Pa로 설정되는 것이 바람직하다.
- [0055] 본 발명에 있어서, 상기 사이클론 형태의 반응기는 반응기를 가열하기 위한 버너를 구비하는 것이 바람직하다. 상기 사이클론 형태의 반응기에서 추가적인 가스화반응을 수행할 수 있도록 반응온도를 조절하기 위하여, 반응기를 가열하기 위한 버너를 상기 반응기에 구비하는 것이 바람직하다.
- [0056] 본 발명에 있어서, 상기 제조방법은 생산된 합성가스를 연소시켜 처리하는 단계를 더 포함할 수 있다. 본 발명에 따라 제조되는 합성가스 중 일산화탄소의 경우 인체에 유해한 물질이므로 외부로 유출되지 않도록 완전연소시켜 배출하는 것이 중요하다.
- [0057] 상기 생산된 합성가스를 연소시켜 처리하는 단계는
- [0058] 완전연소 반응을 만들어 내기 위한 2차 연소로;
- [0059] 2차 연소용 버너와 2차 연소로에 공기를 주입시켜주는 연소용공기 공급팬(combustion fan);
- [0060] 2차 연소로 후단에 공기를 넣어 후단의 온도를 낮추어주는 외부공기 공급팬(fresh fan);
- [0061] 배기가스를 급랭시키기 위한 쿼ن처(quencher);
- [0062] 2차 연소로의 압력과 온도를 조절할 수 있는 유인 통풍기(I.D. fan); 및
- [0063] 2차 연소로에서 완전연소된 배기가스를 내보내어 주는 배기부(stack);
- [0064] 를 포함하는 합성가스 제조장치를 이용하여 수행될 수 있다.

[0065] 상기 생산된 합성가스를 연소시켜 처리하는 단계를 수행하기 위한 장치는 도 1을 통해 상세히 설명한다.

[0066] 도 1을 참조하면, 상기 단계를 수행하기 위한 장치는 후처리부분(300)에 해당하는 장치들로 본체부분(200)에서 생성된 합성가스가 채널(55)을 통해 2차 연소로(70)에서 완전연소된 후 쿨처(80)에서 급랭시킨 후 배기부(120)를 통해 배출될 수 있다. 이때, 2차 연소로(70)에는 2차 연소용 버너와 2차 연소로에 공기를 주입시켜주는 연소용공기 공급팬(90)과 2차 연소로 후단에 공기를 넣어 후단의 온도를 낮추어주는 외부공기 공급팬(100) 및 2차 연소로의 압력과 온도를 조절할 수 있는 유인 통풍기(I.D. fan)(110)이 연결되어 완전연소 및 배기가스 배출을 위한 공정조건을 조절할 수 있다.

[0067] 본 발명에 있어서, 상기 합성가스를 연소시켜 처리하는 단계는 1100 ℃ 내지 1300 ℃의 온도에서 수행되는 것이 바람직하다. 본 발명에 따른 장치는 폐기물을 처리하여 합성가스를 제조하는데, 합성가스를 이용하여 신재생에너지를 만드는 것이 최종 목적이거나 본 장치에는 합성가스를 이용하기 위한 장치는 장착되어 있지 않으므로 생성된 합성가스를 완전연소하여 대기중으로 배출함으로써 폐기물을 제거할 수 있다. 상기 온도범위는 2차 연소로의 일반적인 처리 온도로, 연소가 1100 ℃ 미만에서 수행되는 경우 완전연소가 충분히 수행되지 않을 수 있다는 문제점이 있고, 1300 ℃의 온도에서 수행되는 경우 필요이상의 에너지가 공급되어 에너지 공정상 경제성이 저하된다는 문제점이 있다.

[0068] 이하 본 발명을 실시예를 통하여 더욱 구체적으로 설명한다. 단, 하기 실시예들은 본 발명의 설명을 위한 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0069] <실시예 1>

[0070] 단계 1: 반응로를 토치 운전에 앞서 버너를 이용하여 예열하여 반응로 내부 온도가 800 ℃에 도달한 후, 버너를 운전중지하여 반응로에서 제거한 다음 반응로 내에 장착되어 있는 스팀 토치를 점화하여 반응로내 온도를 상승시켰다. 플라즈마 가스는 1차적으로 공기를 사용하여 플라즈마를 발생시켰고, 반응로 내의 온도가 1000 ℃가 되면 플라즈마 가스를 공기에서 스팀으로 100 % 전환하였다.

[0071] 단계 2: 가스화로 하부 온도가 1000 ℃가 되었을 때 길이가 5 mm가 되도록 분쇄된 폐 폴리프로필렌 수지를 호퍼(20)를 통해 가스화반응로(30)에 공급하였다. 이때, 폐 폴리프로필렌 수지 내 탄소의 몰수의 스팀 플라즈마에 포함된 산소의 몰 수에 대한 비율인 C/O 비율은 0.4가 되도록 폐 폴리프로필렌 수지를 공급하였다.

[0072] 단계 3: 상기 플라즈마 발생장치에 의해 생성된 스팀 플라즈마를 반응로에 공급하여 폐 폴리프로필렌 수지를 가스화실(제 1 가스화반응로)에서 가스화 반응시켜 합성가스를 생산하였다. 가스화실(제 1 가스화반응로)에서 미반응된 반응물들은 사이클론실(제 2 가스화반응로)로 이동하여 합성가스의 생성반응을 완료하였다.

[0073] 상기 실시예 1의 단계들은 하기 도 1 중 본체부분(200)에 해당하는 장치를 이용하여 수행되었고, 실험조건은 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

|           |            |             |
|-----------|------------|-------------|
| 전원공급부     | 공급전력(kW)   | 120         |
|           | 전압(V)      | 450         |
|           | 전류(A)      | 270         |
| 스팀공급구     | 공급압력(bar)  | 6           |
|           | 공급온도(℃)    | 200         |
|           | 공급량(kg/hr) | 25          |
| 제 1 가스화반응 | 반응기압력(Pa)  | -50 내지 -200 |
|           | 반응기온도(℃)   | 1400        |
| 제 2 가스화반응 | 반응기압력(Pa)  | -50 내지 -200 |
|           | 반응기온도(℃)   | 1300        |

[0075] <실시예 2>

[0076] 본 발명에 따른 실시예 1의 단계 2에서 C/O 비율이 0.7이 되도록 폐 폴리프로필렌 수지가 공급되는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 합성가스를 제조하였다.

[0077] <실시예 3>

[0078] 본 발명에 따른 실시예 1의 단계 2에서 C/O 비율이 1.0이 되도록 폐 폴리프로필렌 수지가 공급되는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 합성가스를 제조하였다.

[0079] 분석 1. 플라즈마 가스화제의 결정

[0080] 실험에 앞서, 플라즈마 가스화제를 결정하기 위하여 가스화제로 공기, 산소, 스팀을 사용하였을 때 1000℃에서의 합성가스 발열량, 전환율 및 H<sub>2</sub>/CO의 비율에 대하여 이론적인 열역학적 분석을 열역학적 평형계산 프로그램을 이용하여 수행하였고, 그 결과는 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

[0081]

|                                          | 공기   | 산소   | 스팀   |
|------------------------------------------|------|------|------|
| 합성가스<br>최대 발열량<br>(kcal/m <sup>3</sup> ) | 1559 | 3035 | 3048 |
| 합성가스<br>최대 생성율<br>(vol.%)                | 51   | 99   | 99   |
| H <sub>2</sub> /CO 비율<br>최대값             | 1.0  | 1.0  | 2.0  |

[0082] 표 2에 따르면, 플라즈마 가스화제로 공기를 사용하는 경우 발열량이 1500 kcal/m<sup>3</sup>으로 가장 낮는데, 이는 공기 중에 질소가 포함되어 있어 Syn-gas 제조시 질소의 부피%가 높아 수소(H<sub>2</sub>)와 일산화탄소(CO)의 부피%가 낮아지기 때문이다.

[0083] 또한, 합성가스의 생성율은 산소와 스팀의 경우 최대 98 vol.%까지 상승하나 공기의 경우 50 볼륨%까지 생성되는 것으로 확인되었다.

[0084] 또한, 가스화 반응 후 생성되는 합성가스 중 H<sub>2</sub>/CO의 비율을 보면 스팀에서는 2.0까지 상승하나, 산소와 공기의 경우 1.0까지만 가능한 것으로 확인되었다.

[0085] 따라서 상기 표 2에 따른 이론적인 열역학적 분석에 따르면 플라즈마 가스화제로 공기에 비해 산소와 스팀을 이용하는 것이 가스화 반응에 유리하다는 것을 알 수 있다.

[0086] 그러나 산소를 가스화제로 사용할 경우 별도의 산소공급용 탱크를 마련하여 외부로부터 생성된 산소를 이용하거나 물을 전기분해하여 생성된 산소를 이용하여야 하는 문제점이 있으므로, 스팀발생장치를 이용하여 기화시킨 물 즉, 스팀을 가스화제로 사용하는 것이 가장 바람직하다.

[0087] <실험예 1> C/O ratio에 따른 발생가스의 농도변화

[0088] 본 발명에 따른 실시예 1에서 폐 폴리프로필렌 수지에 함유된 탄소농도와 플라즈마 가스로 사용된 스팀 중의 산소농도를 기준으로 하는 C/O ratio에 따른 발생가스의 농도변화에 대해 알아보기 위하여 GC 분석기를 이용하여

합성가스 중  $H_2$ , CO,  $CH_4$  및  $CO_2$  의 농도를 측정하였고, 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

| C/O ratio | $H_2$<br>(부피%) | CO<br>(부피%) | $CH_4$<br>(부피%) | $CO_2$<br>(부피%) |
|-----------|----------------|-------------|-----------------|-----------------|
| 실시예 1     | 56.11          | 20.95       | 0.39            | 8.66            |
| 실시예 2     | 56.33          | 24.83       | 2.90            | 5.16            |
| 실시예 3     | 56.47          | 25.08       | 5.22            | 4.83            |

표 3에 따르면, C/O 비율이 증가함에 따라 수소( $H_2$ ), 일산화탄소(CO)와 메탄가스( $CH_4$ )의 농도는 증가하고, 이산화탄소( $CO_2$ )의 농도는 감소하는 경향을 보이는 것을 확인할 수 있다.

<실시예 2> 합성가스의 생성율 및 발열량

본 발명의 실시예 1 내지 실시예 3에 따라 제조된 합성가스의 생성율 및 발열량을 표 3을 통해 계산하였고, 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

표 4

|       | 합성가스 생성율<br>(부피%) | 합성가스 발열량<br>(kcal/m <sup>3</sup> ) |
|-------|-------------------|------------------------------------|
| 실시예 1 | 77.06             | 2380.94                            |
| 실시예 2 | 81.16             | 2743.81                            |
| 실시예 3 | 1.55              | 2975.28                            |

표 4에 따르면, 실시예 와 같이 C/O 비율이 1.0인 경우 합성가스 생성율이 평균 81.55 vol.%로 얻어졌고, 이때 합성가스의 발열량은 2975.28 kcal/m<sup>3</sup> 이다. 이를 통해, C/O 비율이 1.0인 경우 합성가스 생성율과 합성가스 발열량면에서 최대인 것을 알 수 있다.

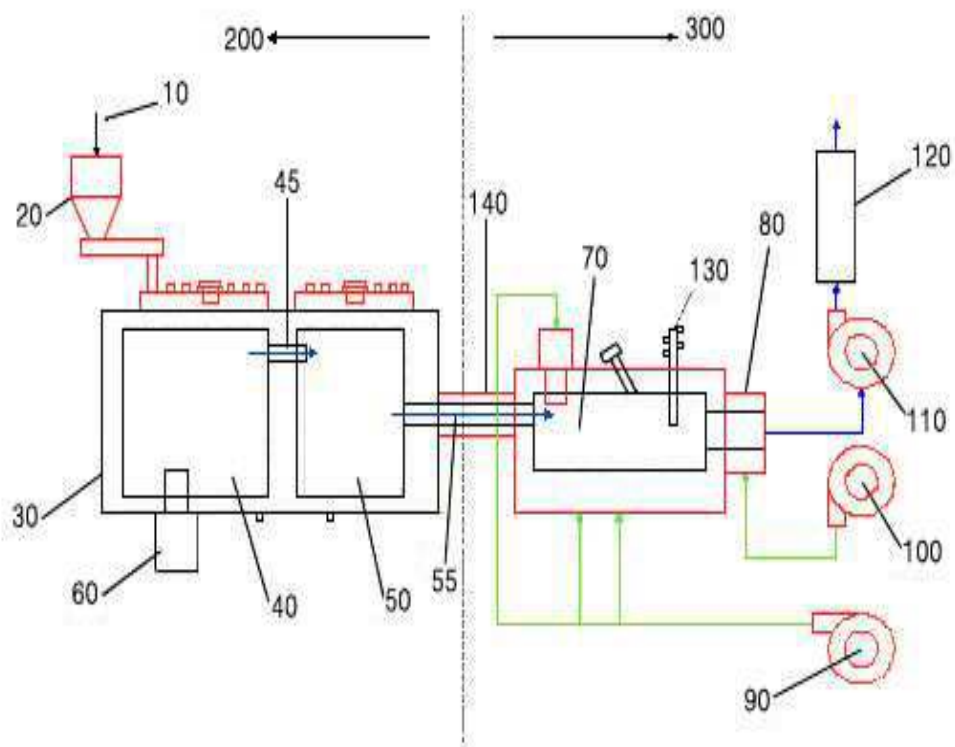
### 부호의 설명

- 10: 폐기물
- 20: 호퍼(hopper)
- 30: 가스화반응로
- 40: 가스화실(제 1 가스화반응로)
- 45: 채널(channel)
- 50: 사이클론실(제 2 가스화반응로)
- 55: 채널(channel)
- 60: 스팀 플라즈마 토치
- 70: 2차 연소실
- 80: 쿼치(quencher)
- 90: 연소용공기 공급팬(combustion fan)

- 100: 외부공기 공급팬(fresh fan)
- 110: 유인 통풍기(I.D. fan)
- 120: 배기부(stack)
- 130: 열전대(thermocouple)
- 140: 가스 크로마토그래피(GC, gas chromatography)
- 200: 본체부분
- 300: 후처리부분

## 도면

### 도면1



도면2

