



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0155735
(43) 공개일자 2024년10월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C10G 1/00 (2006.01) C10G 1/10 (2006.01)
C10G 11/00 (2006.01) C10G 31/09 (2006.01)
C10G 33/02 (2006.01) C10G 45/06 (2006.01)
C10G 61/02 (2006.01) C10G 67/14 (2006.01)
C10G 69/04 (2006.01) C10G 7/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C10G 1/002 (2013.01)
C10G 1/10 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0154241

(22) 출원일자 2023년11월09일

심사청구일자 없음

(30) 우선권주장

1020230051637 2023년04월19일 대한민국(KR)

(71) 출원인

에스케이이노베이션 주식회사
서울특별시 종로구 종로 26 (서린동)
에스케이지오센트릭 주식회사
서울특별시 종로구 종로 51 (종로2가)

(72) 발명자

김용운
대전광역시 유성구 엑스포로 325 SK이노베이션
강서영
대전광역시 유성구 엑스포로 325 SK이노베이션
(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 21 항

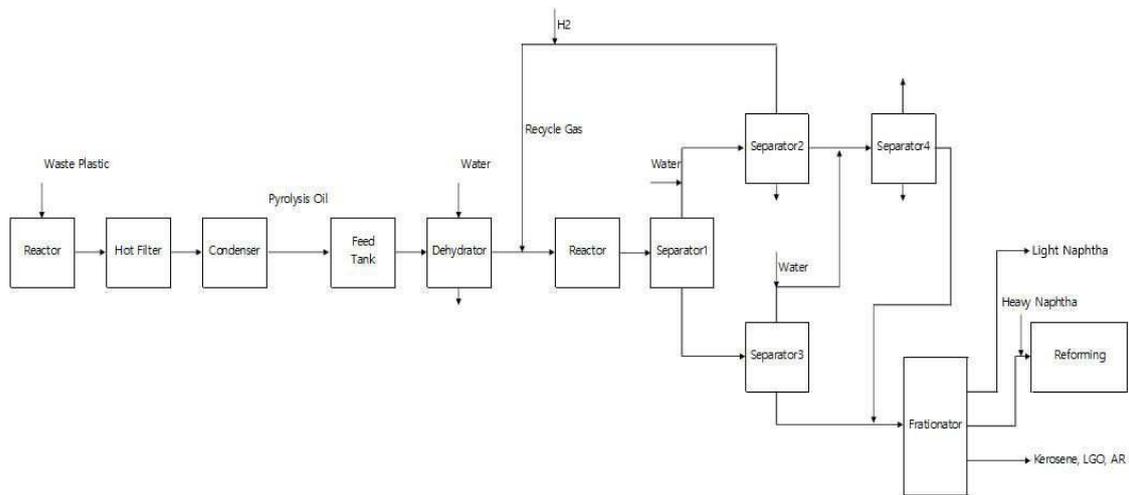
(54) 발명의 명칭 폐플라스틱으로부터 정제 탄화수소의 제조 방법 및 제조 시스템

(57) 요약

본 개시는 폐플라스틱으로 정제 탄화수소의 제조 방법 및 제조 시스템에 관한 것이다.

본 개시에 따른 폐플라스틱으로 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, 폐플라스틱으로부터 불순물 함유량 및 올레핀 함유량이 낮고, 고부가 가치화가 가능한 방향족 탄화수소를 포함하는 정제 탄화수소를 제조할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C10G 11/00 (2013.01)

C10G 31/09 (2013.01)

C10G 33/02 (2013.01)

C10G 45/06 (2013.01)

C10G 61/02 (2013.01)

C10G 67/14 (2013.01)

C10G 69/04 (2013.01)

C10G 7/00 (2022.08)

C10G 2300/1003 (2013.01)

(72) 발명자

강수길

대전광역시 유성구 엑스포로 325 SK이노베이션

박민규

대전광역시 유성구 엑스포로 325 SK이노베이션

박영무

대전광역시 유성구 엑스포로 325 SK이노베이션

신민우

대전광역시 유성구 엑스포로 325 SK이노베이션

이재환

대전광역시 유성구 엑스포로 325 SK이노베이션

장진성

대전광역시 유성구 엑스포로 325 SK이노베이션

조상환

대전광역시 유성구 엑스포로 325 SK이노베이션

명세서

청구범위

청구항 1

- S1) 폐플라스틱을 열분해 반응기에 투입하여 열분해 가스를 제조하는 열분해 단계;
- S2) 상기 열분해 가스를 중화제가 충전된 고온필터(hot filter)에 투입하여 폐플라스틱 열분해유를 제조하는 단계;
- S3) 상기 폐플라스틱 열분해유, 세척수 및 해유화제(demulsifier)를 혼합한 제1혼합액에 전압을 인가하여 탈수하는 단계;
- S4) 상기 S3) 단계에서 탈수한 제1혼합액 및 황 공급원(sulfur source)을 혼합한 제2혼합액을 수소화 처리하여 불순물이 제거된 정제유를 생성하는 단계; 및
- S5) 상기 불순물이 제거된 정제유를 개질(reforming)하는 단계;
- 를 포함하는, 폐플라스틱으로부터 정제 탄화수소의 제조 방법.

청구항 2

- 제1항에 있어서,
상기 S3) 단계에서,
상기 폐플라스틱 열분해유는 상기 세척수보다 더 많은 부피로 혼합되는, 폐플라스틱으로부터 정제 탄화수소의 제조 방법.

청구항 3

- 제2항에 있어서,
상기 S3) 단계에서,
상기 제1혼합액은 폐플라스틱 열분해유와 세척수가 1:0.001 내지 0.5의 부피비로 혼합되는 것인, 폐플라스틱으로부터 정제 탄화수소의 제조 방법.

청구항 4

- 제1항에 있어서,
상기 S3) 단계에서,
상기 제1혼합액은 폐플라스틱 열분해유와 해유화제가 1:0.000001 내지 0.001의 부피비로 혼합되는 것인, 폐플라스틱으로부터 정제 탄화수소의 제조 방법.

청구항 5

- 제1항에 있어서,
상기 전압은 교류 또는 교류와 직류의 조합으로 인가되는 것인, 폐플라스틱으로부터 정제 탄화수소의 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 전압은 수직 전극을 통해 인가되는 것인, 폐플라스틱으로부터 정제 탄화수소의 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 S3) 단계에서,
상기 전압 인가 후 제1혼합액으로부터 래그층(rag layer)을 제거하는 단계;
를 더 포함하는, 폐플라스틱으로부터 정제 탄화수소의 제조 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,
상기 S3) 단계는 20 °C 내지 300 °C의 온도 조건에서 수행되는, 폐플라스틱으로부터 정제 탄화수소의 제조 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,
상기 폐플라스틱 열분해유의 수분 함량과 상기 S3) 단계에서 탈수한 제1혼합액의 수분 함량의 비율은 1:0.0001 내지 0.9인, 폐플라스틱으로부터 정제 탄화수소의 제조 방법.

청구항 10

제1항에 있어서,
상기 S3) 단계는 탈수한 제1혼합액을 수분 응집하여 추가 탈수하는 것인, 폐플라스틱으로부터 정제 탄화수소의 제조 방법.

청구항 11

제1항에 있어서,
상기 제2혼합액은 염소에 대한 질소의 중량비가 1:1 내지 10인 것인, 폐플라스틱으로부터 정제 탄화수소의 제조 방법.

청구항 12

제1항에 있어서,
상기 황 공급원(sulfur source)은 황 함유 유분을 포함하는 것인, 폐플라스틱으로부터 정제 탄화수소의 제조 방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 황 함유 유분은 상기 S3) 단계에서 탈수한 제1혼합액 100 중량부 기준으로 0.5 중량부 미만으로 포함되는, 폐플라스틱으로부터 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, 폐플라스틱으로부터 정제 탄화수소의 제조 방법.

청구항 15

제1항에 있어서,

상기 수소화 처리는 몰리브덴계 수소화 촉매 하에서 수행되는, 폐플라스틱으로부터 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, 폐플라스틱으로부터 정제 탄화수소의 제조 방법.

청구항 17

제15항에 있어서,

상기 몰리브덴계 수소화 촉매는 몰리브덴계 황화물 수소화 촉매를 포함하는, 폐플라스틱으로부터 정제 탄화수소의 제조 방법.

청구항 18

제1항에 있어서,

상기 수소화 처리는 50 bar 내지 150 bar의 압력 조건에서 수행되는, 폐플라스틱으로부터 정제 탄화수소의 제조 방법.

청구항 19

제1항에 있어서,

상기 S4) 단계 이후에,

상기 불순물이 제거된 정제유가 포함된 스트림을 기액분리한 후 수세하는 단계;

를 더 포함하는, 폐플라스틱으로부터 정제 탄화수소의 제조 방법.

청구항 20

상기 S5) 단계는,

상기 S4) 단계에서 불순물이 제거된 정제유를 증류하여 분리한 정제 유분을 개질하는 것인, 폐플라스틱으로부터 정제 탄화수소의 제조 방법.

청구항 21

제1항에 있어서,

상기 S5) 단계는,

상기 S4) 단계에서 불순물이 제거된 정제유와 석유계 탄화수소가 혼합된 혼합유를 개질하는 것인, 폐플라스틱으로부터 정제 탄화수소의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 개시는 폐플라스틱으로부터 정제 탄화수소의 제조 방법 및 제조 시스템에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 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 열분해하여 이용 가능한 유분으로 전환시키는 방법이 있으며 이와 같이 폐플라스틱을 열분해하여 생산된 유분을 폐플라스틱 열분해유라 한다.

[0003] 그러나 폐플라스틱을 열분해하여 얻은 열분해유는 일반적인 방법으로 원유로부터 제조되는 유분과 비교하여 폐물질에서 기인한 염소, 질소, 금속 등 불순물 함량이 높기 때문에 이를 연료로 활용 시 SO_x, NO_x 등의 대기 오염 물질 배출 우려가 있고, 휘발유, 경유 등의 고부가 가치 연료에 제한적인 양만이 블렌딩될 수 있다.

[0004] 이와 같이, 폐플라스틱 열분해유에 함유된 염소, 질소, 산소, 금속 등의 불순물을 제거하기 위한 정제 방법으로 수소화 처리 촉매 하에 폐플라스틱 열분해유와 수소를 반응시켜 탈염소화/탈질소화/탈산소화하는 방법 또는 염소 흡착제를 이용하여 폐플라스틱 열분해유에 함유된 염소를 흡착 제거하는 방법 등이 알려져 있다.

[0005] 구체적으로, 미국등록특허공보 제3935295호에는 다양한 탄화수소 오일로부터 염화물 오염 물질을 제거하기 위한 기술이 개시되어 있다. 상기 기술은 제1 반응기에서 수소화 처리 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.

[0006] 하지만 전술한 종래 기술과 같이, 수소화 처리 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 운영하는 경우 폐플라스틱 열분해유 내 불순물 입자(particle)들이 반응기 내에 고착되어 마찬가지로 여러 공정적 문제를 일으킨다.

[0007] 따라서 폐플라스틱으로부터 상술한 공정적 문제를 해결하면서 고부가 가치화가 가능한 방향족 탄화수소를 포함하는 정제 탄화수소를 제조할 수 있는 방법의 개발이 요구된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 미국등록특허공보 제3935295호 (등록일 : 1976.01.27)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 개시의 목적은 염소 및 질소 등을 포함하는 불순물이 함유된 페플라스틱 열분해유의 정제 공정에 있어, 암모늄 염(NH₄Cl)의 생성을 최소화하는 페플라스틱으로부터 정제 탄화수소의 제조 방법 및 제조 시스템을 제공하는 것이다.
- [0010] 본 개시의 다른 목적은 촉매의 활성이 오래 유지되어 정제 효율이 우수하고, 장기간 운영이 가능한 페플라스틱 으로부터 정제 탄화수소의 제조 방법 및 제조 시스템을 제공하는 것이다.
- [0011] 본 개시의 다른 목적은 불순물 입자의 고착화 현상을 방지할 수 있는 페플라스틱으로부터 정제 탄화수소의 제조 방법 및 제조 시스템을 제공하는 것이다.
- [0012] 본 개시의 다른 목적은 페플라스틱으로부터 염소, 질소, 산소, 금속 등의 불순물 및 올레핀 함유량이 낮아 기존 석유제품과 다량으로 블렌딩이 가능하고, 고부가 가치화가 가능한 방향족 탄화수소를 포함하는 정제 탄화수소의 제조 방법 및 제조 시스템을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0013] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 개시의 일 측면에서는 S1) 페플라스틱을 열분해 반응기에 투입하여 열분해 가스를 제조하는 열분해 단계; S2) 상기 열분해 가스를 중화제가 충전된 고온필터(hot filter)에 투입하여 페플라스틱 열분해유를 제조하는 단계; S3) 페플라스틱 열분해유, 세척수 및 해유화제(demulsifier)를 혼합한 제1혼합액에 전압을 인가하여 탈수하는 단계; S4) 상기 S3) 단계에서 탈수한 제1혼합액 및 황 공급원(sulfur source)을 혼합한 제2혼합액을 수소화 처리하여 불순물이 제거된 정제유를 생성하는 단계; 및 S5) 상기 불순물이 제거된 정제유를 개질(reforming)하는 단계;를 포함하는, 페플라스틱으로부터 정제 탄화수소의 제조 방법을 제공한다.
- [0014] 본 개시의 일 예에 따른 상기 S3) 단계에서, 상기 페플라스틱 열분해유는 상기 세척수보다 더 많은 부피로 혼합될 수 있다.
- [0015] 본 개시의 일 예에 따른 상기 S3) 단계에서, 상기 제1혼합액은 페플라스틱 열분해유와 세척수가 1:0.001 내지 0.5의 부피비로 혼합되는 것일 수 있다.
- [0016] 본 개시의 일 예에 따른 상기 S3) 단계에서, 상기 제1혼합액은 페플라스틱 열분해유와 해유화제가 1:0.000001 내지 0.001의 부피비로 혼합되는 것일 수 있다.
- [0017] 본 개시의 일 예에 따른 상기 전압은 교류 또는 교류와 직류의 조합으로 인가되는 것일 수 있다.
- [0018] 본 개시의 일 예에 따른 상기 전압은 수직 전극을 통해 인가되는 것일 수 있다.
- [0019] 본 개시의 일 예에 따른 페플라스틱으로부터 정제 탄화수소의 제조 방법은 상기 S3) 단계에서, 상기 전압 인가 후 제1혼합액으로부터 래그층(rag layer)을 제거하는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0020] 본 개시의 일 예에 따른 상기 S3) 단계는 20 °C 내지 300 °C의 온도 조건에서 수행될 수 있다.
- [0021] 본 개시의 일 예에 따른 상기 페플라스틱 열분해유의 수분 함량과 상기 S3) 단계에서 탈수한 제1혼합액의 수분 함량의 비율은 1:0.0001 내지 0.9일 수 있다.
- [0022] 본 개시의 일 예에 따른 상기 S3) 단계는 탈수한 제1혼합액을 수분 응집하여 추가 탈수하는 것일 수 있다.
- [0023] 본 개시의 일 예에 따른 상기 제2혼합액은 염소에 대한 질소의 중량비가 1:1 내지 10인 것일 수 있다.
- [0024] 본 개시의 일 예에 따른 상기 황 공급원(sulfur source)은 황 함유 유분을 포함하는 것일 수 있다.
- [0025] 본 개시의 일 예에 따른 상기 황 함유 유분은 상기 S3) 단계에서 탈수한 제1혼합액 100 중량부 기준으로 0.5 중

량부 미만으로 포함될 수 있다.

- [0026] 본 개시의 일 예에 따른 상기 황 공급원(sulfur source)은 디설파이드계 화합물, 설파이드계 화합물, 설펜이 트계 화합물 및 설펜이 트계 화합물에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 황 함유 유기 화합물을 포함할 수 있다.
- [0027] 본 개시의 일 예에 따른 상기 수소화 처리는 몰리브덴계 수소화 촉매 하에서 수행될 수 있다.
- [0028] 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.
- [0029] 본 개시의 일 예에 따른 상기 몰리브덴계 수소화 촉매는 몰리브덴계 황화물 수소화 촉매를 포함할 수 있다.
- [0030] 본 개시의 일 예에 따른 상기 수소화 처리는 50 bar 내지 150 bar의 압력 조건에서 수행될 수 있다.
- [0031] 본 개시의 일 예에 따른 페플라ستيك으로부터 정제 탄화수소의 제조 방법은 상기 S4) 단계 이후에, 상기 불순물이 제거된 정제유가 포함된 스트림을 기액분리한 후 수세하는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0032] 본 개시의 일 예에 따른 상기 S5) 단계는, 상기 불순물이 제거된 정제유를 증류하여 분리한 정제 유분을 개질하는 것일 수 있다.
- [0033] 본 개시의 일 예에 따른 상기 S5) 단계는, 상기 불순물이 제거된 정제유와 석유계 탄화수소가 혼합된 혼합유를 개질하는 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0034] 본 개시에 따른 페플라ستيك으로부터 정제 탄화수소의 제조 방법 및 제조 시스템은 염소 및 질소 등을 포함하는 불순물이 함유된 페플라ستيك 열분해유의 정제 공정에 있어, 암모늄 염(NH₄Cl)이 생성되지 못하도록 하거나 이를 최소한으로 생성하도록 하고, 불순물 입자의 고착화 현상을 방지할 수 있다.
- [0035] 본 개시에 따른 페플라ستيك으로부터 정제 탄화수소의 제조 방법 및 제조 시스템은 수분에 의한 촉매 비활성화가 방지됨에 따라 정제 효율이 우수하고, 공정의 장기간 운영이 가능한 효과가 있다.
- [0036] 본 개시에 따른 페플라ستيك으로부터 정제 탄화수소의 제조 방법 및 제조 시스템은 페플라ستيك으로부터 염소, 질소, 산소, 금속 등의 불순물 및 올레핀 함유량이 매우 낮아 기존 석유제품과 다량으로 블렌딩이 가능한 고부가 가치화가 가능한 방향족 탄화수소를 포함하는 정제 탄화수소를 제공할 수 있다.
- [0037] 본 개시에 따른 페플라ستيك으로부터 정제 탄화수소의 제조 방법 및 제조 시스템은 페플라ستيك을 이용한 친환경 정유 및 석유화학제품의 생산에 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0038] 도 1은 본 개시의 일 실시예에 따른 페플라ستيك으로부터 정제 탄화수소의 제조 방법의 공정도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0039] 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 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0040] 다른 정의가 없다면 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다.
- [0041] 본 명세서에서 사용되는 용어의 단수 형태는 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 해석될 수 있다.
- [0042] 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.

- [0043] 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.
- [0044] 본 명세서에서 사용되는 용어, '반응기'는 페플라스틱 열분해유의 생산, 정제, 분류, 혼합 등의 공정에서 사용될 수 있는 기구를 의미하는 것일 수 있다. 예를 들면 '반응기'는 페플라스틱 열분해유의 정제 공정에서 사용되는 탈수기(dehydrator), 응집기(coalescer), 수소화 처리 반응기(hydrotreating reactor), 세퍼레이터(separator) 등과 같은 기구를 의미하는 것으로 해석될 수 있다.
- [0045] 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.
- [0046] 본 개시에 따른 페플라스틱으로부터 정제 탄화수소의 제조 방법 및 제조 시스템은, 페플라스틱을 열분해하여 열분해 가스를 제조하는 단계, 상기 열분해 가스로부터 페플라스틱 열분해유를 제조하는 단계 및 상기 페플라스틱 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, 열분해유를 정제하는 공정 및 정제유를 원료로 하는 정유 및 석유화학 공정 등에서 여러 문제를 야기하는 암모늄 염의 생성을 최소화할 수 있는 수소화 처리 단계 및 상기 단계들을 거쳐 불순물이 제거된 정제유를 개질하는 개질 단계를 포함한다. 본 개시에 따른 페플라스틱으로부터 정제 탄화수소의 제조 방법은 상기 일련의 경시적 단계가 유기적으로 결합됨에 따라 공정의 안정성이 확보되면서도, 기존 석유제품과의 블렌딩 또는 정유 및 석유화학 공정의 원료로써 사용 가능하고, 고부가 가치화가 가능한 방향족 탄화수소를 포함하는 정제 탄화수소를 생산할 수 있다.
- [0047] 이하 페플라스틱으로부터 정제 탄화수소의 제조 방법 및 제조 시스템에 대하여 상세히 설명한다.
- [0048] 본 개시는 S1) 페플라스틱을 열분해 반응기에 투입하여 열분해 가스를 제조하는 열분해 단계; S2) 상기 열분해 가스를 중화제가 충전된 고온필터(hot filter)에 투입하여 페플라스틱 열분해유를 제조하는 단계; S3) 페플라스틱 열분해유, 세척수 및 해유화제(demulsifier)를 혼합한 제1혼합액에 전압을 인가하여 탈수하는 단계; S4) 상기 S3) 단계에서 탈수한 제1혼합액 및 황 공급원(sulfur source)을 혼합한 제2혼합액을 수소화 처리하여 불순물이 제거된 정제유를 생성하는 단계; 및 S5) 상기 불순물이 제거된 정제유를 개질(reforming)하는 단계;를 포함하는, 페플라스틱으로부터 정제 탄화수소의 제조 방법을 제공한다.
- [0049] 먼저, S1) 단계는 페플라스틱을 열분해 반응기에 투입하여 열분해 가스를 제조하는 열분해 단계이다.
- [0050] 상기 열분해 단계는 페플라스틱을 열분해 반응기에 투입하고, 가열하여 열분해 가스를 제조하는 단계이다. 상기 열분해 단계는 비산화성 분위기하 400 내지 550℃의 온도에서 진행되는 것일 수 있으며, 구체적으로 상기 비산화 분위기는 페플라스틱이 산화(연소)하지 않는 분위기이며, 예를 들어 산소 농도가 1 부피% 이하로 조정된 분위기, 질소, 수증기, 이산화탄소 및 아르곤 등의 불활성 가스의 분위기일 수 있다. 상기 열분해 온도가 400℃ 이상이면 염소 함유 플라스틱의 용착을 방지할 수 있고, 열분해 온도가 550℃이하이면, 페플라스틱 내 일부 염소가 열분해 찌꺼기(char)에 잔류할 수 있다.
- [0051] 상기 열분해 단계는 열분해 가스상, 오일 및 왁스를 포함하는 열분해 액체상 및 열분해 찌꺼기를 포함하는 열분해 고체상을 생성할 수 있다.
- [0052] 상기 페플라스틱은 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리염화비닐(PVC) 및 폴리스티렌(PS)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다. 상기 페플라스틱은 유기 염소(organic Cl) 및 무기 염소(Inorganic Cl)를 포함할 수 있다. 페플라스틱 열분해유 등 페플라스틱의 Cracking, Pyrolysis 반응을 통해 생성된 폐유분 내에는 페플라스틱에서 기인한 다량의 불순물이 포함된다. 이에, 폐유분을 활용 시 대기오염물질 배출의 우려가 있고, 특히 유기 염소 및 무기 염소 성분 등은 고온 처리 과정에서 HCl로 전환되어 배출되는 문제가 있으므로, 폐유분을 정제하여 상기 염소 성분의 불순물을 제거할 필요가 있다.
- [0053] 일반적으로 페플라스틱은 생활계 페플라스틱 폐기물과 산업계 페플라스틱 폐기물로 구분될 수 있다. 생활계 페플라스틱 폐기물은 PE, PP 이외의 PVC, PS, PET, PBT등이 혼합된 플라스틱으로서 본 발명에서는 PE, PP와 함께 PVC가 3중량% 이상 포함하는 혼합 페플라스틱 폐기물을 의미할 수 있고, 페플라스틱의 염소 함량은 예를 들어 5,000ppm 이상, 5,000 내지 15,000ppm로 염소의 함량이 상대적으로 높은 특징이 있다. 산업계 페플라스틱 폐기물은 PE/PP가 대부분을 차지하며, 염소 함량은 100 내지 1,000ppm, 500 내지 1,000ppm 또는 700 내지 1,000ppm으로 생활계 페플라스틱 대비 염소 함량이 낮지만, 접착제 또는 염료 성분에서 기인되는 유기 Cl 함량이 높고,

특히 방향족 고리(aromatic ring)에 함유된 염소의 비율이 높다는 특징이 있다.

- [0054] 특히 생활계 폐플라스틱 중 PVC에서 기인하는 염소는 HCl로 제거(Hydrogen chloride elimination)되는 데 반해, 산업계 폐플라스틱 중 대부분을 차지하는 PE 및 PP의 염소는 접착제 또는 염료 성분에서 기인하는 것으로서, 대부분 사슬고리 말단에 형성하는 유기 염소에 비해 방향족 고리에서 기인하는 유기 염소의 비율이 높는데, 이는 일반적인 열분해나 중화제로는 제거하기 어렵다는 문제가 있다.
- [0055] 상기 열분해 단계에서 제조된 열분해 가스는 총 중량에 대하여 Naphtha(bp ~150℃) 5~35 중량%, Kero(bp 150~265℃) 10~60 중량%, LGO(bp 265~380℃) 20~40 중량% 및 UCO-2/AR(bp 380℃) 5~40 중량%를 포함할 수 있고, 구체적으로 Naphtha(bp ~150℃) 5~30 중량%, Kero(bp 150~265℃) 15~50 중량%, LGO(bp 265~380℃) 20~35 중량% 및 UCO-2/AR(bp 380℃) 10~40 중량% 또는 Naphtha(bp ~150℃) 5~20 중량%, Kero(bp 150~265℃) 15~35 중량%, LGO(bp 265~380℃) 25~35 중량% 및 UCO-2/AR(bp 380℃) 15~40 중량%를 포함할 수 있다. 또한, 상기 열분해 가스는 중질유분(LGO 및 UCO-2/AR의 총합)에 대한 경질유분(Naphtha 및 Kero의 총합)의 중량비가 0.1 내지 3, 0.1 내지 2.0, 또는 0.2 내지 1.0일 수 있다. 상기 유분 조성의 범위를 갖는 열분해 가스를 이후 본 개시의 고온필터에 투입하는 경우 목적하는 열분해유 의 경질화 및 불순물 제거 효과를 향상시킬 수 있다. 구체적으로 고온필터에서는, 1차적으로 고온에서 열분해 반응이 일어나면서 추가적인 염소 해리와 유분의 경질화가 동시에 진행되며, 2차적으로 해리된 염소는 중화제(CaO)와 접촉하여 염(salt) 형태로 고정된다. 특히, PVC가 포함된 생활계 폐플라스틱에서 유래한 열분해유에서 HCl 발생량이 많으며, 상기 HCl 해리 염소는 탄화수소와 재조합(recombination) 되지 않고 고온필터 내의 중화제(CaO)에 고정되는 비율이 높은 것으로 분석된다. 이에, 본 개시의 열분해 단계는 생활계 폐플라스틱 원료물질을 사용하는 경우 염소 제거 효율이 더 좋을 수 있다. 그러나, 산업계 폐플라스틱의 경우 생활계 폐플라스틱에 비해 원료물질 내 염소 함량 자체가 낮기 때문에 염소 제거 효율이 다소 낮을 수 있으나, 폐플라스틱의 조성의 차이에 의해 경질화 효과는 현저히 개선될 수 있다.
- [0056] 상기 열분해 반응기는 고온고압반응기(Autoclave reactor), 회분식반응기(batch stirred reactor), 유동층반응기(Fluidised-bed reactor) 및 고정층반응기(Packed-bed reactor)등에서 진행될 수 있고, 구체적으로 교반과 승온 제어가 가능한 모든 반응기에 적용할 수 있으며, 본 개시에서는 회분식반응기(Batch reactor)에서 진행될 수 있다.
- [0057] 한편, 상기 열분해 단계는 열분해 가스상과 열분해 액체상을 가스로 회수하는 열분해 가스 회수 단계 및 열분해 고체상(고형분)을 미립물과 조립물로 분리하는 분리 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0058] 상기 가스 회수 단계에서는 열분해 단계에서 생성된 기체상 중 메탄(CH₄), 에탄(C₂H₆), 프로판(C₃H₈)과 같은 저비점 탄화수소 화합물을 포함하는 열분해 가스를 회수한다. 상기 열분해 가스는 일반적으로는 수소, 일산화탄소, 저분자량의 탄화수소 화합물 등의 가연성 물질을 포함한다. 탄화수소 화합물의 예로서는 메탄, 에탄, 에틸렌, 프로판, 프로펜, 부탄, 부텐 등을 들 수 있다. 이러한 열분해 가스는 가연성 물질을 포함하므로 연료로 사용될 수 있다.
- [0059] 상기 분리 단계에서는 열분해 단계에서 생성된 고체상 중 고형분, 예를 들어 탄화물과 중화제 및/또는 구리 화합물을 미립물과 조립물로 분리한다. 구체적으로 염소 함유 플라스틱의 평균 입자 지름보다 작고 또한 중화제 및 구리 화합물의 평균 입자 지름보다 큰 체를 이용하여 분급함으로써 열분해 단계로 생성된 고형분을 미립물과 조립물로 분리할 수 있다. 상기 분리 단계에서는 고형분을 염소 함유 중화제 및 구리 화합물을 상대적으로 많이 포함하는 미립물과, 탄화물을 상대적으로 많이 포함하는 조립물로 분리하는 경우 바람직하다. 상기 미립물과 탄화물은 필요에 따라 재처리될 수 있고, 열분해 단계에서 재사용, 연료로 사용 또는 폐기될 수 있으며, 본 개시가 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0060] 이어서, 상기 S2) 단계는 상기 열분해 가스를 중화제가 충전된 고온필터(hot filter)에 투입하여 폐플라스틱 열분해유를 제조하는 단계이다.
- [0061] 상기 S2) 단계에서 폐플라스틱 열분해유의 제조는 무산소 분위기하 400 내지 550℃의 온도 및 상압 내지 0.5 bar의 압력에서 진행되는 것일 수 있으며, 상기 무산소 분위기는 비활성 기체 분위기 또는 산소가 없는 단단계 분위기일 수 있다. 상기 온도 범위에서, 열분해가스의 경질화가 잘 진행되어 왁스에 의한 막힘 현상 및 차압 발생을 개선할 수 있다.
- [0062] 또한, 상기 S2) 단계에서 폐플라스틱 열분해유의 제조는 GHSV(gas volumetric flow rate)가 0.3 내지 1.2 /hr 또는 0.5 내지 0.8 /hr인 조건에서 진행되는 것일 수 있다. 이를 만족하는 경우 폐플라스틱 열분해유가 경질화

되고, 열분해유 내 불순물이 저감될 수 있다.

- [0063] 상기 중화제는 금속의 산화물, 수산화물, 탄산염 또는 이들의 조합일 수 있고, 상기 금속은 칼슘, 알루미늄, 마그네슘, 아연, 철, 구리 또는 이들의 조합일 수 있다. 구체적으로 상기 중화제는 알루미늄 산화물, 칼슘 산화물, 마그네슘 산화물, 아연 산화물, 철 산화물 및/또는 구리 산화물일 수 있다. 또한, 상기 중화제는 페FCC 촉매(E-cat)등의 제올라이트 성분일 수 있고, 상기 금속 산화물에 페FCC 촉매를 더 포함하는 것일 수 있다. 상기 중화제는 종계는 칼슘 산화물, 페FCC 촉매, 구리 금속 또는 구리 산화물일 수 있고, 또는 칼슘 산화물일 수 있다.
- [0064] 상기 중화제는 400 내지 900 μ m의 입자크기를 갖는 것일 수 있고, 또는 500 내지 800 μ m의 입자크기를 갖는 것일 수 있다. 상기 고온필터에 상기 입자크기를 갖는 중화제를 충전함으로써 열분해 가스의 체류시간(GHSV)을 조절하여 열분해유의 경질화를 달성할 수 있을 뿐만 아니라, 고온필터의 차압 발생을 억제하여 공정운전 효율을 개선할 수 있다.
- [0065] 한편, 상기 중화제 입자의 크기는 D50을 의미하는 것일 수 있고, 상기 D50은 레이저 산란법에 의한 입도 분포 측정에서 작은 입경부터 누적 체적이 50%가 될 때의 입자 직경을 의미한다. 여기서 D50은 제조된 탄소질 재료에 대해 KS A ISO 13320-1 규격에 따라 시료를 채취하여 Malvern社의 Mastersizer3000을 이용하여 입도 분포를 측정할 수 있다. 구체적으로, 에탄올을 용매로 하고 필요한 경우 초음파 분산기를 사용하여 분산시킨 뒤, Volume density를 측정할 수 있다.
- [0066] 해당 기술분야에서 고온필터는 열분해물 중 가스(pyrolysis gas)와 찌꺼기(char)를 분리하는 역할을 하는 것이 일반적이나, 본 개시에서는 경질화와 동시에 불순물을 저감하기 위해 중화제가 충전된 고온필터기를 적용하였으며, 이에 상술한 바와 같이 고온필터의 온도 등 운전조건과 중화제의 입자 크기를 특정 범위로 조절하였다.
- [0067] 상기 S2) 단계는 하기 관계식1 및 관계식2를 만족하는 것일 수 있다.
- [0068] [관계식1]
- [0069] $50 < (A_2 - A_1) / A_1 (\%) < 100$
- [0070] [관계식2]
- [0071] $-80 < (B_2 - B_1) / B_1 (\%) < -50$
- [0072] 상기 관계식1에서, A₁은 상기 열분해 가스의 Naphtha(bp ~150℃) 및 Kero(bp 150~265℃)의 총량(중량%)이고, 상기 A₂는 상기 열분해유의 Naphtha(bp ~150℃) 및 Kero(bp 150~265℃)의 총량(중량%)이며, 상기 관계식2에서, B₁은 상기 열분해 가스의 염소의 함량(ppm)이고, 상기 B₂는 상기 열분해유의 염소의 함량(ppm)이다.
- [0073] 상기 관계식 1 및 2는 구체적으로, $60 < (A_2 - A_1) / A_1 (\%) < 90$, $65 < (A_2 - A_1) / A_1 (\%) < 85$ 또는 $70 < (A_2 - A_1) / A_1 (\%) < 80$ 일 수 있고, $-75 < (B_2 - B_1) / B_1 (\%) < -55$, $-70 < (B_2 - B_1) / B_1 (\%) < -55$ 또는 $-65 < (B_2 - B_1) / B_1 (\%) < -55$ 일 수 있다.
- [0074] 상기 관계식1 및 2는 본 개시의 중화제가 충전된 고온필터를 사용함에 따른 페플라스틱 열분해유의 경질화 및 중질화 정도를 수치로 나타낸 것이다. 본 개시에서는 고온필터에 투입되는 열분해 가스의 유분 조성과 염소의 함량 및 상기 염소를 포함하는 유/무기 물질을 조절함으로써 열분해유의 경질화 정도를 매우 높은 수준으로 향상시킬 수 있다.
- [0075] 상기 S2) 단계에서 제조된 페플라스틱 열분해유는 총 중량에 대하여 Naphtha(bp ~150℃) 30~50 중량%, Kero(bp 150~265℃) 30~50 중량%, LGO(bp 265~380℃) 10~30 중량% 및 UCO-2/AR(bp 380℃~) 0~10 중량%를 포함할 수 있고, 구체적으로 Naphtha(bp ~150℃) 35~50 중량%, Kero(bp 150~265℃) 35~50 중량%, LGO(bp 265~380℃) 10~30 중량% 및 UCO-2/AR(bp 380℃~) 0~8 중량% 또는 Naphtha(bp ~150℃) 35~45 중량%, Kero(bp 150~265℃) 35~45 중량%, LGO(bp 265~380℃) 10~20 중량% 및 UCO-2/AR(bp 380℃~) 0~6 중량%를 포함할 수 있다. 또한, 상기 열분해 가스는 중질유분(LGO 및 UCO-2/AR의 총합)에 대한 경질유분(Naphtha 및 Kero의 총합)의 중량비가 2.5 내지 5, 2.5 내지 4, 또는 3 내지 3.8일 수 있다.
- [0076] 본 개시의 일 실시예에 따른 페플라스틱으로부터 정제 탄화수소의 제조 방법에서, 상기 S1) 단계 및 S2) 단계는 하기 관계식3을 만족하는 것일 수 있다.

- [0077] [관계식3]
- [0078] $0.7 < T_2/T_1 < 1.3$
- [0079] 상기 관계식3에서 T_1 은 S1) 단계에서 열분해 반응기에서 페플라스틱이 열분해되는 온도이고, T_2 는 S2) 단계에서 고온필터에서 페플라스틱 열분해유가 제조되는 온도이다.
- [0080] 상기 T_2/T_1 값이 0.7이하인 경우, 고온필터에서 응축되어 열분해 반응기로 순환되는 비율이 높아져 열분해유의 Final boiling point가 지나치게 낮아질 수 있다. 반면에, 상기 T_2/T_1 값이 1.3이상인 경우, 가스 상에서 손실되는 비율이 과도하게 높아져 열분해유의 수율이 낮아질 수 있다.
- [0081] 구체적으로, 상기 T_2/T_1 값은 0.7 내지 1.2, 0.8 내지 1.2, 0.8 내지 1.1, 0.9 내지 1.1 또는 일 예로 1일 수 있다. 이에, 상술한 효과를 더욱 개선할 수 있다.
- [0082] S3) 단계는 상기 페플라스틱 열분해유, 세척수 및 해유화제를 혼합한 제1혼합액에 전압을 인가하여 탈수하는 단계이다.
- [0083] 페플라스틱 열분해유는 수분을 포함하는데, 열분해유 내 수분으로 인해 수소화 처리 촉매의 비활성화, 반응기 부식 등의 문제가 발생할 수 있고, 수용성의 불순물이 수분 내에 포함되어 있으므로, 수분을 제거하는 것이 필요하다. 상기 S3) 단계를 거침으로써 페플라스틱 열분해유 내 에멀전(emulsion) 형태로 존재하는 수분을 용이하게 제거할 수 있다.
- [0084] 본 개시의 일 실시예에 따른 상기 페플라스틱 열분해유는 염소 화합물, 질소 화합물, 산소 화합물, 금속 화합물, 찰르(char) 유래 입자 등의 불순물을 포함할 수 있고, 탄화수소 내에 염소, 질소, 산소 또는 금속이 결합된 화합물 형태의 불순물을 포함할 수 있으며, 파라핀, 올레핀, 나프렌 또는 방향족 형태의 탄화수소를 포함할 수 있다.
- [0085] 본 개시의 일 실시예에 따른 상기 세척수는 페플라스틱 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 페플라스틱 열분해유는 상기 세척수보다 더 많은 부피로 혼합될 수 있고, 구체적으로 상기 제1혼합액은 페플라스틱 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.
- [0086] 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.
- [0087] 본 개시의 일 실시예에 따른 상기 제1혼합액은 페플라스틱 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.
- [0088] 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 페플라스틱 열분해유 및 세척수와 혼합이 용이하여 수분 에멀전의 분해 효율이 상승된다.
- [0089] 상기 페플라스틱 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.
- [0090] 본 개시의 일 실시예에 따른 상기 전압은 교류 또는 교류와 직류의 조합으로 인가되는 것일 수 있다. 페플라스틱 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 주파수의 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.

- [0091] 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.
- [0092] 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.
- [0093] 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.
- [0094] 페플라스틱 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.
- [0095] 그리하여 본 개시의 일 실시예에 따른 페플라스틱으로부터 정제 탄화수소의 제조 방법은 상기 S3) 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.
- [0096] 본 개시의 일 실시예에 따른 상기 S3) 단계는 상기 제1혼합액을 탈수한 후, 탈수한 제1혼합액을 수분 응집하여 추가 탈수하는 것일 수 있다.
- [0097] 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 예시일 뿐, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 추가 탈수를 통하여 페플라스틱 열분해유 내 수분 함량이 더욱 감소함에 따라 수분에 의한 촉매의 비활성화가 방지되고, 공정의 안정성 및 정제유의 품질이 향상될 수 있다.
- [0098] 본 개시의 일 실시예에 따른 상기 페플라스틱 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.
- [0099] 본 개시의 일 실시예에 따른 상기 S3) 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.
- [0100] 본 개시의 일 실시예에 따른 상기 S3) 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.
- [0101] 본 개시의 일 실시예에 따른 S3) 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.
- [0102] 다음, S4) 단계는 상기 S3) 단계에서 탈수한 제1혼합액 및 황 공급원(sulfur source)을 혼합한 제2혼합액을 수

소화 처리하여 불순물이 제거된 정제유를 생성하는 단계이다.

- [0103] 본 개시의 일 실시예에 따른 상기 제2혼합액은 염소(C1)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.
- [0104] 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 페플라스틱 열분해유에 포함될 수 있는 구체적인 예시일 뿐 페플라스틱 열분해유의 조성은 이에 한정되지 않는다.
- [0105] 본 개시의 일 실시예에 따른 수소화 처리는 제2혼합액에 대한 수소의 비율이 $100 \text{ Nm}^3/\text{Sm}^3$ 내지 $5000 \text{ Nm}^3/\text{Sm}^3$, 구체적으로 $500 \text{ Nm}^3/\text{Sm}^3$ 내지 $3000 \text{ Nm}^3/\text{Sm}^3$, 더욱 구체적으로 $1000 \text{ Nm}^3/\text{Sm}^3$ 내지 $1500 \text{ Nm}^3/\text{Sm}^3$ 인 조건에서 수행될 수 있다. 이를 만족하는 경우 효과적으로 불순물을 제거할 수 있고, 수소화 촉매의 활성을 고효율로 장기간 유지할 수 있으며, 공정 효율이 향상될 수 있다.
- [0106] 상기 황 공급원(sulfur source)은 정제 공정 중 황 성분을 지속적으로 공급할 수 있는 sulfur source를 의미한다.
- [0107] 상기 S4) 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.
- [0108] 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 경질가스오일, 직류 나프타, 감압 나프타, 열분해 나프타, 직류 등유, 감압 등유, 열분해 등유, 직류 경유, 감압 경유, 열분해 경유, 황 함유 페타이어 유분 등이나 이들의 임의의 혼합물일 수 있다.
- [0109] 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.
- [0110] 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.
- [0111] 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.
- [0112] 본 개시의 일 실시예에 따른 상기 황 함유 유분은 상기 S3) 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(C1) 또는 질소(N) 농도가 희석되어 암모늄 염(NH_4Cl) 생성 속도를 제어할 수 있고 공정 안정성을 향상시킬 수 있다.
- [0113] 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 설폭사이드 (DMSO), 메틸 메탄설포네이트(methyl methanesulfonate), 에틸 메탄설포네이트(ethyl methanesulfonate), 프로필 메탄설포네이트(propylsulfonate), 프로페닐 프로펜설포네이트(propenyl propenesulfonate), 프로페닐 시아노에탄설포네이트(Propenyl cyanoethansulfonate), 에틸렌 설페이

트(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.

- [0114] 본 개시의 일 실시예에 따른 상기 황 함유 유기 화합물은 상기 S3) 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 폴리브덴계 수소화 촉매의 비활성화를 방지하는 효과가 미미할 수 있다.
- [0115] 상기 수소화 처리는, 폴리브덴계 수소화 촉매 하에 상기 S3) 단계에서 탈수한 제1혼합액 및 황 공급원(sulfur source)이 혼합된 제2혼합액에 수소 기체(H₂)를 포함하는 반응 가스가 첨가되어 일어나는 수침반응을 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.
- [0116] 상기 부산물(by-product)은 페플라스틱 열분해유 내 포함된 불순물인 염소(Cl), 질소(N), 황(S) 또는 산소(O)와 수소 기체(H₂)가 반응하여 생성되며, 구체적으로 황화 수소 기체(H₂S), 염화 수소(HCl), 암모니아(NH₃) 또는 수증기(H₂O) 등을 포함할 수 있고, 이외에도 미반응의 수소 기체(H₂), 극소량의 메탄 (CH₄), 에탄(C₂H₆), 프로판(C₃H₈) 또는 부탄(C₄H₁₀) 등을 포함할 수 있다.
- [0117] 본 개시의 일 실시예에 따른 상기 폴리브덴계 수소화 촉매는 폴리브덴계 금속, 또는 니켈, 코발트 및 텅스텐 중 에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함하는 금속과 폴리브덴계 금속이 지지체에 담지된 촉매일 수 있다. 상기 폴리브덴계 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.
- [0118] 본 개시의 일 실시예에 따른 상기 지지체로 알루미늄, 실리카, 실리카-알루미나, 산화티타늄, 분자체, 지르코니아, 알루미늄포스페이트, 카본, 니오비아 또는 이들의 혼합물을 이용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0119] 본 개시의 일 실시예에 따른 상기 폴리브덴계 수소화 촉매는 폴리브덴계 황화물 수소화 촉매를 포함할 수 있다. 예를 들어, 황화몰리브덴(MoS) 또는 이황화몰리브덴(MoS₂)을 포함할 수 있고, 이에 제한되는 것은 아니며 공지된 폴리브덴계 황화물 수소화 촉매를 포함할 수 있다.
- [0120] 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 페플라스틱 열분해유와 혼합되는 황 공급원(sulfur source)과 같이 정제 공정 중 비활성화된 폴리브덴계 수소화 촉매의 활성을 재생시킬 수 있다.
- [0121] 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. 페플라스틱 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 제조 방법의 대상이 되는 페플라스틱이 극히 제한될 수 있어 적절하지 않다.
- [0122] 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.
- [0123] 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, 두 번째 단계는 300 °C 내지 500 °C, 구체적으로 350 °C 내지 400 °C에서 수행될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0124] 본 개시의 일 실시예에 따른 페플라스틱으로부터 정제 탄화수소의 제조 방법은 상기 S4) 단계 이후에, 상기 불

순물이 제거된 정제유가 포함된 스트림을 기액분리한 후 수세하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

- [0125] 본 개시의 일 실시예에 따른 상기 불순물이 제거된 정제유가 포함된 스트림은 상기 S4) 단계가 수행되는 반응기 후단에서 배출되는 상기 불순물이 제거된 정제유를 비롯한, 염화수소, 암모니아 및 미반응 수소 기체 등을 포함하는 것일 수 있다.
- [0126] 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.
- [0127] 본 개시의 일 실시예에 따른 상기 기액분리는 세퍼레이터(separator)를 통해 당업계에서 공지된 방법으로 수행될 수 있으며, 특별히 제한되지 않는다.
- [0128] 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 NH₃ 및 HCl을 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 및 석유화학 공정 등을 안정적으로 수행할 수 있다.
- [0129] 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.
- [0130] 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 당업계에서 공지된 방법으로 수행될 수 있으며, 특별히 제한되지 않는다.
- [0131] 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.
- [0132] 본 개시의 일 실시예에 따른 펄프라스틱으로부터 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.
- [0133] 본 개시의 일 실시예에 따른 상기 폐가스는 C1-C4의 경질 탄화수소, 황화수소(H₂S), 암모니아(NH₃) 등을 포함할 수 있다. 따라서 상기 폐가스를 연료(fuel)로 사용하기 위해 폐가스를 연소하여 황화수소(H₂S), 암모니아(NH₃) 등을 제거하는 것이 필요하다. 폐가스의 연소에 의해 생성되는 이산화황(SO₂), 이산화질소(NO₂) 등을 포함하는 배출 가스는 가성 스크러빙(caustic scrubbing)을 수행하여 배출 규격을 맞춘 후 대기로 배출될 수 있다.
- [0134] 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.
- [0135] 다음, S5) 단계는 상기 불순물이 제거된 정제유를 개질하는 단계이다. 상기 S5) 단계를 거침으로써 고부가 가치화가 가능한 방향족 탄화수소를 포함하는 정제 탄화수소를 수득할 수 있다.
- [0136] 본 개시의 “개질”은 탄화수소에 포함된 납센(Naphthene) 또는 파라핀계 탄화수소 등의 성분을 방향족 탄화수소로 전환하는 공정을 의미할 수 있다.
- [0137] 본 개시의 일 실시예에 따른 상기 S5) 단계가 수행되는 온도는 100 ℃이상, 200 ℃이상 300 ℃이상, 400 ℃이상, 450 ℃이상, 500 ℃이상, 800 ℃이하, 700 ℃이하, 650 ℃이하, 600 ℃이하 또는 상기 수치들의 사이값일 수 있으며, 구체적으로는 500 내지 600 ℃일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0138] 또한, 본 개시의 일 실시예에 따른 상기 S5) 단계가 수행되는 압력은 0.5 bar 이상, 1 bar 이상, 10 bar 이상, 30 bar 이상, 50 bar 이상, 100 bar 이상, 200 bar 이하, 100 bar 이하, 70 bar 이하, 50 bar 이하, 40 bar 이하, 30 bar 이하, 20 bar 이하, 10 bar 이하, 5 bar 이하 또는 상기 수치들의 사이값일 수 있으며, 구체적으로는 1 bar 내지 50 bar일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0139] 본 개시의 일 실시예에 따른 상기 개질 단계는 개질 촉매의 존재 하에 수행될 수도 있다.
- [0140] 상기 개질 촉매는 알루미늄이나 기반 백금(Pt) 또는 팔라듐(Pd) 촉매일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0141] 본 개시의 일 실시예에 따른 상기 S5) 단계는 상기 불순물이 제거된 정제유를 증류하여 분리한 정제 유분을 개질하는 것일 수 있다. 본 개시의 일 실시예에 따른 상기 정제 유분은 경질 납사(light naphtha), 중질 납사(heavy naphtha), 케로신(kerosene), 경질가스오일(light gas oil), VGO(vacuum gas oil) 또는 잔사유(residue)일 수 있고, 구체적으로 중질 납사일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0142] 본 개시의 일 실시예에 따른 상기 S5) 단계는 상기 불순물이 제거된 정제유와 석유계 탄화수소가 혼합된 혼합유를 개질하는 것일 수 있다. 또한, 상기 정제 유분과 석유계 탄화수소가 혼합된 혼합유를 개질할 수 있음은 물론이다.
- [0143] 상기 석유계 탄화수소는 자연발생적으로 존재하는 탄화수소의 혼합물 또는 상기 혼합물에서 분리된 유분을 통칭하는 것으로, 구체적으로 원유로부터 유래된 경질 납사(light naphtha), 중질 납사(heavy naphtha), 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 있고, 구체적으로 원유로부터 유래된 중질 납사일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0144] 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% 이상일 수 있고, 상한으로는 비한정적으로 95 중량% 이하로 포함하는 것일 수 있다. 본 개시가 상기 범위에 반드시 한정되는 것은 아니지만, 일반적으로 정제유 내 불순물 함량이 낮을수록 정제유가 높은 비율로 혼합유에 포함될 수 있다.
- [0145] 또한, 본 개시는 페플라스틱으로부터 열분해 가스를 제조하는 열분해 반응기; 상기 열분해 가스가 투입되어 페플라스틱 열분해유가 제조되는 고온필터(hot filter); 상기 페플라스틱 열분해유, 세척수 및 해유화제가 혼합된 제1혼합액에 전압을 인가하여 탈수를 수행하는 탈수기(dehydrator); 상기 탈수기에서 탈수한 제1혼합액 및 수소 기체가 유입되고, 수소화 처리 촉매 하에 수소화 처리하여 불순물이 제거된 정제유를 생성하는 수소화 처리 반응기; 및 상기 불순물이 제거된 정제유를 개질하는 개질 장치;를 포함하는 페플라스틱으로부터 정제 탄화수소의 제조 시스템을 제공한다.
- [0146] 페플라스틱으로부터 정제 탄화수소의 제조 방법에 대하여 설명된 내용은 중복되는 범위 내에서 페플라스틱으로부터 정제 탄화수소의 제조 시스템에 대한 설명에도 동일하게 적용될 수 있다.
- [0147] 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.
- [0148] 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.
- [0149] 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.
- [0150] 본 개시의 일 실시예에 따른 상기 페플라스틱으로부터 정제 탄화수소의 제조 시스템은 상기 수소화 처리 반응기로부터 생성된 불순물이 제거된 정제유를 기액분리하는 세퍼레이터(separator);를 더 포함할 수 있다.
- [0151] 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 NH₃ 및 HCl을 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 및 석유화학 공정 등을 안정적으로 수행할 수 있다.
- [0152] 본 개시의 일 실시예에 따른 페플라스틱으로부터 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.

[0154] 이하 실시예를 통해 본 개시에 따른 페플라ستيك으로부터 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.

[0156] **[실시예 1]**

[0157] Feed로 사용하기 위한 생활계 페플라ستيك은 PE 73.4 중량%, PP 10.4 중량%, PVC 9.8 중량%, PET 2.3 중량%, 나일론 2.1 중량% 및 PU 2.0 중량%를 포함하였다.

[0158] 상기 생활계 페플라ستيك Feed 600g을 Batch 열분해 반응기에 투입하고 500 °C에서 열분해를 진행하였다. 제조된 열분해 가스를 입자 크기(D50)가 400~900 μ m인 CaO 20g이 충전된 500 °C의 고온필터에 투입한 후 응축기(condenser)에서 포집하였고, 회수부에서 페플라ستيك 열분해유로 회수하였다.

[0159] 150 °C, 10 bar 조건에서 상기 페플라ستيك 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.

[0160] 이때 상기 페플라ستيك 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.

[0161] 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.

[0162] 상기 불순물이 제거된 정제유를 증류하여 분리한 증질 납사와 원유로부터 유래된 끓는점이 150 °C 이하인 증질 납사를 2:8의 중량비로 혼합한 혼합유를 백금(Pt) 촉매 존재 하, 530 °C, 5 bar 조건에서 개질 처리하여 방향족 탄화수소를 포함하는 정제 탄화수소를 수득하였다.

[0164] **[실시예 2 및 3]**

[0165] 실시예 1에서 페플라ستيك 열분해유, 세척수 및 폴리에틸렌글리콜을 하기 표 1에 기재된 부피비로 탈수기에 투입하는 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 조건으로 수행하여 정제 탄화수소를 수득하였다.

[0167] **[실시예 4]**

[0168] 실시예 1에서 수평 전극을 통해 직류 전압을 인가하는 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 조건으로 수행하여 정제 탄화수소를 수득하였다.

[0170] **[실시예 5]**

[0171] 실시예 1에서 제1혼합액의 탈수가 120 °C 온도 조건에서 수행되는 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 조건으로 수행하여 정제 탄화수소를 수득하였다.

[0173] **[실시예 6]**

[0174] 실시예 5에서 페플라ستيك 열분해유와 폴리에틸렌글리콜을 1:0.00001의 부피비로 투입하고, 압력이 180 bar인 조건에서 수소화 처리하는 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 조건으로 수행하여 정제 탄화수소를 수득하였다.

- [0176] **[실시예 7]**
- [0177] 실시예 1에서 상기 제1혼합액을 탈수한 후 응집기를 통해 추가 탈수하는 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 조건으로 수행하여 정제 탄화수소를 수득하였다.
- [0179] **[비교예 1]**
- [0180] 실시예 1에서 세척수를 투입하지 않는 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 조건으로 수행하여 정제 탄화수소를 수득하였다.
- [0182] **[비교예 2]**
- [0183] 실시예 1에서 폴리에틸렌글리콜을 투입하지 않는 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 조건으로 수행하여 정제 탄화수소를 수득하였다.
- [0185] **[비교예 3]**
- [0186] 실시예 1에서 전압을 인가하지 않는 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 조건으로 수행하여 정제 탄화수소를 수득하였다.
- [0188] **[비교예 4]**
- [0189] 실시예 1에서 상기 탈수한 제1혼합액에 디메틸 디설파이드를 혼합하지 않는 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 조건으로 수행하여 정제 탄화수소를 수득하였다.
- [0191] **평가예**
- [0192] **측정 방법**
- [0193] 탈수 공정이 종료된 후 수득된 혼합액 내 수분 및 염소 함량과 불순물이 제거된 정제유 내 염소 함량을 ICP, XRF 분석법을 통해 측정하여 나타내었다.
- [0194] 촉매활성 유지시간은 정제유를 대상으로 Total Nitrogen & Sulfur(TNS 원소)분석을 진행하여 정제유 내 질소의 함량이 10 ppm을 초과하는 시점을 기준으로 시간 단위로 측정하여 나타내었다.
- [0195] 또한, 상기 실시예 및 비교예의 공정을 3개월 운전하여, 하기 식 1에 따라 입자 고착율을 측정하였다.
- [0196] [식 1]
- [0197] 입자 고착율(%) = (전극에 고착된 불순물 입자량/열분해유 내 불순물 입자량)*100
- [0198] 상기 측정 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	
탈수	세척수 (부피비)	0.25	0.50	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	-	0.25	0.25	0.25	
	해유화제 (부피비)	0.0001	0.0001	0.00001	0.0001	0.0001	0.00001	0.0001	0.0001	-	0.0001	0.0001	
	온도 (°C)	150	150	150	150	120	120	150	150	150	150	150	
	압력 (bar)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
	전압	종류	교류	교류	교류	직류	교류	교류	교류	교류	교류	-	교류
		전극	수직	수직	수직	수평	수직	수직	수직	수직	수직	-	수직
	응집기 여부	X	X	X	X	X	X	O	X	X	X	X	
수소화처리	황 공급원 혼합 여부	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	X	
	온도 (°C)	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	
	압력 (bar)	70	70	70	70	70	180	70	70	70	70	70	
탈수 후 수분 함량 (ppm)		556	743	618	559	678	850	474	2283	4011	3570	578	
탈수 후 C1 함량 (ppm)		528	522	570	529	605	703	442	920	1008	1030	532	
촉매활성 유지시간 (hr)		>720	>720	>720	>720	>720	>720	>720	<576	<576	<576	<336	
정제유 내 C1 함량 (ppm)		<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	12.7	16.4	15.5	11.1	
입자 고착율 (%)		0.20	0.20	0.19	3.3	0.20	0.19	0.18	0.24	0.23	-	0.20	

[0200]

[0201]

상기 표 1에서 보는 바와 같이, 비교예 1 내지 3은 각각 세척수 투입 여부, 해유화제 투입 여부, 전압 인가 여부를 실시예와 달리한 결과 탈수 단계에 의한 수분 및 C1 제거 효과가 저조하였다. 불순물이 많이 포함된 페플라스틱 열분해유가 수소화 처리됨에 따라 정제유 내 C1 함량이 높았고, 수소화 촉매가 상대적으로 빠르게 비활성화되었다. 비록 비교예 4에서는 탈수 단계에서 페플라스틱 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 C1 함량이 높게 나타났다.

[0202]

그러나 본 개시의 페플라스틱으로부터 정제 탄화수소의 제조 방법에 따른 실시예 1 내지 7은 탈수 단계를 통해 페플라스틱 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 C1을 비롯한 불순물 함량이 낮아, 추가적인 불순물 제거를 수행하지 않아도 개질 단계에 많은 양의 정제유가 투입될 수 있음을 확인하였다.

[0203]

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.

[0204]

또한 실시예 6의 경우, 다른 실시예와 비교하여 탈수 결과가 저조하였으나, 수소화 처리가 높은 압력 조건에서 진행됨에 따라 정제유 내 불순물 C1 함량은 매우 낮았다. 그러나 높은 압력으로 인해 암모니아 및 염화수소가 과량으로 발생하기 때문에 수소화 처리가 수행되는 온도에서도 암모늄 염이 상대적으로 다량 발생하는 것을 확인하였다.

[0205]

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 정제유 품질이 다른 실시예에 비해 상대적으로 더 우수함

을 예상할 수 있다.

[0206] 또한, 상기 개질 단계를 거침으로써 방향족 탄화수소를 포함하는 정제 탄화수소 생산이 가능함을 확인하였다.

[0208] 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.

도면

도면1

