

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁶ C10G 1/10 C10G 1/00		(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2001년 10월 24일 10-0293752 2001년 04월 06일
(21) 출원번호 (22) 출원일자 번역문제출일자 (86) 국제출원번호 (86) 국제출원일자	10-1995-0704263 1995년 10월 02일 1995년 10월 02일 PCT/EP1994/00954 1994년 03월 25일	(65) 공개번호 (43) 공개일자 (87) 국제공개번호 (87) 국제공개일자	특 1996-0701970 1996년 03월 28일 WO 1994/22979 1994년 10월 13일
(30) 우선권주장	P4311034.7 1993년 04월 03일 독일(DE)		
(73) 특허권자	베바 오엘 악티엔게젤샤프트 웨페 울리히, 린드너 볼프강 독일, 겔센키르켄, 알렉산더-폰-훔볼트-스트라세		
(72) 발명자	롤프홀리그하우스 독일연방공화국, 45721 할테른, 임비백커른 68 클라우스니이만 독일연방공화국, 46147 오베르하우젠, 발숨머마르크슈트라세 92 마틴루프 독일연방공화국, 45239 에쎌, 베른하르트슈트라세 32		
(74) 대리인	김태원		

심사관 : 민만호

(54) 폐물 또는 폐 플라스틱 재료를 처리하기 위한 방법

명세서

[발명의 명칭]

폐물 또는 폐 플라스틱 재료를 처리하기 위한 방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 화학 시동 재료 및 액체 연료 성분을 추출할 목적으로 폐물 또는 폐 플라스틱 재료를 처리하기 위한 방법에 관한 것이다.

본 발명은 탄소 함유 재료를 수소화 처리하기 위한 방법에 기초가 되며, 이것에 의해 중합체 특히 분쇄되거나 또는 용해된 형태의 중합체 폐물은 비등점이 높은 오일에 첨가되고, 이러한 혼합물은 연료 성분 및 화학 시동 재료를 추출하기 위하여 수소의 존재로 수소화 처리되기 쉽다(참조. DD 254 207 A1).

증가된 압력과 상승된 온도하에 있는 캐리어에서 해중합 처리에 의하여 중고 타이어, 고무 및/또는 다른 플라스틱 재료를 액체, 기체 및 고체 제품으로 전환하기 위한 방법이 DE-A-25 30 229에 기재되어 있다. 특히, 이산화 황, 카본 블랙 또는 이와 비슷한 것과 같은 유해성 물질이 대기중에 도달되지 않는다. 예를 들면, 수소화 제품으로부터 재순환 오일로 분쇄되고 혼합된 후, 중고 타이어는 분해 및 수소화 반응을 촉진시키는 물질이 존재하여 150 바의 수소압 및 450°C의 온도에서 수소가 첨가되는 수소화 반응기로 들어간다.

DE-A-2 205 001은 폐 물질 및 가황처리되지 않은 고무의 열 처리에 대한 방법이 기술되며, 이것에 의해 상기 폐 물질의 반응 온도에서 변하기 쉬운 보조상이 존재하여 250°C 내지 450°C의 온도에서 분해된다.

또한, 가스 오일 범위에서 끓는점을 갖는 탄화수소가 기초가 된 액체 제품 및 충전재 재료로서 재사용될 수 있는 카본 블랙을 추출할 목적으로 중고 타이어의 수소화를 고려하여, 1974년 6월 러버 에이 지(Rubber Age)에 있는 로널드 에이취. 워크(Ronald H. Wolk), 마이클 씨, 웨르베나크(Michael C. Chervenak) 및 카르민 에이. 바티스타(Carmine A. Battista)에 의한 논문 27 내지 38 페이지가 참조되었다.

또한, 중합체 폐물 특히 폐물 고무는 원유의 처리로부터 잔류 제품에 용해되는 방법이 공지되어 있다. 결과로서 생기는 혼합물은 그 다음에 코크스를 생산하기 위한 코우킹 공정에 따르게 된다. 이렇게 함으로써, 기체 및 액체 제품이 얻어진다. DD 0 144 171에 있어서, 후자는 적절한 처리를 한 후 연료 성분으로 적당해 질 수 있는 것으로 기술된다.

DD 254 207에 따른 공정에 있어서, 수소화 시동 제품에서의 중합체 농도는 예를 들면 0.01 내지 20 질량 %사이이다. 용해되거나 또는 현탁된 중합체를 갖는 중유(heavy oil)의 결합 수소화 처리는 수소화가 현탁된 촉매와 함께 또는 현탁된 촉매없이 튜브 반응기내에서 실시되는 수소화 공정에 대하여 제한되어야 한다. 반응기가 고정된 베드에서 촉매를 사용하여 동작된다면, 중합체의 사용은 특히 중합체가 반

응기로 들어가기 전에 약 420℃까지 가열하는 단계에서 이미 해중합되는 중합체가 사용될 때 제한된 정도로만 가능했을 것이다.

이러한 점에서, 폐 플라스틱 재료를 처리하기 위한 방법에서의 목적은 오일 정련 장치에서 전형적인 증류 변환 공정으로 폐 플라스틱 재료의 20 질량 % 까지만 첨가하여 제한하지 않아야 한다는 것이다.

플라스틱을 포함하는 폐품의 화학적 변환에 있어서, 염소 함유 플라스틱 재료는 동시에 처리되어야 한다는 다른 문제가 발생한다. 기술 공정의 상태에 따른 해중합 동안 기체 상태 분해 제품의 형태로 나타나는 부식성 할로겐 수소화물은 특별히 주의깊은 측정을 필요로 한다.

폐물 또는 폐 플라스틱 재료는 부분적으로 안료, 금속 및 충전재와 같은 제 2 무기 성분의 적지 않은 양을 포함하여, 이것은 어떤 해중합 공정에서 예를들면 해중합 제품의 재처리로 단점을 야기시키는 다른 문제가 발생한다.

따라서, 본 발명의 목적은 이러한 성분에 견딜 수 있는 방법을 제공하기 위한 것이다. 상기 성분은 각 단계에서 질을 높이며, 이것은 재처리 공정으로 보내질 수 있으며, 여기에서 이러한 성분이 견디지는 반면 제 2 무기 성분이 제거되는 다른 단계는 덜 복잡한 재처리 절차를 필요로 한다.

다른 목적은 릴리프가 필요한 처리량에 관하여 저온 탄화, 기화 또는 액상 수소화와 같은 복잡하고 자본 집약적인 공정 단계에 제공되거나 또는 상기 단계가 더욱 활용될 수 있는 것을 포함한다.

본 발명은 화학적 시동 재료 및 액체 연료 성분을 추출하기 위하여 폐물 또는 폐 플라스틱 재료를 처리하기 위한 방법이 있어서, 펌핑될 수 있는 상 및 휘발성 상을 생성하기 위하여 상기 시동 재료를 해중합하고, 상기 휘발성 상을 기체 상 및 응축물로 분리하고, 응축가능한 해중합 생성물은 오일 정련 장치에 일반적인 표준 절차에 종속적이고, 휘발성 상을 분리한 후에 펌핑되고 남아 있는 상은 액상 수소화, 가스화, 저온 탄화 또는 상기 절차 단계의 결합에 종속적이다.

상기 공정에서, 펌핑될 수 있고 점성의 해중합 생성물을 포함하는 결과로서 생기는 기체 해중합 제품(가스), 결과로서 생기는 응축가능한 해중합 제품(응축물) 및 액상(해중합체)이 별도의 부분적인 유체 흐름으로 보내지며, 상기 응축물 및 해중합체는 단독으로 작업된다. 이점에 관하여, 공정 파라미터가 선택되는 것이 바람직하므로 최대로 가능한 응축물의 양이 생성된다.

또한, 본 발명의 유리한 발전은 종속함에 기재된다.

본 공정에서 사용되는 플라스틱 재료는 예를 들면, 그 중에서도 특히 듀알레 시스템 독일 게엠베하(DSD)에 의한 폐 수집물로부터의 혼합 부분이다. 상기 혼합 부분은 예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리염화비닐, 폴리스틸렌, ABS와 같은 중합체 혼합물 및 다응축 제품을 포함한다. 플라스틱 재료의 생산으로부터의 폐물, 플라스틱 재료의 상업용 포장 폐물, 잔유물 플라스틱 처리 산업으로부터의 잔유물 및 혼합되고 혼합되지 않은 순수 부분이 또한 사용될 수 있으며, 상기 플라스틱 재료 폐물의 화학 성분은 본 공정에서 사용되기 위한 적합성의 기준으로 결정적인 것은 아니다. 또한, 적당한 시동 재료는 탄성 중합체, 특수한 고무 제품 또는 적절하게 분쇄된 형태의 폐 타이어를 포함한다.

폐물 및 폐 플라스틱 재료는 예를 들면, 형상화된 부품, 층상물품, 복합재료, 포일 또는 시트로부터 또는 합성 섬유로부터 추출된다. 할로겐을 함유하는 플라스틱 재료의 실시예는 단지 수 개의 중요 그룹 부재로 지칭되는 염화 폴리에틸렌(PEC), 폴리염화비닐(PVC), 폴리염화비닐리덴(PVDC), 클로로프렌 고무이다. 특히 황을 포함하는 플라스틱 재료에서, 예를 들면 황 브리지와 교차결합된 폴리설폰(polysulphones) 또는 고무는, 폐 타이어에서와 같이, 플라스틱 성분 및 금속 성분으로 먼저 분쇄되어 분리하기 위해 적절한 장치가 이용된다면, 대량으로 얻어지고 화학 시동 재료 또는 연료 성분을 추출하기 위한 해중합 및 다른 처리에 적당하다. 대부분의 공정에서 수소를 첨가하는 이러한 예비 처리 단계 또는 화학적 변환 공정 동안에 얻어지는 설피딕 황(sulphidic sulphur)은 폐가스로 되고, 염화수소로 된 것처럼 상기 폐가스는 분리되어 다른 공정으로 향하게 된다.

플라스틱 합성 재료, 탄성 중합체, 또한 변형된 원료는 본 공정에서 사용될 수 있는 폐물 및 폐 플라스틱 재료에 포함된다. 상술한 중합체에 추가하여, 상기 변형된 원료는 특히 펄스 및 종이와 같은 셀룰로오스에 기초되는 생성물뿐만 아니라 듀로플라스틱(duroplastics) 및 중첨가 화합물과 같은 구입 품목뿐만 아니라 반제품, 개별 부품, 구조 부품, 포장재, 저장 및 이송 컨테이너를 포함한다. 또한, 상기 반제품은 부분적으로 금속 코팅을 포함할 수 있는 적층 시트뿐만 아니라 슬라브, 판 및 기판(인쇄 회로 기판)을 포함하며, 다른 생성물이 사용되는 경우와 같이, 필요할 경우, 0.5 내지 50mm의 입자 또는 부분 크기로 예비 분쇄 후에 적절한 분리 공정에 의하여 금속 성분, 유리 또는 세라믹 성분으로 분리될 수 있다.

일반적으로, 상기 폐물 및 폐 플라스틱은 안료와 같은 제 2 무기 성분, 유리 섬유, 산화 티탄 또는 산화아연과 같은 충전재, 화염 방지제, 안료를 함유하는 인쇄용 잉크, 카본 블랙 및 예를 들면 알루미늄 원소와 같은 금속을 포함한다. 예를 들면 DSD에 의한 수집물로부터의 다양한 성분의 혼합물 및 배치(batches)로 얻어질 수 있는 상술한 폐물 및 폐 플라스틱 재료는 제 2 무기 성분의 10 질량 % 까지, 선택적으로 20 질량 % 까지 포함할 수 있다. 상기 플라스틱 재료 혼합물은 예를 들면 작은 입자 또는 칩 또는 이와 비슷한 것으로서 분쇄되거나 균일하게 미리 정해진 형태로 본 공정에서 일반적으로 사용된다.

해중합 공정 생성물은 원칙적으로 3가지의 주요 생성물의 유체 흐름이다.

1.) 성분 및 각각의 요구사항에 따라 사용되는 플라스틱 재료의 혼합물에 관하여 15 내지 85 질량 % 사이의 해중합체는 액상 수소화, 가압 기화 및/또는 저온 탄화(열분해)로 보내지는 부분 생성물의 유체 흐름으로 나누어질 수 있다.

여기에서 수반되는 것은 끓는점이 480℃ 보다 큰 현저하게 중탄화수소이며, 이것은 알루미늄 포일, 안료, 충전재 및 유리 섬유와 같은 폐물 및 폐 플라스틱 재료에 의한 본 공정으로 투입되는 모든 비활성 물질을 포함한다.

2.) 사용되는 플라스틱 재료의 혼합물에 관하여 바람직하게 10 내지 80 질량 % 의 양인 응축물은 25°C 내지 250°C 사이의 범위에서 비등하고 유기 결합 염소를 약 1000 ppm까지 포함할 수 있다.

상기 응축물은 예를 들면 고정 베드의 상업용 Co-Mo 또는 Ni-Mo 촉매로 수소화처리함으로써 고품질의 합성 원유로 변환될 수 있거나 또는 이것은 탄화수소를 함유하는 기초 물질로서, 염소를 수용하는 화학 기술 공정 또는 전형적인 오일 정유 공정에 직접 투입될 수 있다.

3.) 사용되는 플라스틱 재료의 혼합물에 관하여 약 5 내지 20 질량 % 의 양인 가스는 메탄, 에탄, 프로판 및 부탄 이외에도 원칙적으로 염화수소 및 휘발성의 탄화수소 화합물과 같은 기체 할로겐 수소화물을 포함할 수 있다.

염화수소는 30 % 의 수용성 염산을 추출하기 위하여 가스 유체 흐름으로 부터 예를 들면 물에 의하여 세척될 수 있다. 잔류 가스는 액상 수소화 또는 수소화 처리기내에서의 수소화 처리로 유기 결합 염소가 제거될 수 있고 예를 들면 정련 가스 처리 유닛으로 보내질 수 있다.

다른 공정 동안에, 개별 제품 유체 흐름 특히 응축물은 예를 들면 에틸렌설비에서 올레핀의 생산을 위한 시동 재료로서 원료의 재활용을 위한 관점에서 연속적으로 채택될 수 있다.

본 발명에 따른 공정의 장점은, 폐물 및 폐 플라스틱의 제 2 무기 성분이 액상에서 고품질화되는 반면, 상기 성분을 포함하지 않는 응축물이 덜 복잡한 공정에 의하여 처리된다는 것에 있다. 특히 온도 및 높은 비율의 응축물이 생성되고 다른 한편으로 액상으로부터 점성의 해중합체가 상기 공정의 조정하에서 펄핑될 수 있는 상태로 유지되는 것이 가능하다. 이러한 관점에서, 유용한 접근은 평균 잔류 시간을 갖는 10°C 온도에서의 증가가 휘발성 상으로 통과하는 제품의 수율에서 50 % 보다 높은 증가를 초래하는 것이다. 2개의 전형적인 온도에 관하여 잔류 시간의 의존성이 제 3 도에 도시된다.

또한, 촉매의 첨가, 수증기에 의한 박리, 가벼운 비등화 또는 탄화수소가스, 난류 교반 또는 상부로의 펄핑 공정에 대한 다른 바람직한 특징에 의하여 응축물의 수율을 최적화하는 것이 가능하다.

해중합 공정에서 사용되는 플라스틱 재료의 총량에 관하여 약 50 질량 % 또는 그 이상의 응축물 수율이 본 공정에 대하여 일반적이다. 따라서, 가압 기화, 액상 수소화 및 저온 탄화(열분해)의 비용이 많이 드는 공정 단계에서 상당한 비용 절감이 실현되는 것이 유리하다.

본 발명에 따른 공정을 위해 해중합에 바람직한 온도 범위는 150 내지 470°C이다. 특히 적당한 범위는 250 내지 450°C이다. 잔류 시간은 0.1 내지 20시간이 될 수 있다. 1시간 내지 10시간의 범위가 일반적으로 적당하다. 압력은 본 발명에 따른 공정에서 중요하지 않은 값이다. 따라서, 예를 들면 공정에 관련된 이유로 휘발성 성분이 배출될 때, 부분 진공으로 실시되는 공정에 바람직하다. 높은 압력은 더 많은 장치를 필요로 하지만, 상대적으로 높은 압력도 또한 가능하다. 압력은 0.01 내지 300 바, 특히 0.1 내지 100 바의 범위내에 있는 것이 일반적이다. 상기 공정은 예를 들면 약 2 바까지의 평균 압력 또는 약간 높은 압력에서 수행되는 것이 바람직하며, 이것은 장치와 관련된 비용을 확실히 감소시킨다. 가능한 한 완전히 해중합체를 탈가스화시키기 위하여 및 다른 응축물 비를 증가시키기 위하여, 상기 공정은 약 0.2 바로 떨어진 부분 진공에서 실시되는 것이 유리하다.

해중합은 촉매 예를 들면 염화 알루미늄과 같은 루이스 산, 과산화수소와 같은 기를 형성하는 물질, 또는 금속 화합물 예를 들면 중금속 염 용액을 포함시킨 제올라이트를 첨가하여 수행되는 것이 가능하다.

또한, 해중합은 예를 들면 기계적 교반기에 의하여 반응기의 내용물을 펄핑함으로써 난류 조건하에서 실시될 수 있다. 공정의 다른 바람직한 실시예는 비활성 기체, 시동 재료 및 해중합 생성물 예를 들면 N₂, CO₂, CO 및 탄화수소에 관하여 본질적으로 비활성인 가스하에서의 해중합을 수반한다. 또한, 상기 공정은 질소, 수증기 및 탄화수소 가스와 같은 박리용 가스 및 박리용 증기를 주입하여 실시될 수 있다.

원칙적으로, 상기 공정의 이러한 단계에서 수소의 첨가를 필요로 하지 않는 공정의 장점으로 생각될 수 있다.

사용된 유기 캐리어, 즉 캐리어 폐물, 유기 액체의 버려진 생산 배치, 사용된 오일 및 원유 정련 공정으로부터의 분류물 예를 들면 부서지기 쉬운 잔유물은 액체 보조상 즉 캐리어 또는 캐리어 혼합물로 적당하다.

그러나, 캐리어 또는 외부 오일 및 재순환된 내부 오일의 첨가를 필요없게 하는 것이 또한 가능하다.

해중합 공정은 종래의 반응기 예를 들면, 압력 및 온도와 같이 대응하는 공정 파라미터로 설계되는 외부 순환을 갖는 교반기의 용기 반응기로 수행될 수 있으며, 이것의 용기 재료는 형성될 수 있는 염화수소와 같은 산 화합물에 견딘다. 특히, 해중합이 촉매의 첨가로 발생될 때, 이러한 목적에 적합하고 중유 또는 오일 정련으로부터의 잔유물의 비스브레이킹(visbreaking)에 사용되는 "유닛 작업" 공정이 고려될 수 있다. 이것은 본 발명에 따른 공정의 요구사항에 따라 적합해지는 시설에 필요할 수 있다. 상기 공정 단계는 연속적인 동작에 유리하게 설계되며, 즉 플라스틱 재료가 해중합 반응기의 액상에 연속적으로 공급되고, 해중합체 및 상층물이 연속적으로 배출된다.

저온 탄화, 액상 수소화 또는 기화의 연속적인 재처리 단계와 비교하여, 장치와 관련된 비용이 해중합 공정에 비하여 상대적으로 낮다. 특히, 상기 공정이 보통의 압력, 즉 0.2 내지 2 바의 범위에서 수행될 때, 이것이 정확해진다. 수소화 예비 처리와 비교하여, 장치와 관련된 비용이 현저하게 낮다. 해중합 공정의 최적 조절에 있어서, 연속적인 공정 단계는 50 % 또는 그 이상으로 경감될 수 있다. 공지되고 비교적 간단한 공정에 의해 가치있는 제품으로 변환될 수 있는 높은 비율의 탄화수소가 해중합을 하는 동안에 동시에 형성된다.

가스 및 응축물을 분리한 후, 해중합체는 이것이 펄핑될 수 있고 이러한 상태에서 연속적인 공정

단계와 좋은 충전재를 구성하는 상태가 유지되므로 취급하기에 간단하다.

본 발명에 있어서, 해중합체 및 응축물은 개별적으로 제조된다.

응축가능한 해중합 생성물은 고정 베드의 입자로 된 촉매상에서 수소화 정련 공정에 종속적인 것이 바람직하다. 따라서, 응축물은 예를 들면 10 내지 250 바의 부분 수소압에서 및 200 내지 430°C의 온도에서 상업용 니켈/몰리브덴 또는 코발트/몰리브덴 접촉을 이용하는 종래의 수소 처리법에 따르게 될 수 있다. 이러한 관점에 있어서, 혼입된 재 성분 또는 코크스를 형성하는 성분을 차단하기 위한 안내 베드는 얻어진 응축물의 성분에 따라 상부에 제공되는 것이 유리하다. 일반적인 경우와 같이, 접촉부는 고체 저부에 배열되고 응축물의 유체 방향은 바닥으로부터 수소화 처리되는 칼럼(column)의 두부 방향으로 또는 역시 그 반대 방향으로 제공될 수 있다. 할로겐 수소화물, 황화 수소 및 이와 비슷한 것과 같은 산 성분을 제거하기 위하여, 물, 알칼리 화합물 및 부식 방지제가 적절한 분리기의 응축부로 공급된다면 유리할 것이다.

응축가능한 해중합 생성물 또는 응축물은 수소화 처리되는 공정 대신에 이동하는 촉매 베드 상에서 또는 유동성의 촉매 베드 내에서 수소화 정련 공정에 따르게 된다.

수소화 처리를 통과한 후, 해중합으로부터 생기는 응축물은 예를 들면 증기 분류 유닛을 위한 우수한 충전재이다.

예를 들면 수소화 처리기에서 얻어지는 액체 생성물은 연료 성분을 얻기 위한 합성 원료로서 일반적인 정련 설비에서 더 가공되거나 또는 예를 들면 에틸렌을 제조하기 위한 화학 시동 재료로서 에틸렌 설비에서 사용된다.

수소화 처리 공정 동안에 제조되는 기체 성분은 예를 들면 증기 재형성을 위한 충전재 첨가에 적합하다.

다른 바람직한 실시예에 있어서, 해중합체의 적어도 부분 유체 흐름은 가압 기화에 종속적이다.

원칙적으로, 모든 유동성 베드의 가스 발생기(Texaco, Shell, Prenflo), 고정 베드의 가스 발생기(Lurgi, Espag) 및 지위(Ziwi) 가스 발생기는 가압 기화를 위한 장치에 적합하다. 특히, 이것은 화염 반응으로 탄화수소의 부분 산화에 의하여 오일 기화 공정으로 연소실에서 수행되는 것과 같이, 공정은 산소에 의한 탄화수소의 열분해에 적당하다. 반응은 촉매없이 자동 열조절된다.

가압 기화 동안에 얻어지고 CO 및 H₂또도 를 포함하는 천연 가스는 합성 가스로 이용할 수 있거나 수소를 제조하는데 사용될 수 있다.

다른 바람직한 실시예에 있어서, 해중합체의 적어도 부분 유체 흐름은 액상 수소화 공정으로 향하게 된다. 액상 수소화는 특히 높은 비율의 액체 탄화수소가 해중합체로부터 생성될 때 바람직하다. 벤젠을 제조하기 위하여 및 선택적으로 원료로부터 디젤 오일을 제조하기 위하여 액상 수소화 공정의 적용에 관한 설명에 관하여, 독일 특허 No 933 826가 참조된다.

평핑될 수 있도록 그런 상태에 있는 액체 점성 해중합체의 액상 수소화 공정은 예를 들면 필요할 경우 300 바의 압력이 가해진 후에 광물성 오일이 풍부한 부서지기 쉬운 잔유물이 혼합되도록 수행되고, 수소화 가스가 첨가된다. 예열할 목적으로, 반응 재료는 직렬로 연결된 열교환기를 통과하고 여기에서 예를 들면 고온 분리의 상층물과 같은 생성물의 유체 흐름에 대하여 열교환이 일어난다.

일반적으로 400°C로 예열처리되는 반응 혼합물은 원하는 반응 온도로 가열되고 그 다음에 액상 수소화 공정이 일어나는 반응기 또는 반응기 캐스케이드(cascade)로 들어가게 된다.

하부에 연결된 고온 분리기에 있어서, 반응 온도에서 기체 상태인 성분의 액체 및 고체 성분으로 부더의 분리는 공정의 압력하에서 일어난다. 또한, 상기 액체 및 고체 성분은 제 2 무기 성분을 포함한다.

비교적 중유 성분은 제 1 단계로 분리기에서 기체 부분으로 분리되고 팽창된 후 대기압 증류기로 향하게 될 수 있다.

먼저, 하부 분리 시스템에서, 공정 가스는 상기 작업에서 응축되지 않았던 부분으로부터 제거되며, 공정 가스는 가스 세척 절차에서 회복되고 시스템 가스로서 재순환된다. 예를 들면 다른 냉각 후에, 고온 분리기 생성물의 잔유물은 공정물이 제거되고 다른 재처리를 위한 대기압 칼럼으로 향하게 된다.

고온 분리기로부터의 액체 배출은 2개의 단계로 확장되는 것이 유리하며, 임의의 잔류 오일을 분리하기 위하여 진공 증류에 영향을 받기 쉽다. 또한, 제 2 무기 성분을 포함하는 농축된 잔유물은 합성 가스를 제조할 목적으로 액체 또는 고체 형태로 기화 장치에 보내질 수 있다.

제 2 무기 성분을 포함하는 각각의 경우에 있어서, 액상 수소화 공정에서 얻어진 잔유물(고온 분리의 잔유물) 및 해중합체의 저온 탄화 공정에서 얻어진 저온 탄화 코크스는 다른 열 공정 단계에 이용될 수 있으며, 여기에서 이것에 의해 얻어지고 제 2 무기 성분을 포함하는 잔유물은 금속을 회수할 목적으로 제조될 수 있다.

액상 수소화 공정으로부터 추출된 경유 및 중질유 부분은 올레핀 및 방향족 화합물과 같은 연료 또는 플라스틱 재료 물질을 생산하기 위한 중요한 원료로서 일반적인 정유 설비에서 사용될 수 있다. 액상 수소화 공정으로부터의 상기 생성물은 저장의 안정성을 갖지 못할 경우, 이것은 응축물 또는 응축가능한 성분을 위한 본 공정에서 제공되는 수소화 처리법에 종속적이다.

본 발명에 따른 공정의 바람직한 실시예는 평핑될 수 있도록 그런 상태에 있는 점성의 해중합체가 가압 기화 작업으로 안내될 부분의 유체 흐름으로 향해지고 액상 수소화 공정으로 향해지는 유동 생성물은 기화 작용 기체상태의 응축 가능한 해중합 제품을 분리한 후에 분류된다.

본 발명에 있어서, 펄핑될 수 있도록 그런 상태에 있는 수소화 처리 단계에서 응축가능한 성분의 분리 작업과 함께 가압 기화 작용 및 액상 수소화 공정 및 선택적으로 열분해로 향하게 되는 부분 유체 흐름으로의 분류는 상당히 향상된 설비의 이용도를 가져온다. 장치는 고체 연료의 가압 기화를 위하여 또는 산소를 이용한 탄화수소의 열분해를 위하여 개발되어 왔던 경우에, 또는 고압하에서 탄소를 함유하는 재료의 액상 수소화를 위한 설비에서, 수반되는 것은 자본 집약적인 설비 부품의 문제가 되며, 이것의 처리 용량은 투입된 재료 즉 본 공정에서 응축물의 유체 흐름으로 미리 분리되고 비교적 원만한 공정의 조건하에서 수소화 처리 유닛내에서 별도의 재처리에 종속적인 것과 같은 충전재로부터 벗어날 때 최적으로 사용된다.

본 공정의 다른 바람직한 선택은 적어도 한 부분의 유체 흐름의 해중합체는 저온 탄화 가스에 영향을 받게 되며, 이것에 의해 저온 탄화 가스, 저온 탄화타르 및 저온 탄화 코크스를 추출한다.

해중합 동안 기체 형태 또는 수용성 용액의 형태로 얻어지는 응축가능한 염화수소는 재료의 사용을 위한 관점에서 개별적인 사용으로 향하게 될 수 있다. 해중합 생성물의 성분이 아니며, 기체 상태로 통과되고 액체 생성물의 수율로 응축가능하고 유기 염소 화합물 및 황을 함유하고 질소를 함유하는 화합물을 포함하는 나머지 부분은 헤테로 원자, 염소, 황, 질소 또는 심지어 산소도 제거되며, 이것은 액상 수소화 공정 과정에서 또는 여기에 연관된 잔유물 재처리 공정에서 수소 화합물로 분리된다.

상기 공정으로 들어가는 폐 플라스틱 재료의 많은 할로겐 함량으로 인하여, 세척 작업으로 배출되는 기체 해중합 생성물을 받는 것이 유리하며, 이것에 의해 특히 형성되는 할로겐 수소화물은 수용성 할로겐 수소 산의 형태로 분리되고 재료의 활용을 위하여 안대될 수 있다.

할로겐 수소화물과 같은 산 성분이 선택적으로 제거될 수 있는 기체의 해중합 생성물은 충전된 할로겐 가스 또는 액상 수소화 공정의 할로겐 시스템 가스로 공급되는 것이 바람직하다. 동일한 것이 저온 탄화 동안에 분리되는 저온 탄화 가스에 관하여도 동일하다.

해중합의 조합, 바람직하게 생성된 증류 성분에 대한 수소화 처리법, 액상 수소화법, 기화(부분 산화) 및/또는 액상 해중합체의 저온 탄화의 결과로서, 용량에 관한 한, 특히 기술적으로 까다롭고 복잡하지만 무기 성분을 수용하는 하기 처리 단계를 감소시키는 것이 가능하다. 본 발명에 따른 공정은 충전된 플라스틱 재료의 재활용을 위한 높은 가능성을 제공한다.

따라서, 상술된 공정 단계의 적절한 조합에 있어서, 상기 공정으로 들어가는 플라스틱 재료에 포함된 유기 탄소에 대한 실제적으로 완전한 물질의 사용을 성취하는 것이 가능하다. 대부분의 경우에, 채워진 플라스틱 폐물에 포함되는 탄소 체인(chains) 또는 탄화수소 체인이 얻어지고 재료가 사용되는 것이 가능하다. 나머지 무기 성분은 재활용 예를 들면 금속의 재생과 같이 재활용을 위하여 안대될 수 있다. 또한, 적어도 부분적으로 액상 수소화 공정에서의 촉매로서 기본 형태로 이것을 다시 사용하는 것이 가능하다.

해중합 장치의 주요 설비 부품, 수소화 처리기, 가압 가스화 유닛, 액상 수소화 유닛, 저온 탄화 유닛 및 가스 해중합 생성물을 재처리하기 위한 설비 부품을 갖는 본 발명에 따른 공정은 제 1 도에 개략적으로 도시된다. 제 1 도에 있어서, 저온 탄화 유닛을 포함하는 설비 배치는 선택적인 설비 부품으로서 점선으로 표시된다. 결합된 물질의 유체 흐름에 대한 분포는 표시된 공급 라인의 배열에 의하여 개략적으로 도시된다. 제 1 도에서의 참조 번호는 다음의 의미를 갖는다.

1. 해중합 반응기
2. 수소화 처리기
3. 액상 수소화 유닛
4. 가스 유닛
5. 저온 탄화 설비
6. 폐 플라스틱 재료
7. 부서지기 쉬운 잔유물(short residue)
8. 염산
9. 가스(메탄, 에탄, 프로판, 수소 등)
10. 응축물
11. 해중합체
12. 가스(메탄, 에탄, 프로판, H₂S, NH₃, H₂ 등)(예를 들면 증기 재형성 유닛으로)
13. 합성 원유 II(예를 들면 올레핀 설비로)
14. 합성 가스(CO/H₂)
15. 슬래그, 카본 블랙(예를 들면 금속을 재생하기 위한 유닛으로)
16. 가스(메탄, 에탄, 프로판, H₂S, NH₃, H₂ 등)(예를 들면 증기 재형성 유닛으로)
17. 합성 원유 I(예를 들면 정련 장치로)
18. 수소화 잔유물(예를 들면 가스화 유닛으로)
19. 가스(예를 들면 액상 수소화 유닛으로)

20. 타르(예를 들면 액상 수소화 유닛으로)

21. 코크스(예를 들면 가스화 유닛으로)

제 1 도에 따른 설비 배치를 위한 양적인 모델은 상술한 채워진 물질을 위하여 다음과 같이 모범적인 실시예로 주어진다.

적당히 분쇄되고, 선택적으로 세척되고 건조된, 폐 플라스틱 재료는 해중합 반응기(1)에 연속적으로 공급되고, 상기 해중합 반응기(1)는 압력을 가열하며, 교반하고 유지하기 위한 장치와, 결합된 입구 및 출구 밸브와, 레벨을 제어하기 위한 측정 및 제어 장치에 설치된다.

전형적인 실시예에 있어서, 총 반응 생성물에 관하여, 50.0 질량 %의 해중합체, 40.0 질량 %의 응축물, 5.0 질량 %의 가스 염화 수소 및 5.0 질량 %의 다른 가스가 배출된다. 응축물은 수소화 처리기(2)로 향하게 되고, 이것으로부터 35.0 질량 %의 합성 원유 및 5.0 질량 %의 가스 반응 생성물이 상부로 배출되며, 합성 원유는 올레핀 설비로 공급되고 가스 반응 생성물은 증기 재형성 유닛으로 공급된다.

해중합체 중에서, 25 질량 %는 액상 수소화 유닛(3)으로 들어가고 나머지 25 중량 %는 가스화 유닛(4)으로 들어간다. 25 질량 %의 부서지기 쉬운 잔유물은 재순환 유체 흐름으로서 액상 수소화 유닛(3)으로 들어간다. 증기 재형성 유닛으로 들어가는 10 질량 %의 가스 반응 생성물, 종래의 정련 설비로 들어가는 40.0 질량 %의 합성 원유 및 가스화 유닛(4)으로 들어갈 수 있는 5.0 질량 %의 잔유물이 배출된다. 전형적인 작업방법에 있어서, 가스화 유닛으로부터의 반응 생성물은 24.0 질량 %의 합성 가스 및 약 1.0 질량 %의 재를 함유하는 카본 블랙을 포함한다.

대안으로, 반응기(1)로부터 해중합체의 생성물 유체 흐름은 부분적으로 열분해 코크스, 저온 탄화 타르 및 저온 탄화 가스를 얻기 위한 열분해 설비 또는 저온 탄화 설비(5)로 들어간다. 열분해 코크스는 가스화 유닛으로 들어가고 저온 탄화 타르 및 저온 탄화 가스는 액상 수소화 유닛으로 향하게 된다.

해중합체에서 농축된 제 2 무기 성분은 다음의 재처리로 더 농축된다. 해중합체가 가스화 유닛으로 들어가게 되면, 제 2 무기 성분은 배출된 슬래그에서 결과적으로 발견된다. 액상 수소화에서, 이것은 수소화 잔류물 및 저온 탄화 코크스에서 저온 탄화에 포함된다. 수소화 잔유물 및/또는 저온 탄화 코크스가 가스화 유닛으로 또한 들어간다면, 본 발명에 따른 공정에 들어간 모든 제 2 무기 성분은 가스가 된 슬래그의 형태로 재처리 과정을 통과한다.

제 2 도는 가스 및 응축가능한 해중합 생성물을 위하여 결합된 재처리 부분을 포함하는 해중합 설비로 폐물 및 폐 플라스틱 재료를 위한 공급 부분의 바람직한 설계를 도시한다. 제 2 도에서의 참조 번호는 다음의 의미를 갖는다.

1. 폐 플라스틱 재료를 위한 사일로(Silo)
2. 해중합 반응기
3. 노
4. 순환 펌프
5. 서스펜션 펌프
6. 충전 컨테이너
7. 고압 펌프
8. 응축기
9. 염산 세척기
10. 가스
11. 정수(fresh water)
12. 수용성 염산
13. 응축물(예를 들면 수소화 처리기로의)
14. 부서지기 쉬운 잔유물
15. 해중합체/부서지기 쉬운 잔유물의 혼합물(예를 들면 액상 수소화 설비로의)
16. 운반 수단

폐물 및 폐 플라스틱은 운반 수단(16)을 통하여 사일로(1)에 도달한 다음 반응기(2)에 도달한다. 반응기 내용물은 순환 펌프(4) 및 노(3)를 포함하는 순환 시스템에 의하여 가열된다. 이러한 순환으로부터, 유체 흐름은 서스펜션 펌프(5)를 거쳐서 배출되며, 유체 흐름은 충전 컨테이너(6)에서 부서지기 쉬운 잔유물과 혼합되며, 이것은 공급 라인(14)를 거쳐서 공급된 다음 고압 펌프(7)를 거쳐서 다른 처리 수단으로 향하게 된다. 반응기(2)에서 형성되는 가스 및 응축가능한 부분은 응축기(8)로 향하여 분리된다. 염산 세척기(9)를 통과한 후에, 세척된 가스(10)는 다른 이용처로 향하게 된다. 전에 포함된 산 성분은 수용성 염산(12)의 형태로 세척한 후에 제거된다. 응축기(8)에 침전된 응축물은 상기 응축기로부터 다른 이용처로 향하게 된다.

[실시예 1]

폐 플라스틱 재료의 해중합

8mm의 평균 입자 지름을 갖는 혼합되고 덩어리진 플라스틱 재료 입자는 5t/h의 속도로 교반기의

용기 반응기로 연속적이고 공압식으로 들어가며, 이것은 80m³의 용량을 지니며 150m³/h의 용량을 갖는 순환 시스템에 설치된다. 혼합된 플라스틱 재료는 독일의 듀알레 시스템에 의한 국내 수집으로부터의 재료이고 8%의 PVC를 일반적으로 포함한다.

플라스틱 재료 혼합물은 360℃ 및 420℃사이의 온도로 반응기에서 해중합된다. 이렇게 함으로써, 4개의 부분이 형성되고 이것의 양적 분포는 반응기의 온도의 계수로서 다음의 표에 설정된다.

	I	II	III	IV
T	가스	응축물	해중합체	HCL
[℃]	[질량%]	[질량%]	[질량%]	[질량%]
360	4	13	81	2
380	8	27	62	3
400	11	39	46	4
420	13	47	36	4

해중합체 유체 흐름(III)은 연속적으로 배출되고 광물성 오일에 많은[원문대로] 부서지기 쉬운 잔유물과 함께 다른 분해를 위한 액상 수소화 설비로 향해진다. 해중합체의 점성은 175℃에서 200mPas 이었다.

분리된 설비에서, 탄화수소 응축물(유체 흐름 II)이 응축되고 수소화 처리기에서 적절한 다른 처리를 위하여 향해진다. 기체 형태의 염화수소(유체 흐름 IV)는 물에 의해서 수취되고 30%의 수용성 염산으로서 배출된다. 탄화수소 가스(유체 흐름 I)는 조절을 위해 액상 수소화 설비로 향해진다.

[실시에 2]

응축물의 탈염화처리

플라스틱 재료 혼합물(DSD 국내 수집)로부터 400 내지 420℃ 사이의 온도에서 얻어지는 해중합 설비로부터의 응축물은 암모니아 용액으로 세척함으로써 HCl이 제거된다. 따라서, 이것은 400 ppm의 염소 함량을 갖는다.

따라서, 이러한 응축물은 연속적으로 작동하는 장치에서 촉매 탈염 공정에 종속적이다. 이렇게 함으로써, 제 1 단계로서 응축물이 50 바(bar)로 응축된 다음 수소는 가스/응축물이 1000 1/kg의 비율로 부착되도록 보내진다. 혼합물이 가열되고 고정상의 반응기에 의하여 NiMo 촉매상에서 반응된다. 반응기를 통과한 후에, 반응 혼합물은 암모니아수로 냉각되므로 형성된 염산은 수용성 상으로 완전히 통과된다. 반응 혼합물을 팽창시키기 전에, 기상/액상 분리가 실시되므로 이것은 기상 및 액상을 각각 팽창시키는 것이 가능하다. 팽창된 후에, 액상은 수용성 상과 유기 상으로 분리된다.

양에 관한 한, 투입된 응축물의 90 질량 % 보다 많은 양으로 표시되는 유기 상은 선택된 반응 조건에 따라서 다음의 염소 함량[PPM] 을 나타낸다.

온도[℃]	WHSV	[kg 오일/kg 촉매/h]	
	0.5	1	2
370	-	<1	3
390	3	<1	<1
410		<1	<1

모든 반응 조건하에서, 이런 응축물의 등급은 원유 정련 장치의 공급 명세를 충족시키고 상기 정련 장치에서 상부 증류부로 또는 특수 처리 설비(예를들면, 증기 분해 설비)로 향하게 된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

화학적 시동 재료 및 액체 연료 성분을 추출하기 위하여 폐물 또는 폐 플라스틱 재료를 처리하기 위한 방법에 있어서, 펌핑될 수 있는 상 및 휘발성 상을 생성하기 위하여 상기 시동 재료를 해중합하고; 상기 휘발성 상을 기체 상 및 응축물로 분리하고, 응축가능한 해중합 생성물은 오일 정련 장치에 일반적인 표준 절차에 종속적이고, 휘발성 상을 분리한 후에 펌핑되고 남아 있는 상은 액상 수소화, 가스화, 저온 탄화 또는 상기 절차단계의 결합에 종속적인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 해중합 공정은 0.01 내지 300 바의 압력, 바람직하게는 0.1 내지 100 바, 특히 0.2 내지 2 바의 압력, 150 내지 470℃, 바람직하게는 250 내지 450℃의 온도 및 0.1 내지 10h, 바람직하게는 0.5 내지 5h의 잔류 시간에서 수행되고, 본 공정에 투입되는 플라스틱 재료 혼합물에 관한 각각의 경우에, 1) 15 내지 85.0 질량 %의 중합체, 2) 10.0 내지 80.0 질량 %의 응축물 및 3) 5.0 내지 20.0 질량 % 가스 혼합물의 양으로 3 부분 유체 흐름이 배출되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 해중합 공정은 촉매의 첨가에 의해서 수행되는 것을 특징으로

하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 해중합 공정은 난류 조건하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 해중합 공정은 비활성 가스하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 해중합 공정은 질소, 수증기, 탄화수소를 함유하는 가스 또는 다른 저비등 점 분류물과 같은 박리 매체의 적용으로 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 액체 보조상은 공정으로 투입되는 폐물 또는 폐 플라스틱 재료에 첨가되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 응축가능한 해중합 생성물은 고정 베드의 촉매상에서 수소화 정련 공정에 종속적인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 응축가능한 해중합 생성물 또는 응축물은 이동하는 베드 촉매상에서 또는 유동성 베드 촉매상에서 수소화 정련 공정에 종속적인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 염화수소와 같은 산 성분을 제거하기 위한 세척 절차를 삽입하는 기체 해중합 생성물은 액상 수소화 공정으로 들어가게 되는 것을 특징으로 하는 방법.

요약

펌핑할수 있는 그리고 휘발성의 상으로 변형되는 사용된 재료의 해중합에 의하여 화학적인 원재료와 액체 연료성분을 회복하기 위하여 중고 또는 폐 플라스틱 재료를 가공하기 위하여 하나의 공정이 공개 되었다.

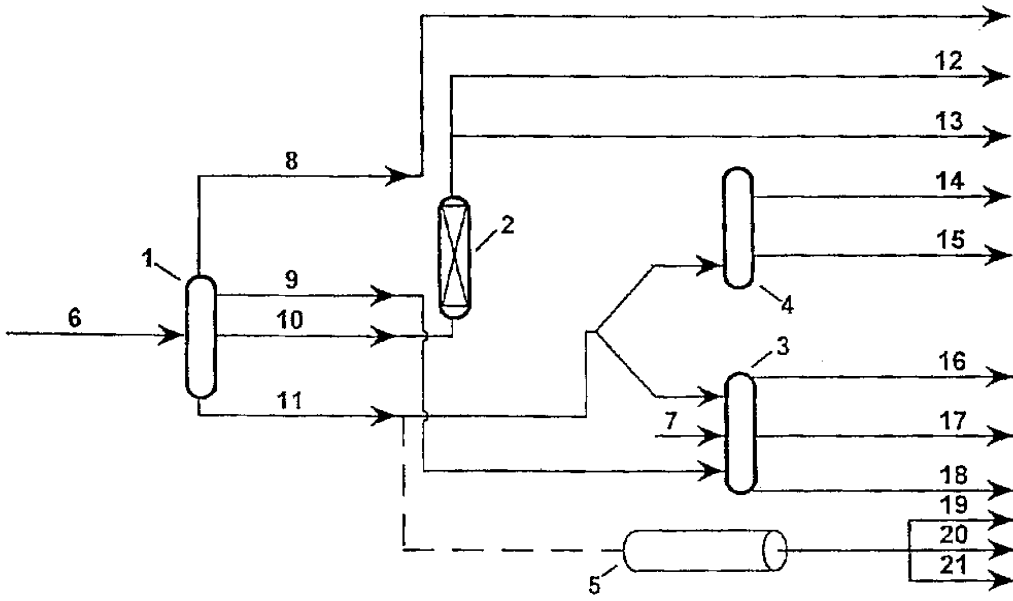
휘발상은 기체상 및 응축물 또는 표준통상 공정에 의하여 정련된 응축가능한 해중합 제품으로 분리된다. 휘발상이 분리되지마자 잔류하는 펌핑가능한 상은 액상수소화, 기화, 저온탄화 또는 상기 공정의 조합에 돌려진다.

대표도

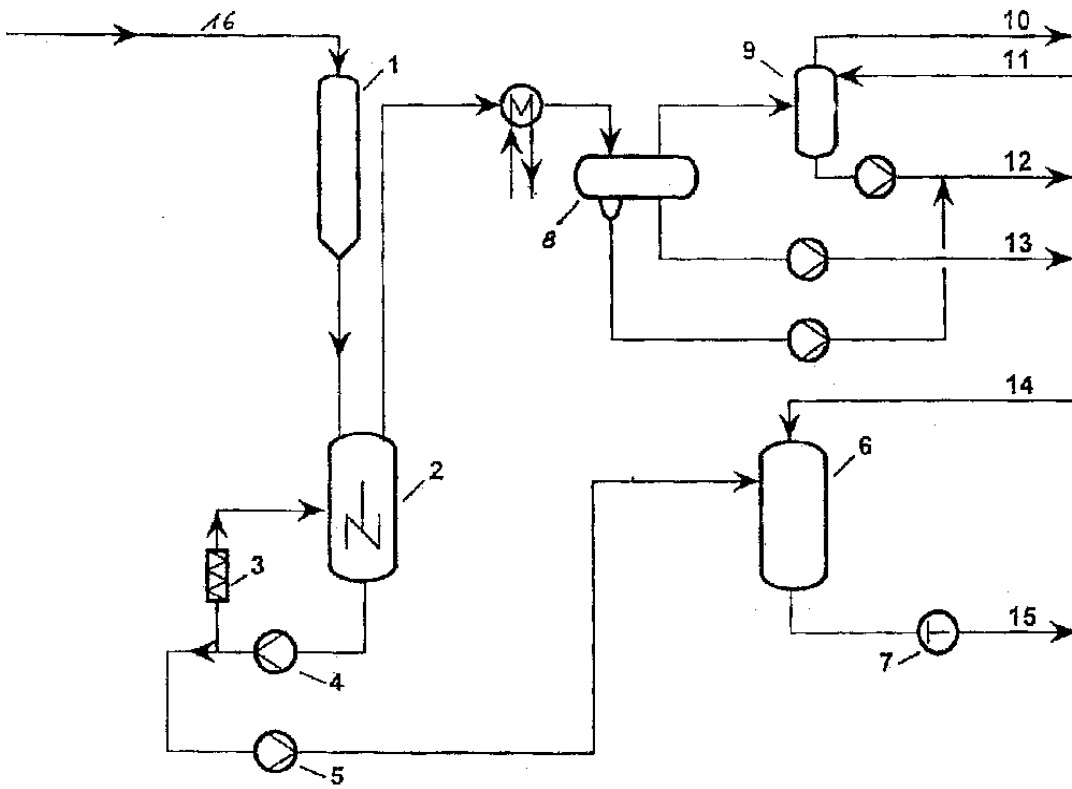
도1

도면

도면1



도면2



도면3

