

명세서

발명의 명칭: 폐플라스틱의 열분해 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 폐플라스틱의 열분해 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 폐플라스틱 열분해유 등 폐물질의 Cracking, Pyrolysis 반응을 통해 생성된 유분(폐유분) 내에는 폐물질에서 기인한 다량의 불순물을 포함하므로, 이를 연료로 활용 시 SO_x, NO_x 등의 대기 오염 물질 배출 우려가 있으며, 특히 Cl 성분은 고온 처리 과정에서 장치 부식 유발 우려가 있는 HCl로 전환되어 배출되는 문제가 있다.
- [3] 종래에는 Refinery 기술을 활용한 Hydrotreating(HDT) 공정, Cl treating 등의 후처리 공정을 통해 Cl을 제거하였으나, 폐플라스틱 열분해유 등의 폐유분은 고함량의 Cl을 포함하기 때문에 HDT 공정에서 형성되는 과량의 HCl 발생으로 장비 부식 및 반응 이상, 제품 성상 악화의 문제가 보고되고 있으며, 전처리하지 않은 폐유분을 HDT 공정에 도입하는 것은 어렵다. 기존 Refinery 공정 활용하여 Cl 유분을 제거하기 위해서는, Refinery 공정 도입 가능한 수준으로 Cl 함량을 저감하는 폐유분의 Cl 저감 처리 기술이 필요하다.
- [4] 또한, 불순물 제거 이외에 수율 향상, 경질화, Color/냄새 제거 등을 포함하는 폐플라스틱 열분해유의 고부가 가치화와 관련된 기술 개발이 요구된다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [5] 다량의 불순물을 포함하는 폐플라스틱 열분해유를 후처리 공정을 진행하지 않고도 경질화 및 불순물을 저감하여 고부가가치 열분해유를 제공할 수 있고, 열분해유 제조 공정의 공정 간소화를 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

- [6] 본 발명의 일 구현예는 폐플라스틱을 열분해 반응기에 투입하여 열분해 가스를 제조하는 열분해 공정; 및 상기 열분해 가스를 중화제가 충전된 고온필터(hot filter)에 투입하여 열분해유를 제조하는 경질화 공정을 포함하고, 상기 열분해유는 총 중량에 대하여 끓는점 150°C 이하인 Naphtha 및 끓는점 150 내지 265°C인 Kero를 50 중량% 이상 및 염소를 100ppm 미만으로 포함하는 폐플라스틱 열분해유의 제조방법을 제공한다.
- [7] 상기 열분해 공정은 비산화성 분위기하 400 내지 550°C의 온도에서 진행될 수 있다.
- [8] 상기 폐플라스틱은 총 중량에 대하여 100 내지 1,000ppm의 염소를 포함할 수 있다.
- [9] 상기 경질화 공정은 무산소 분위기하 400 내지 550°C의 온도 및 상압 내지 0.5

bar의 압력에서 진행될 수 있다.

- [10] 상기 중화제는 산화칼슘, 폐FCC 촉매 또는 구리화합물에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [11] 상기 고온필터는 L/D ratio (길이/내경 비율)가 5 내지 20일 수 있다.
- [12] 상기 고온필터는 D/D₅₀ ratio(고온필터의 내경/중화제의 평균 입자크기)가 10 내지 200일 수 있다.
- [13] 상기 중화제는 고온필터에 10 내지 50vol%로 포함될 수 있다.
- [14] 상기 고온필터는 내부 온도센서를 포함할 수 있다.
- [15] 상기 경질화 공정은 하기 관계식1 및 관계식2를 만족하는 것일 수 있다.
- [16] [관계식1]
- [17] $50 < (A_2 - A_1)/A_1 (\%) < 100$
- [18] [관계식2]
- [19] $-100 < (B_2 - B_1)/B_1 (\%) < -50$
- [20] 상기 관계식1에서, A₁은 상기 열분해 가스의 끓는점 150°C 이하인 Naphtha 및 끓는점 150 내지 265°C인 Kero의 총량(중량%)이고, 상기 A₂는 상기 열분해유의 끓는점 150°C 이하인 Naphtha 및 끓는점 150 내지 265°C인 Kero의 총량(중량%)이며,
- [21] 상기 관계식2에서, B₁은 상기 열분해 가스의 염소의 함량(ppm)이고, 상기 B₂는 상기 열분해유의 염소의 함량(ppm)이다.
- [22] 상기 열분해 공정과 경질화 공정은 하기 관계식3을 만족하는 것일 수 있다.
- [23] [관계식3]
- [24] $0.7 < T_2/T_1 < 1.3$
- [25] 상기 관계식3에서 T₁ 및 T₂은 각각 열분해 공정 및 경질화 공정이 진행되는 온도이다.
- [26] 상기 열분해 가스는 총 중량에 대하여 끓는점 150°C 이하인 Naphtha 5 내지 35 중량%, 끓는점 150 내지 265°C인 Kero 10 내지 60 중량%, 끓는점 265 내지 380°C인 LGO 20 내지 40 중량% 및 끓는점 380°C 이상인 UCO-2/AR 5 내지 40 중량%를 포함할 수 있다.
- [27] 상기 열분해유는 총 중량에 대하여 끓는점 150°C 이하인 Naphtha 30 내지 50 중량%, 끓는점 150 내지 265°C인 Kero 30 내지 50 중량%, 끓는점 265 내지 380°C인 LGO 10 내지 30 중량% 및 끓는점 380°C 이상인 UCO-2/AR 0 내지 10 중량%를 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [28] 본 발명에서는 폐플라스틱 원료물질을 열분해한 후 별도의 후처리 공정을 진행하지 않고도 매우 높은 수준으로 열분해유를 경질화할 수 있고, 동시에 Refinery 공정에 적용 가능한 수준으로 낮은 불순물 함량을 갖는 열분해유를 제조할 수 있다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [29] 다른 정의가 없다면 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 명세서 전체에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 또한 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다.
- [30] 본 명세서에서 "A 내지 B"란 특별히 다른 정의가 없는 한 "A 이상 B 이하"를 의미한다.
- [31] 또한 "A 및/또는 B"란 특별히 다른 정의가 없는 한, A 및 B로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 의미한다.
- [32] 본 명세서에서 특별한 언급 없이 이용되는 끓는점은 1기압을 기준으로 한 것이며, 비점 또는 bp 등의 표현을 포함한다.
- [33] 본 발명의 일 구현에는 폐플라스틱 열분해유의 제조방법을 제공한다. 상기 방법은 폐플라스틱을 열분해 반응기에 투입하여 열분해 가스를 제조하는 열분해 공정; 및 상기 열분해 가스를 중화제가 충전된 고온필터(hot filter)에 투입하여 열분해유를 제조하는 경질화 공정을 포함하고, 상기 열분해유는 총 중량에 대하여 상기 열분해유는 총 중량에 대하여 끓는점 150°C 이하인 Naphtha 및 끓는점 150 내지 265°C인 Kero를 50 중량% 이상 포함하고 염소를 100ppm 미만 포함하는 것을 특징으로 한다. 이에 본 발명에서는 폐플라스틱 원료물질을 열분해한 후 별도의 후처리 공정을 진행하지 않고도 매우 높은 수준으로 열분해유를 경질화할 수 있고 동시에 염소 제거가 가능하다. 바람직하게, 상기 제조된 열분해유는 상기 열분해유는 총 중량에 대하여 끓는점 150°C 이하인 Naphtha 및 끓는점 150 내지 265°C인 Kero를 60 중량% 이상 포함할 수 있고, 보다 바람직하게 70 중량% 이상 포함할 수 있으며, 바람직하게 염소를 60ppm 미만으로 포함할 수 있고, 보다 바람직하게 50ppm 미만으로 포함할 수 있다.
- [34] 상기 열분해 공정은 폐플라스틱을 열분해 반응기에 투입하고, 가열하여 열분해 가스를 제조하는 공정이다. 상기 열분해 공정은 비산화성 분위기하 400 내지 550°C의 온도에서 진행되는 것일 수 있으며, 구체적으로 상기 비산화 분위기는 폐플라스틱이 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°C 이상이면 염소 함유 플라스틱의 용착을 방지할 수 있고, 열분해 온도가 550°C 이하이면, 폐플라스틱 내 일부 염소가 열분해 찌꺼기(char)에 잔류할 수 있어 바람직하다.
- [35] 상기 열분해 공정은 열분해 가스상, 오일 및 왁스를 포함하는 열분해 액체상 및 열분해 찌꺼기를 포함하는 열분해 고체상을 생성할 수 있다. 상기 열분해 공정은 상기 범위에서 열분해를 수행하여 열분해 가스상과 열분해 액체상을 가스로

회수할 수 있다.

- [36] 상기 폐플라스틱은 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리염화비닐(PVC) 및 폴리스티렌(PS)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다. 상기 폐플라스틱은 유기 염소(organic Cl) 및 무기 염소(Inorganic Cl)를 포함할 수 있다. 폐플라스틱 열분해유 등 폐플라스틱의 Cracking, Pyrolysis 반응을 통해 생성된 폐유분 내에는 폐플라스틱에서 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 전처리하여 상기 염소 성분의 불순물을 제거할 필요가 있다.
- [37] 본 발명의 상기 폐플라스틱은 총 중량에 대하여 100 내지 1,000ppm의 염소를 포함하는 것일 수 있다.
- [38] 일반적으로 폐플라스틱은 생활계 폐플라스틱 폐기물과 산업계 폐플라스틱 폐기물로 구분될 수 있다. 생활계 폐플라스틱 폐기물은 PE, PP 이외의 PVC, PS, PET, PBT등이 혼합된 플라스틱으로서 본 발명에서는 PE, PP와 함께 PVC가 3중량% 이상 포함하는 혼합 폐플라스틱 폐기물을 의미할 수 있고, 폐플라스틱의 염소 함량은 예를 들어 5,000ppm 이상, 5,000 내지 15,000ppm로 염소의 함량이 상대적으로 높은 특징이 있다. 산업계 폐플라스틱 폐기물은 PE/PP가 대부분을 차지하며, 염소 함량은 100 내지 1,000ppm, 500 내지 1,000ppm 또는 700 내지 1,000ppm으로 생활계 폐플라스틱 대비 염소 함량이 낮지만, 접착제 또는 염료 성분에서 기인되는 유기 Cl 함량이 높고, 특히 아로마틱 고리(aromatic ring)에 함유된 염소의 비율이 높다는 특징이 있다.
- [39] 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 특징이 있다.
- [40] 상기 열분해 공정에서 제조된 열분해 가스는 총 중량에 대하여 끓는점 150°C 이하인 Naphtha 5 내지 35 중량%, 끓는점 150 내지 265°C인 Kero 10 내지 60 중량%, 끓는점 265 내지 380°C인 LGO 20 내지 40 중량% 및 끓는점 380°C 이상인 UCO-2/AR 5 내지 40 중량%를 포함할 수 있고, 구체적으로 끓는점 150°C 이하인 Naphtha 5 내지 30 중량%, 끓는점 150 내지 265°C인 Kero 15 내지 50 중량%, 끓는점 265 내지 380°C인 LGO 20 내지 35 중량% 및 끓는점 380°C 이상인 UCO-2/AR 10 내지 40 중량% 또는 끓는점 150°C 이하인 Naphtha 5 내지 20 중량%, 끓는점 150 내지 265°C인 Kero 15 내지 35 중량%, 끓는점 265 내지 380°C인 LGO 25 내지 35 중량% 및 끓는점 380°C 이상인 UCO-2/AR 15 내지 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 발명의 고온필터에 투입하는 경우 목적하는 열분해유의 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 발명의 열분해유 제조방법은 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.

- [41] 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 발명에서는 회분식반응기(Batch reactor)에서 진행될 수 있다.
- [42] 한편, 전술한 바와 같이 상기 열분해 공정은 열분해 가스상, 오일 및 왁스를 포함하는 열분해 액체상 및 열분해 찌꺼기를 포함하는 열분해 고체상을 생성할 수 있다. 상기 열분해 공정은 상기 온도 범위에서 열분해를 수행하여 열분해 가스상과 열분해 액체상을 가스로 회수할 수 있다.
- [43] 상기 열분해 공정은 열분해 고체상(고형분)을 미립물과 조립물로 분리하는 분리공정을 더 포함할 수 있다. 상기 분리공정에서는 열분해 공정에서 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 반응으로 생성된 고형분을 미립물과 조립물로 분리할 수 있다. 상기 분리공정에서는 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 공정에서 재사용, 연료로 사용 또는 폐기될 수 있으며, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [44] 상기 열분해 공정은 생성된 기체상 중 메탄(CH₄), 에탄(C₂H₆), 프로판(C₃H₈)과 같은 저비점 탄화수소 화합물을 포함하는 열분해 가스를 별도로 회수할 수 있다. 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.

- [45] 이어서, 상기 경질화 공정에서는 제조된 열분해 가스를 중화제가 충전된 고온필터(hot filter)에 투입하여 열분해유를 제조한다.
- [46] 상기 경질화 공정은 무산소 분위기하 400 내지 550°C의 온도 및 상압 내지 0.5 bar의 압력에서 진행되는 것일 수 있으며, 상기 무산소 분위기는 비활성 기체 분위기 또는 산소가 없는 닫힌계 분위기일 수 있다. 상기 경질화 공정(고온필터)의 온도 범위에서, 열분해가스의 경질화가 잘 진행되어 왁스에 의한 막힘 현상 및 차압 발생을 개선할 수 있으므로 바람직하다.
- [47] 상기 경질화 공정은 GHSV(gas volumetric flow rate) 0.3 내지 1.2 /hr 또는 0.5 내지 0.8 /hr일 수 있다. 이에 후처리 공정을 진행하지 않고도 폐플라스틱 열분해물의 경질화 및 불순물(Cl 등)을 저감할 수 있으며, 열분해 가스의 체류시간(GHSV)을 조절하여 본 발명에서 목적하는 경질 유분을 제조할 수 있다.
- [48] 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 폐FCC 촉매(E-cat)등의 제올라이트 성분일 수 있고, 상기 금속 산화물에 폐FCC 촉매를 더 포함하는 것일 수 있다. 상기 중화제는 바람직하게는 칼슘 산화물, 폐FCC 촉매, 구리 금속 또는 구리 산화물일 수 있고, 또는 칼슘 산화물일 수 있다.
- [49] 해당 기술분야에서 고온필터는 열분해물 중 가스(pyrolysis gas)와 찌꺼기(char)를 분리하는 역할을 하는 것이 일반적이거나, 본 발명에서는 경질화와 동시에 불순물(Cl)을 제거하기 위해 중화제가 충전된 고온필터를 적용하였으며, 이에 상술한 바와 같이 고온필터의 온도 등 운전조건과 중화제의 평균 입자크기를 특정 범위로 조절하였다. 특히, 후술하는 바와 같이 기존 원유 등 석유계 오일과는 다른 폐플라스틱 열분해유 고유의 물성을 고려하여, L/D ratio (길이/내경 비율), D/D₅₀ ratio (고온필터의 내경/중화제의 평균 입자크기 비율)가 특정 범위를 만족하는 고온필터를 이용함으로써 경질화 효율 및 불순물 제거 효율을 현저히 상승시킬 수 있다.
- [50] 상기 고온필터는 소형 탱크 반응기, 튜빙(Tubing) 타입 또는 종래 공지된 타입의 다양한 고온필터를 이용할 수 있다. 폐플라스틱으로부터 생성된 열분해 가스의 경질화 효율 향상 측면에서, 튜빙(Tubing) 타입의 고온필터가 바람직할 수 있으나, 이에 반드시 제한되는 것은 아니다.
- [51] 상기 고온필터가 튜빙(Tubing) 타입의 고온필터인 경우 상기 중화제는 튜빙(Tubing) 안에 충전되는 것일 수 있다. 상기 튜빙(Tubing)의 재질은 Cr, Mo, W 및 Fe을 포함하는 내식성 합금일 수 있으며, 예를 들어 하스텔로이(Hastelloy) 계열의 합금일 수 있다. Carbon steel 이나 Stainless Steel을 사용할 경우 열분해

과정에서 나오는 Cl, F 등의 산성 기체 및 산성 분위기로 인한 부식으로 SHE(safety, health and environment) 이슈가 발생할 수 있다. 하스텔로이(Hastelloy) 계열의 합금을 이용하여 상기 SHE(safety, health and environment) 이슈를 방지할 수 있다.

- [52] 상기 고온필터는 L/D ratio (길이/내경 비율)가 30을 초과하지 않으며, 구체적으로 5 내지 20일 수 있다. L/D ratio가 상기 범위를 만족하는 경우 경질화 효율 및 불순물 제거 효율이 향상될 수 있으며, 종래 상용공정은 30 이상의 L/D ratio를 가져 공정 효율이 떨어지는 반면, 상기 고온 필터는 5 내지 20 범위의 L/D ratio를 가지므로 고온필터의 보온 및 열전달 측면에서 최적화되어 경질화 효율 및 불순물 제거 효율이 현저히 향상될 수 있다. 바람직하게, 상기 L/D ratio는 5 내지 15일 수 있으며, 보다 바람직하게 7 내지 13일 수 있다.
- [53] 한편, 중화제의 평균 입자크기는 D_{50} 을 의미하는 것일 수 있고, 상기 D_{50} 은 레이저 산란법에 의한 입도 분포 측정에서 작은 입경부터 누적 체적이 50%가 될 때의 입자 직경을 의미한다. 여기서 D_{50} 은 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.
- [54] 상기 고온필터는 D/ D_{50} ratio (고온필터의 내경/중화제의 평균 입자크기 비율)가 10 내지 200일 수 있다. 상기 열분해 가스가 상기 D/ D_{50} ratio 를 만족하는 고온필터 통과시 유량의 흐름에 영향을 주는 wall effect의 최소화 및 투과 효율이 최적화됨에 따라 공정 효율이 향상될 수 있고, 이에 따라 경질화 효율 및 불순물 제거 효율이 현저히 향상될 수 있다. 바람직하게 상기 D/ D_{50} ratio는 20 내지 160일 수 있으며, 보다 바람직하게 30 내지 120일 수 있다.
- [55] 구체적으로, 상기 중화제의 평균 입자크기는 400 내지 900 μm 일 수 있다. 본 발명의 경질화 공정의 운전조건에서는, 고온필터에 상기 평균 입자크기를 갖는 중화제를 충전함으로써 열분해 가스의 체류시간(GHSV)을 조절하여 유분의 경질화를 달성함과 동시에 공정운전 과정에서 발생하는 플러깅(Plugging) 현상을 최소화함에 따라 고온필터의 차압 발생을 억제하여 공정운전 효율을 개선할 수 있다. 구체적으로, 상기 중화제의 평균 입자크기는 500 내지 800 μm 일 수 있으며, 보다 구체적으로 500 내지 700 μm 일 수 있다.
- [56] 상기 중화제는 고온필터에 10 내지 50vol%로 포함될 수 있다. 상기 고온필터에 포함되는 중화제의 함량은 고온필터의 Volume 및 Feed에 따라 달라질 수 있으며, 상기 범위로 포함됨에 따라 수습회의 연속 공정이 가능하여 공정 효율을 최대화할 수 있다. 구체적으로, 중화제는 10 내지 40vol%로 포함될 수 있다. 이 경우 중화제를 제외한 나머지 성분은 무기 비드일 수 있고, 예시적으로 Glass bead일 수 있다.
- [57] 상기 고온필터의 스펙을 구체적으로 살펴보면, 내경이 1 내지 8cm, 외경이 2 내지 10cm, 두께가 0.1 내지 1cm일 수 있다. 상기 범위를 만족함에 따라 경질화

- 효율 및 불순물 제거 효율이 향상될 수 있다. 구체적으로, 내경이 2 내지 8cm, 외경이 4 내지 8cm, 두께가 0.2 내지 0.8cm일 수 있으며, 보다 구체적으로 내경이 2 내지 6cm, 외경이 4 내지 6cm, 두께가 0.2 내지 0.6cm일 수 있다.
- [58] 상기 고온필터는 단면적이 10 내지 30cm²일 수 있다. 상기 고온필터의 단면적은 구체적으로, 10 내지 25cm²일 수 있으며, 보다 구체적으로 15 내지 25cm²일 수 있다.
- [59] 상기 고온필터는 내부 온도센서를 포함할 수 있다. 내부 온도센서는 고온필터의 내벽 또는 외벽에 위치할 수 있으며, 경질화 공정의 온도를 실시간으로 측정하고, 경질화 반응을 조절하여 경질화 효율을 향상시킬 수 있다.
- [60] 상기 고온필터는 상기 열분해 반응기에 연결되어 열분해 반응기로부터 제조된 열분해 가스가 유입될 수 있다. 이 경우 상기 고온필터를 bench 촉매탑 형태로 이용할 수 있으며, loading/uploading이 가능하도록 설계하여 고온필터의 수명을 향상시킬 수 있다.
- [61] 상기 고온필터의 부피/폐플라스틱 원료의 비율(Vol/Feed ratio)은 0.05을 초과하며, 0.1 내지 0.8일 수 있다. 종래 상용공정은 0.05 미만의 Vol/Feed를 가지는 것에 비해 높은 Vol/Feed를 가지므로, 상기 범위에서 경질화 효율 및 불순물 제거 효율이 향상될 수 있으며, 고온필터의 수명 또한 향상될 수 있다. 구체적으로, 상기 Vol/Feed ratio는 0.1 내지 0.6일 수 있으며, 보다 구체적으로 상기 Vol/Feed ratio는 0.3 내지 0.5일 수 있다.
- [62] 상기 경질화 공정은 하기 관계식1 및 관계식2를 만족하는 것일 수 있다.
- [63] [관계식1]
- [64] $50 < (A_2 - A_1)/A_1 (\%) < 100$
- [65] [관계식2]
- [66] $-100 < (B_2 - B_1)/B_1 (\%) < -50$
- [67] 상기 관계식1에서, A₁은 상기 열분해 가스의 끓는점 150°C 이하인 Naphtha 및 끓는점 150 내지 265°C인 Kero의 총량(중량%)이고, 상기 A₂는 상기 열분해유의 끓는점 150°C 이하인 Naphtha 및 끓는점 150 내지 265°C인 Kero의 총량(중량%)이며, 상기 관계식2에서, B₁은 상기 열분해 가스의 염소의 함량(ppm)이고, 상기 B₂는 상기 열분해유의 염소의 함량(ppm)이다.
- [68] 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.
- [69] 상기 관계식 1 및 2는 본 발명의 중화제가 충전된 고온필터를 사용함에 따른 폐플라스틱 열분해물의 경질화 및 중질화 정도를 수치로 나타낸 것이다. 본 발명에서는 고온필터에 투입되는 열분해 가스의 유분 조성 및 염소의 함량 및 상기 염소를 포함하는 유/무기 물질을 조절함으로써 열분해유의 경질화 정도를 매우 높은 수준으로 향상시키는 것에 기술적 특징이 있다.
- [70] 상기 경질화 공정에서 제조된 열분해유는 총 중량에 대하여 끓는점 150°C

이하인 Naphtha 30 내지 50 중량%, 끓는점 150 내지 265°C인 Kero 30 내지 50 중량%, 끓는점 265 내지 380°C인 LGO 10 내지 30 중량% 및 끓는점 380°C 이상인 UCO-2/AR 0 내지 10 중량%를 포함할 수 있고, 구체적으로 끓는점 150°C 이하인 Naphtha 35 내지 50 중량%, 끓는점 150 내지 265°C인 Kero 35 내지 50 중량%, 끓는점 265 내지 380°C인 LGO 10 내지 30 중량% 및 끓는점 380°C 이상인 UCO-2/AR 0 내지 8 중량% 또는 끓는점 150°C 이하인 Naphtha 35 내지 45 중량%, 끓는점 150 내지 265°C인 Kero 35 내지 45 중량%, 끓는점 265 내지 380°C인 LGO 10 내지 20 중량% 및 끓는점 380°C 이상인 UCO-2/AR 0 내지 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.

- [71] 본 발명의 일 구현예에 따른 폐플라스틱 열분해유의 제조방법에서, 상기 열분해 공정과 경질화 및 염소 고정화 공정은 하기 관계식1을 만족하는 것일 수 있다.
- [72] [관계식3]
- [73] $0.7 < T_2/T_1 < 1.3$
- [74] 상기 관계식3에서 T_1 및 T_2 은 각각 열분해 공정 및 경질화(및 염소 고정화) 공정이 진행되는 온도이다.
- [75] 상기 T_2/T_1 값이 0.7이하를 만족하도록 열분해 공정 및 경질화 공정을 진행할 경우 상대적으로 열분해 공정의 온도가 높거나, 또는 경질화(및 염소 고정화) 공정의 온도가 낮을 수 있다. 이 경우 고온필터에서 응축되어 열분해 반응기로 순환되는 비율이 높아져 열분해유의 Final boiling point가 지나치게 낮아질 수 있다. 반면에, 상기 T_2/T_1 값이 1.3이상을 만족하도록 상기 공정을 진행할 경우 가스 상에서 손실되는 비율이 과도하게 높아져 열분해유의 수율이 낮아질 수 있다. 상기 T_2/T_1 값이 0.7 내지 1.3 범위를 만족하는 경우 경질화 정도를 현저하게 향상시킬 수 있다. 구체적으로, 상기 T_2/T_1 는 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.
- [76] 본 발명의 일 구현예에 따른 폐플라스틱 열분해유의 제조방법에서, 상기 열분해 공정 이전에 폐플라스틱의 전처리 단계를 더 포함할 수 있고, 또한, 상기 전처리 단계는 폐플라스틱을 스크류 반응기에 투입하여 상온에서 분쇄하는 공정을 추가로 포함할 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [77] 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [78] 실시예
- [79] (실시예 1)
- [80] 산업계 폐비닐 3Kg을 Batch 열분해 반응기에 투입하고 500°C에서 열분해를 진행하였다. 사용된 산업계 폐비닐은 면세점에서 나온 폐비닐로 PE/PP가

대부분이며 total Cl 함량은 853ppm이었다.

- [81] 상기 열분해를 통해 생성된 열분해가스를 CaO filter를 포함하는 Bench 축매탑으로 유입시킨 후, 응축기(condenser)를 거쳐 회수부에서 액상 열분해유로 회수하였다. 이때, CaO filter는 하스텔로이(Hastelloy) HC-276 재질로 되어있는 내경 5.4cm, 길이 53cm의 Cao filter를 이용하였다. 전후단의 차압을 고려하여 500 μ m 평균 입자크기(D₅₀)를 갖는 CaO를 40g 충전하였고, 열분해 반응 온도와 동일하게 500°C로 유지하였다.
- [82] (실시예 2)
- [83] 실시예 1에서, 하스텔로이(Hastelloy) HC-276 재질로 되어있는 내경 5.4cm, 길이 200cm의 Cao filter를 이용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 진행하여 열분해유를 얻었다.
- [84] (실시예 3)
- [85] 실시예 1에서, 평균 입자크기가 8000 μ m인 중화제로 충전된 CaO filter를 이용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 진행하여 열분해유를 얻었다.
- [86] (실시예 4)
- [87] 실시예 1에서, 열분해 반응기의 온도를 400°C로 하여 열분해를 진행하고, 열분해가스의 CaO filter 통과 시의 온도를 600°C로 하여 반응을 수행한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 조건으로 반응을 수행하였다.
- [88] (실시예 5)
- [89] 실시예 1에서, 열분해 반응기의 온도를 600°C로 하여 열분해를 진행하고, 열분해가스의 CaO filter 통과 시의 온도를 400°C로 하여 반응을 수행한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 조건으로 반응을 수행하였다.
- [90] (비교예1)
- [91] 실시예 1에서 CaO filter를 사용하지 않고 열분해를 통해 생성된 열분해 가스를 바로 응축기를 거친 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 진행하여 열분해유를 얻었다.
- [92] 평가예: 열분해유 경질화 결과 및 열분해유 내 불순물 저감 결과 해석
- [93] 실시예 1 내지 5 및 비교예 1에서 제조된 폐플라스틱 열분해유 내 비점 분포 확인을 위해서 GC-Simdis 분석(HT 750)을 하였고, 불순물 Cl 함량에 대한 분석을 위해서 ICP, TNS, EA-O, XRF 분석을 수행하였다.
- [94] 먼저, 불순물 Cl 함량에 대한 분석 결과를 하기 표 1에 기재하였다.

[95] [표1]

	실시예1	실시예2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	비교예 1
L/D	9.8	37	9.8	9.8	9.8	-
D/D ₅₀	108	108	6.8	108	108	-
T ₂ /T ₁	1	1	1	1.5	0.6	-
Feed 내 Total Cl [ppm]	853	853	853	853	853	853
Gas 내 Total Cl [ppm]	325	325	325	377	282	325
Oil 내 Total Cl [ppm]	42	92	90	97	87	310

- [96] 상기 표 1에서, Cao Filter를 적용한 실시예1 내지 실시예 5의 경우 열분해유 내 총 염소 함량이 100ppm 이하로 효과적으로 저감되는 것을 확인할 수 있다.
- [97] 특히, 실시예 1의 경우 열분해유 내 총 염소 함량이 42ppm이하로 저감되어 염소 제거 효과가 현저히 우수함을 확인할 수 있는 반면, 실시예 2는 L/D ratio가 본 발명의 5 내지 20에서 벗어남에 따라 총 염소 함량이 92ppm으로, 실시예 3은 D/D₅₀ ratio가 본 발명의 10 내지 200에서 벗어남에 따라 총 염소 함량이 90ppm으로 저감되어 염소 제거 효과가 실시예 1보다는 다소 저하됨을 확인할 수 있다.
- [98] 또한, 실시예 4 및 실시예 5도 T₂/T₁가 각각 본 발명의 0.7 내지 1.3을 벗어남에 따라 총 염소 함량이 각각 97ppm 및 87ppm으로 저감되어 염소 제거 효과가 실시예 1보다는 다소 저하됨을 확인할 수 있다.
- [99] 비교예 1의 경우, 총 염소 함량이 310ppm으로 Cao Filter를 이용하지 않은 단순 열분해 공정만으로는 염소 제거 효과가 현저히 저하됨을 확인할 수 있다.
- [100] 또한, 제조된 폐플라스틱 열분해유 내 비점 분포 확인을 위해서 GC-Simdis 분석(HT 750)을 수행하여 하기 표 2에 기재하였다.

[101] [표2]

	실시예1	실시예2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	비교예 1
L/D	9.8	37	9.8	9.8	9.8	-
D/D ₅₀	108	108	6.8	108	108	-
T ₂ /T ₁	1	1	1	1.5	0.6	-
Oil 내 Naphtha(I BP 내지 150°C)	39.3	24.7	24.2	23.5	19.2	15.8
Oil 내 Kerosene (150 내지 265°C)	37.9	29.5	29.6	34.3	31.7	26.1
Oil 내 LGO (265 내지 380°C)	17.9	21.4	23.1	22.5	29.6	26.8
Oil 내 UCO-2/A R (380°C 이상)	4.4	24.1	22.5	20.4	19.2	31
Sum	99.5	99.7	99.4	99.7	99.7	99.7
Gas 내 Naph+KE RO [중량%]	40.9	36.5	37.2	38.1	38.4	41.5
Oil 내 Naph+KE RO[중량 %]	77.2	54.2	53.8	57.8	50.9	41.9

[102] 상기 표 2와 같이, Cao Filter를 적용한 실시예1 내지 실시예 5의 경우 끓는점 150°C 이하인 Naphtha 및 끓는점 150 내지 265°C인 Kero의 합산 중량이 50%으로 경질화 효과가 우수함을 확인할 수 있다.

[103] 특히, 실시예 1의 경우 Naphtha 및 Kero의 합산 중량이 77.2%로 경질화 효과가

현저히 우수함을 확인할 수 있는 반면, 실시예 2는 Naphtha 및 Kero의 합산 중량이 54.2%로 L/D ratio가 본 발명의 5 내지 20에서 벗어나고, 실시예 3은 Naphtha 및 Kero의 합산 중량이 53.8%로 D/D₅₀ ratio가 본 발명의 10 내지 200에서 벗어나기에 따라 경질화 효과가 실시예 1보다는 다소 저하되나 비교예 1보다는 우수함을 확인할 수 있다.

- [104] 또한, 실시예 4 및 실시예 5도 Naphtha 및 Kero의 합산 중량이 각각 57.8% 및 50.9%로 T2/T1가 본 발명의 0.7 내지 1.3을 벗어나기에 따라 경질화 효과가 실시예 1보다는 다소 저하되나 비교예 1보다는 우수함을 확인할 수 있다.
- [105] 비교예 1의 경우, Naphtha 및 Kero의 합산 중량이 41.9%로 Cao Filter를 이용하지 않은 단순 열분해 공정만으로는 경질화 효과가 현저히 저하됨을 확인할 수 있다.
- [106] 이상 본 발명의 실시예들을 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

청구범위

- [청구항 1] 폐플라스틱을 열분해 반응기에 투입하여 열분해 가스를 제조하는 열분해 공정; 및
상기 열분해 가스를 중화제가 충전된 고온필터(hot filter)에 투입하여 열분해유를 제조하는 경질화 공정을 포함하고,
상기 열분해유는 총 중량에 대하여 끓는점 150°C이하인 Naphtha 및 끓는점 150 내지 265°C인 Kero를 50 중량% 이상 및 염소를 100ppm 미만으로 포함하는, 폐플라스틱 열분해유의 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 열분해 공정은 비산화성 분위기하 400 내지 550°C의 온도에서 진행되는 폐플라스틱 열분해유의 제조방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 폐플라스틱은 총 중량에 대하여 100 내지 1,000ppm의 염소를 포함하는 폐플라스틱 열분해유의 제조방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 경질화 공정은 무산소 분위기하 400 내지 550°C의 온도 및 상압 내지 0.5 bar의 압력에서 진행되는 폐플라스틱 열분해유의 제조방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 중화제는 산화칼슘, 폐FCC 촉매 또는 구리화합물에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 폐플라스틱 열분해유의 제조방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 고온필터는 L/D ratio (길이/내경 비율)가 5 내지 20인, 폐플라스틱 열분해유의 제조방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 고온필터는 D/D₅₀ ratio(고온필터의 내경/중화제의 평균 입자크기)가 10 내지 200인, 폐플라스틱 열분해유의 제조방법.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 중화제는 고온필터에 10 내지 50vol%로 포함되는, 폐플라스틱 열분해유의 제조방법.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 고온필터는 내부 온도센서를 포함하는, 폐플라스틱 열분해유의 제조방법.
- [청구항 10] 제1항에 있어서,
상기 경질화 공정은 하기 관계식1 및 관계식2를 만족하는 폐플라스틱 열분해유의 제조방법:
[관계식1]
$$50 < (A_2 - A_1) / A_1 (\%) < 100$$

[관계식2]

$$-100 < (B_2 - B_1)/B_1 \text{ (%) } < -50$$

상기 관계식1에서, A_1 은 상기 열분해 가스의 끓는점 150°C 이하인 Naphtha 및 끓는점 150 내지 265°C인 Kero의 총량(중량%)이고, 상기 A_2 는 상기 열분해유의 끓는점 150°C 이하인 Naphtha 및 끓는점 150 내지 265°C인 Kero의 총량(중량%)이며,

상기 관계식2에서, B_1 은 상기 열분해 가스의 염소의 함량(ppm)이고, 상기 B_2 는 상기 열분해유의 염소의 함량(ppm)이다.

[청구항 11]

제1항에 있어서,

상기 열분해 공정과 경질화 공정은 하기 관계식3을 만족하는 페플라스틱 열분해유의 제조방법:

[관계식3]

$$0.7 < T_2/T_1 < 1.3$$

상기 관계식3에서 T_1 및 T_2 은 각각 열분해 공정 및 경질화 공정이 진행되는 온도이다.

[청구항 12]

제1항에 있어서,

상기 열분해 가스는 총 중량에 대하여 끓는점 150°C 이하인 Naphtha 5 내지 35 중량%, 끓는점 150 내지 265°C인 Kero 10 내지 60 중량%, 끓는점 265 내지 380°C인 LGO 20 내지 40 중량% 및 끓는점 380°C 이상인 UCO-2/AR 5 내지 40 중량%를 포함하는, 페플라스틱 열분해유의 제조방법.

[청구항 13]

제1항에 있어서,

상기 열분해유는 총 중량에 대하여 끓는점 150°C 이하인 Naphtha 30 내지 50 중량%, 끓는점 150 내지 265°C인 Kero 30 내지 50 중량%, 끓는점 265 내지 380°C인 LGO 10 내지 30 중량% 및 끓는점 380°C 이상인 UCO-2/AR 0 내지 10 중량%를 포함하는, 페플라스틱 열분해유의 제조방법.