



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0138188
(43) 공개일자 2018년12월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10G 1/10 (2006.01) C10B 53/07 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C10G 1/10 (2013.01)
C10B 53/07 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0070417
(22) 출원일자 2018년06월19일
심사청구일자 2018년06월19일
(30) 우선권주장
1020170077437 2017년06월19일 대한민국(KR)

(71) 출원인
연세대학교 원주산학협력단
강원도 원주시 흥업면 연세대길 1
(72) 발명자
최항석
강원도 원주시 늘품로 199, 101동 1204호(반곡동, 원주반곡아이파크)
박훈채
강원도 원주시 소삼터길 48-1, 202호(단계동)
이병규
경기도 용인시 처인구 백옥대로1402번길 15-14, 나동 304호
(74) 대리인
홍현경

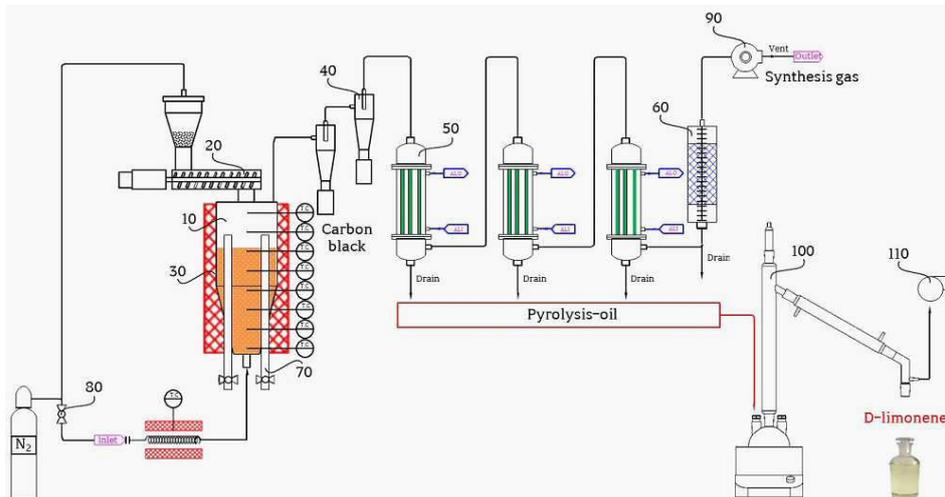
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 페타이어 급속열분해 및 열분해 오일 증류를 통한 디-리모넨 회수방법 및 이를 이용하여 회수된 오일

(57) 요약

페타이어 급속열분해 및 열분해 오일 증류를 통한 디-리모넨 회수방법 및 이를 이용하여 회수된 오일이 개시된다. 본 발명의 디-리모넨 회수방법은 (a)페타이어를 원뿔형 분사층 반응기 내에 투입하여 급속열분해 시키는 단계와, (b) 상기 반응기 내에서 급속열분해로 얻어진 가스를 응축해 페타이어 열분해하여 오일을 추출하는 단계와, (c) 상기 (b)단계에서 추출된 오일을 감압 분별증류하여 디-리모넨을 회수하는 단계를 포함하여 이루어 지게 함으로써, 페타이어 급속열분해 과정에서 발생하는 카본블랙을 효과적으로 배출할 수 있어서 급속열분해의 성능을 향상 시키므로 디-리모넨 생산을 위한 페타이어 열분해 오일을 높은 수율 및 향상된 품질로 제조할 수 있다는 장점이 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C10G 2300/1003 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1425102426

부처명 중소기업청

연구관리전문기관 중소기업기술정보진흥원

연구사업명 산학협력기술개발

연구과제명 분사층 급속열분해 반응기를 이용한 페타이어의 고부가가치 물질 회수기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 연세대학교원주산학협력단

연구기간 2016.05.01 ~ 2017.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

페타이어를 이용한 디-리모넨 제조 시스템을 이용한 열분해 오일 증류를 통한 디-리모넨 회수방법에 있어서,

- (a) 페타이어를 원뿔형 분사층 반응기 내에 투입하여 급속열분해 시키는 단계;
- (b) 상기 반응기 내에서 급속열분해로 얻어진 가스를 응축해 페타이어 열분해하여 오일을 추출하는 단계;
- (c) 상기 (b) 단계에서 추출된 오일을 감압 분별증류하여 디-리모넨을 회수하는 단계;를 포함하여 이루어지는 페타이어 급속열분해 및 열분해 오일 증류를 통한 디-리모넨 회수방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 (a) 단계는

시료 정량 투입장치에 의하여 상기 원뿔형 분사층 반응기 내로 공급하는 단계;

를 더 포함하고, 급속열분해는 400 내지 700 °C의 온도 범위에서 수행되는 페타이어 급속열분해 및 열분해 오일 증류를 통한 디-리모넨 회수방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 (a) 단계는

상기 원뿔형 분사층 반응기 내 응축 가스는 2초 이내에 외부로 배출되는 단계를 더 포함하는 페타이어 급속열분해 및 열분해 오일 증류를 통한 디-리모넨 회수방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 (a) 단계는

급속열분해의 종료 후 가스, 모래 및 카본블랙은 상기 원뿔형 분사층 반응기 외부로 배출되고, 상기 모래 및 카본블랙은 사이클론을 통해서 가스와 분리되는 단계;를 더 포함하는 페타이어 급속열분해 및 열분해 오일 증류를 통한 디-리모넨 회수방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 (c) 단계의 분별증류는 96 내지 175 °C의 온도 범위에서 수행되는 페타이어 급속열분해 및 열분해 오일 증류를 통한 디-리모넨 회수방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 (c) 단계의 분별증류는 60 내지 760 mmHg의 압력 범위에서 수행되는 페타이어 급속열분해 및 열분해 오일 증류를 통한 디-리모넨 회수방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,

(d)상기 (c) 단계에서 발생한 증기를 분별 컬럼 상부에 구비한 딥로드 환류 냉각기로 응축시킨 후 환류 효과를 위해서 응축된 액상 생성물을 분별 컬럼으로 재순환시키는 단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 페타이어 급속열분해 및 열분해 오일 증류를 통한 디-리모넨 회수방법.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 페타이어를 이용한 디-리모넨 제조 시스템은

유동사를 이용하여 투입된 페타이어의 급속열분해 반응을 진행시키는 원뿔형 분사층 반응기;

상기 원뿔형 분사층 반응기 상부에 구비된 페타이어를 공급하는 시료 정량 투입장치;

상기 원뿔형 분사층 반응기의 내외부 및 반응기에 주입되는 가스를 가열하는 가열기;

상기 원뿔형 분사층 반응기 일측에 결합되어 카본블랙을 배출하는 카본블랙 배출구;

상기 원뿔형 분사층 반응기로부터 배출되는 페타이어의 열분해 가스, 카본블랙, 모래를 전달받아 열분해 가스에 함유된 카본블랙 및 모래를 포집하는 사이클론;

상기 사이클론에서 카본블랙이 제거된 열분해 가스 내 페타이어 열분해 오일을 응축 및 포집시키는 응축기와 전기 집진기;

페타이어 급속열분해 시스템으로부터 대상 시료를 전달받아 감압 분별증류를 통하여 증류물질을 추출하는 디-리모넨 회수장치;를 포함하는 페타이어 급속열분해 및 열분해 오일 증류를 통한 디-리모넨 회수방법.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 분사층 반응기는

높이에 따라 단면적이 증가하는 역 원뿔형 구조이고, 상기 카본블랙 배출구는 상기 원뿔형 분사층 반응기 내부에 설치하여 개구부가 위 방향을 향한 채로 높이가 조절되는 페타이어 급속열분해 및 열분해 오일 증류를 통한 디-리모넨 회수방법.

청구항 10

제 8항에 있어서,

상기 시료 정량 투입장치에서 시료가 투입되기 위한 배출구는, 상기 분사층 반응기 내고체 입자층 상단으로 시료를 배출하기 위해 아래 방향을 향하도록 구비되는 페타이어 급속열분해 및 열분해 오일 증류를 통한 디-리모넨 회수방법.

청구항 11

제 8항에 있어서,

상기 원뿔형 분사층 반응기 하부 가스 입구에 공급되는 가스는 유량계와 레귤레이터에 의해서 가스 유량을 제어하며, 상기 원뿔형 분사층 반응기 내의 가스 유속을 조절하는 것을 특징으로 하는 페타이어 급속열분해 및 열분해 오일 증류를 통한 디-리모넨 회수방법.

청구항 12

제 1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 의한 디-리모넨 회수방법에 따라 제조된 오일로서, 수율이 50 wt.% 이상인 페타이어 열분해 오일.

청구항 13

제 1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 의한 디-리모넨 회수방법에 따라 제조된 오일로서, 오일 발열량이 42MJ/kg(10,000 kcal/kg) 이상인 페타이어 열분해 오일.

청구항 14

제 1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 의한 디-리모넨 회수방법에 따라 제조된 오일로서, 오일의 수분 함량이 5 wt.% 이하인 페타이어 열분해 오일.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 디-리모넨을 회수하는 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 페타이어를 급속열분해하여 액상 생성물인 페타이어 열분해 오일을 생산한 후, 상기 열분해 오일의 감압 분별증류를 통해 디-리모넨을 회수할 수 있는 페타이어 급속열분해 및 열분해 오일 증류를 통한 디-리모넨 회수방법 및 이를 이용하여 회수된 오일에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 페타이어는 고분자 화학물질에 해당하는 폐기물로서, 인류의 산업 활동 증대에 따른 자동차 수의 급증으로 인하여 발생량이 해마다 증가하고 있으며, 이에 따른 처리 문제가 심각하게 대두되고 있다. 또한 국내의 페타이어 관리는 생산자 책임 재활용 제도(Extended Producer Responsibility, 이하 "EPR"이라 함)를 통해 과거의 임의 처리방식에서 의무 처리로 전환되고 있는 추세이다.

[0003] 한편, 국내 페타이어 재활용은 매립 시 부피가 크고 생분해에 많은 시간이 소요되는 단점으로 인하여 매립지를 확보하는데 어려움을 겪고 있기 때문에 대부분 열적 재활용에 의존하고 있으나, 상기 열적 재활용은 추가적인 유해물질의 배출로 오염을 발생시키므로 친환경적이지 못하며, 폐열을 열원으로만 이용하는 제한적인 용법이라는 한계가 있다.

[0004] 이에 따라 이러한 문제점들은 페타이어를 안정적이고 경제적으로 재생에너지화할 수 있는 기술 개발의 중요성을 부각시키는 계기를 형성하였다.

[0005] 폐기물을 에너지원으로 이용하는 기술인 열화학적 전환공정은 일반적으로 산소 양에 따라 연소, 가스화 및 열분해로 구분하며, 그 중 열분해 공정은 무산소 조건에서 반응온도 400~600 ℃로 간접 가열하여 고분자 물질의 분해를 통해 주로 액상 생성물인 열분해 오일을 얻어내는 기술로서, 연소 반응과 달리 대기오염 배가스 및 분진 등의 오염물질 발생량이 적은 친환경적인 처리 기술이다.

[0006] 페타이어는 열적으로 분해하여 액상(열분해 오일), 고상(카본블랙(Carbon black), 철심), 가스상(합성가스) 등의 유용물질을 회수할 수 있는데, 상기 유용물질은 추가적인 정제 공정을 거친다면 부가가치가 더 높은 물질로

재사용이 가능하며, 합성가스 경우 스팀 및 전기 등을 생산할 수 있는 연료로 사용된다는 점에서 자원회수 측면에서 높은 경제적 효과를 기대할 수 있다.

[0007] 또한, 페타이어 열분해 오일은 방향족 화합물, 질소/산소함유 화합물이 포함된 다양한 유기화합물로 이루어져 있으며, 벤젠(benzene), 톨루엔(toluene), 자일렌(xylene), 리모넨(limonene) 등과 같은 고부가가치 탄화수소를 포함하고 있다. 이 중 상기 열분해 오일 내 포함되어 있는 디-리모넨(d-limonene)은 천연재료인 레몬이나 오렌지 껍질에서 추출한 디-리모넨과 화학식(C₁₀H₁₆)이 동일한 특성을 지니는데, 이는 산업용 세정제로서 산업 전반적으로 이용되고 있으며, 전량 수입되고 있는 디-리모넨을 일부 대체할 수 있을 것으로 판단된다.

[0008] 따라서 고부가가치 물질인 디-리모넨을 회수하기 위해 페타이어를 급속열분해 할 수 있는 페타이어 전용 급속열분해 반응기의 개발이 절대적으로 필요한 실정이며, 페타이어 열분해 오일 내 함유되어 있는 디-리모넨을 회수할 수 있는 감압 분별증류(fractional distillation) 특성을 가진 장치의 개발이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제1,744,558호 (2017. 6. 1. 등록)
- (특허문헌 0002) 한국등록특허 제1,230,332호 (2013. 1. 31. 등록)
- (특허문헌 0003) 한국등록특허 제943,671호 (2010. 2. 16. 등록)

비특허문헌

- [0010] (비특허문헌 0001) 이경민, 페타이어 열분해 조건이 방향족 화합물 회수에 미치는 영향, 서강대학교 학위논문(석사), 2009년
- (비특허문헌 0002) 이진현, 페타이어 열분해 오일의 정제, 전남대 학위논문(석사), 2002년
- (비특허문헌 0003) 박진우, 페타이어의 열분해 특성 및 속도론적 연구, 대한환경공학회지 Vol. 1, No. 8, pp. 1595~1607, 1999년
- (비특허문헌 0004) 노재경, 열분해를 통한 페타이어의 유용성분 회수, 한양대 학위논문(석사), 1995년

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 우선 페타이어의 급속열분해 공정 기술 및 열분해 오일 내 디-리모넨의 회수 기술 개발을 통하여 페타이어를 급속열분해하여 액상 생성물인 페타이어 열분해 오일을 생산한 후, 상기 열분해 오일의 감압 분별증류를 통해 디-리모넨을 회수하는 방법을 제공함으로써 폐자원으로부터 상품성 있는 제품을 생산할 수 있는 페타이어 급속열분해 및 열분해 오일 증류를 통한 디-리모넨 회수방법 및 이를 이용하여 회수된 오일을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0012] 이러한 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일실시예에 의한 페타이어를 이용한 디-리모넨 제조 시스템을 이용한 열분해 오일 증류를 통한 디-리모넨 회수방법은, (a)페타이어를 원뿔형 분사층 반응기 내에 투입하여 급속열분해 시키는 단계와, (b) 상기 반응기 내에서 급속열분해로 얻어진 가스를 응축해 페타이어 열분해하여 오일을 추출하는 단계와, (c) 상기 (b)단계에서 추출된 오일을 감압 분별증류하여 디-리모넨을 회수하는 단계를 포함하여 이루어질 수 있다.

[0013] (a)단계는 시료 정량 투입장치에 의하여 상기 원뿔형 분사층 반응기 내로 공급하는 단계를 더 포함하고, 급속열분해는 400 내지 700 ℃의 온도 범위에서 수행되고, 상기 원뿔형 분사층 반응기 내 응축 가스는 2초 이내에 외부로 배출되는 단계를 더 포함한다.

- [0014] 또한, (a)단계는 급속열분해의 종료 후 가스, 모래 및 카본블랙은 상기 원뿔형 분사층 반응기 외부로 배출되고, 상기 모래 및 카본블랙은 사이클론을 통해서 가스와 분리되는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0015] 상기 (c) 단계의 분별증류는 96 내지 175 ℃의 온도 범위에서 수행되고, 60 내지 760 mmHg의 압력 범위에서 수행된다.
- [0016] 또한, 상기 (c) 단계에서 발생한 증기를 분별 컬럼 상부에 구비한 디로드 환류 냉각기로 응축시킨 후 환류 효과를 위해서 응축된 액상 생성물을 분별 컬럼으로 재순환시키는 단계를 더 포함하게 구성할 수 있음은 물론이다.
- [0017] 한편, 페타이어를 이용한 디-리모넨 제조 시스템은
- [0018] 유동사를 이용하여 투입된 페타이어의 급속열분해 반응을 진행시키는 원뿔형 분사층 반응기와, 상기 원뿔형 분사층 반응기 상부에 구비된 페타이어를 공급하는 시료 정량 투입장치와, 상기 원뿔형 분사층 반응기의 내외부 및 반응기에 주입되는 가스를 가열하는 가열기와, 상기 원뿔형 분사층 반응기 일측에 결합되어 카본블랙을 배출하는 카본블랙 배출구와, 상기 원뿔형 분사층 반응기로부터 배출되는 페타이어의 열분해 가스, 카본블랙, 모래를 전달받아 열분해 가스에 함유된 카본블랙 및 모래를 포집하는 사이클론과, 상기 사이클론에서 카본블랙이 제거된 열분해 가스 내 페타이어 열분해 오일을 응축 및 포집시키는 응축기와 전기 집진기와, 페타이어 급속열분해 시스템으로부터 대상 시료를 전달받아 감압 분별증류를 통하여 증류물질을 추출하는 디-리모넨 회수장치를 포함할 수 있다.
- [0019] 또한, 분사층 반응기는 높이에 따라 단면적이 증가하는 역 원뿔형 구조이고, 상기 카본블랙 배출구는 상기 원뿔형 분사층 반응기 내부에 설치하여 개구부가 위 방향을 향한 채로 높이가 조절된다.
- [0020] 또한, 상기 시료 정량 투입장치에서 시료가 투입되기 위한 배출구는, 상기 분사층 반응기 내고체 입자층 상단으로 시료를 배출하기 위해 아래 방향을 향하도록 구비된다.
- [0021] 또한, 상기 원뿔형 분사층 반응기 하부 가스 입구에 공급되는 가스는 유량계와 레귤레이터에 의해서 가스 유량을 제어하며, 상기 원뿔형 분사층 반응기 내의 가스 유속을 조절하는 것을 특징으로 한다.
- [0022] 한편, 상기 디-리모넨 회수방법에 따라 제조된 오일은 수율이 50 wt.% 이상이고, 오일 발열량이 42MJ/kg(10,000 kcal/kg) 이상이고, 오일의 수분 함량이 5 wt.% 이하인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0023] 따라서, 본 발명의 일실시예에 의한 페타이어 급속열분해 및 열분해 오일 증류를 통한 디-리모넨 회수방법 및 이를 이용하여 회수된 오일은 페타이어 급속열분해 과정에서 발생하는 카본블랙을 효과적으로 배출할 수 있어서 급속열분해의 성능을 향상 시키므로 디-리모넨 생산을 위한 페타이어 열분해 오일을 높은 수율 및 향상된 품질로 제조할 수 있다는 장점이 있다.
- [0024] 또한, 본 발명에 따른 페타이어 급속열분해 시스템에서 발생하는 유용자원 중 하나인 열분해 오일은 디-리모넨의 회수를 위한 목적 이외에도 보일러, 발전용 연료로 이용 가능하며, 카본블랙은 고무보강제, 플라스틱 제조 및 흡착제 등의 원료로서 이용 가능하므로 폐자원의 재활용 측면에서 매우 우수하다.
- [0025] 한편, 본 발명에 따라 제조된 열분해 오일이 감압 분별증류 공정을 거치게 되면 압력이 감소할 때 액체 본래의 끓는점보다 낮은 온도에서도 증류할 수 있게 되므로 열에너지 소요량을 줄일 수 있고 증류장치 내부의 열전달율을 증가시킬 수 있다.
- [0026] 또한, 본 발명에 따르면 페타이어를 이용한 디-리모넨 제조 시스템은 원가 경쟁력이 높기 때문에 오렌지 추출 디-리모넨보다 가격 경쟁력이 높을 것으로 판단되며, 이에 따라 기존 산업용 세정제로 사용되는 오렌지 추출 디-리모넨의 전량 수입을 일부 대체하여 사용할 수 있어 경제적이다.

도면의 간단한 설명

- [0027] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 페타이어를 이용한 디-리모넨 제조 시스템을 개략적으로 도시한 구성도이다.
- 도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 페타이어 급속열분해 시스템 구성을 보다 구체적으로 나타낸 구성도이다.
- 도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 분별증류 장치 개념도를 도시하는 도면이다.
- 도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 디-리모넨 회수장치의 구성을 보다 구체적으로 나타낸 구성도이다.

도 5는 실험 1에 따라 반응온도 조건으로 페타이어를 급속열분해하여 생산한 생성물질의 수율을 나타낸 것이다.

도 6은 실험 1에 따라 반응온도 조건으로 페타이어를 급속열분해하여 생산한 열분해 오일의 수분함량, 발열량, 점도를 나타낸 것이다.

도 7은 실험 1에 따라 질소가스의 입구속도 조건으로 페타이어를 급속열분해하여 생산한 생성물질의 수율을 나타낸 것이다.

도 8은 실험 1에 따라 질소가스의 입구속도 조건으로 페타이어를 급속열분해하여 생산한 열분해 오일의 수분함량, 발열량, 점도를 나타낸 것이다.

도 9는 실험 1에 따라 시료의 투입속도 조건으로 페타이어를 급속열분해하여 생산한 생성물질의 수율을 나타낸 것이다.

도 10은 실험 1에 따라 시료의 투입속도 조건으로 페타이어를 급속열분해하여 생산한 열분해 오일의 수분함량, 발열량, 점도를 나타낸 것이다.

도 11은 실험 1에 따라 페타이어를 급속열분해하여 생산한 열분해 오일의 GC/MS 분석을 나타낸 것이다.

도 12는 실험 2에 따라 증류시간 변화에 따른 디-리모넨 회수장치의 효율을 나타낸 것이다.

도 13은 실험 2에 따라 증류시간 변화에 따른 페타이어 열분해 오일의 GC/MS 분석을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 이하에서, 본 발명에 따른 실시예들을 첨부된 도면을 참조하여 상세하게 설명한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것이지, 본 발명이 실시예들에 의해서 제한되거나 한정되는 것을 의도하지 않는다.

[0029] 이하, 도면을 참고하여 본 발명에 대해 보다 상세히 설명한다.

[0030] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 페타이어를 이용한 디-리모넨의 제조 시스템을 개략적으로 도시한 구성도이고, 도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 페타이어 급속열분해 시스템 구성을 보다 구체적으로 나타낸 구성도이다.

[0031] 도 1 및 도 2를 참조하면, 본 발명의 일실시예에 따른 페타이어의 급속열분해 시스템은 급속열분해 기술을 이용하여 고분자화합물 또는 혼합물로부터 열분해 오일을 제조하는 장치이다.

[0032] 본 발명의 디-리모넨을 회수하는 방법은 페타이어의 급속열분해 시스템은 급속열분해 기술을 이용하여 a) 페타이어를 이용한 디-리모넨 제조 시스템을 개발하는 단계와 b) 페타이어를 원뿔형 분사층 반응기 내에 투입해 급속열분해 시키는 단계와 c) 상기 반응기 내에서 급속열분해로 얻어진 가스를 응축해 페타이어 열분해 오일을 추출하는 단계 및 d) 상기 추출된 오일을 감압 분별증류하여 디-리모넨을 회수하는 단계를 포함하여 이루어지게 할 수 있다.

[0033] 한편, 급속열분해 공정에서 반응이 이루어지는 반응기는 전체 공정의 핵심이라 할 수 있으며, 반응기의 종류에 따라 공정 및 열분해 생성물의 특성이 변화한다. 급속열분해 시 요구되는 조건으로는 1,000~10,000 °C/s의 빠른 가열속도, 500 °C의 열분해 반응온도, 1~2초 이내의 열분해 생성물 체류시간으로 이를 실현 시킬 수 있는 새로운 형태의 열분해 반응기 개발에 많은 연구가 진행되었다. 일반적으로 현재 개발되어서 사용 중인 반응기는 기포유동층, 순환유동층, 분사층, 원추형, 나선형 형태의 반응기가 있다. 이 중 본 발명의 일실시예에 따른 반응기는 분사층 반응기를 이용하였다.

[0034] 도 1에 나타난 바와 같이 상기 분사층 반응기는 높이에 따라서 단면적이 증가하는 역 원뿔형 구조를 가지고 있다. 원뿔형 분사층 급속열분해 반응기는 열 및 물질전달이 우수하고, 일반적으로 이용되는 기포유동층 반응기보다 불규칙하고 점착성이 높은 물질도 운전이 가능하기 때문에 입자 분쇄에 소요되는 에너지를 절감할 수 있다. 또한 원뿔형 분사층 반응기는 내부에 분산판이 없기 때문에 유동층 반응기보다 압력 손실량이 적으므로 연속 운전에 적합하며, 희박상 분사층 영역에서는 반응기 내 짧은 체류시간으로 인하여 높은 열전달율을 가지므로 액상 생성물의 수율이 유동층 반응기보다 높은 이점을 지니고 있다.

[0035] 본 발명에 따른 페타이어 급속열분해 시스템은 원뿔형 분사층 반응기(10), 반응기 상단에 결합되는 시료 정량 투입장치(20), 가열기(30), 사이클론(40), 응축기(50), 전기 집진기(60)를 포함할 수 있다.

- [0036] 원뿔형 분사층 반응기(10)는 가열기(30)을 통해 고온의 가스를 주입받고, 고온의 유동사를 이용해 내외부의 가열호 시료 정량 투입장치(20)로부터 공급된 시료를 급속열분해 시키는 장치이다. 또한, 상기와 같이 시료가 급속열분해 되면, 시료로부터 오일 미스트가 함유된 열분해 가스가 생성될 수 있다. 원뿔형 분사층 반응기(10) 측면에는 열분해 가스가 배출되는 가스 배출구가 형성될 수 있다.
- [0037] 시료 정량 투입장치(20)는 원뿔형 분사층 반응기(10)의 상부에 설치되어 원뿔형 분사층 반응기(10) 내부로 시료를 공급하는 구성이다. 한편, 공급되는 시료는 고분자 화합물질 및 혼합물과 같은 다양한 형태의 재료가 사용될 수 있다.
- [0038] 가열기(30)는 원뿔형 분사층 반응기(10) 하부와 외부에 설치되어 공급되는 가스 및 원뿔형 분사층 반응기(10) 외부로 가열하는 구성이다. 한편, 가열기(30)는 상기 구성 조건을 만족한다면 다양한 형태의 가열기가 사용될 수 있다.
- [0039] 원뿔형 분사층 반응기(10) 내부 유동사를 가열시킬 수 있는 가열기(30)에 의해 고온의 가스를 반응기 하부의 가스 입구를 통해 주입하게 되는데, 이때 유량계(80)와 레귤레이터에 의해 주입되는 가스 유량을 제어하며, 이에 따라 원뿔형 분사층 반응기(10) 내의 가스 유속을 조절한다.
- [0040] 사이클론(40)은 사이클론 현상을 이용하여 원뿔형 분사층 반응기(10)의 배출구를 통해 배출되는 열분해 가스 내의 이물질 제거하는 장치이다. 일반적으로 사이클론에 의해 제거되는 이물질은 페타이어의 급속열분해시 생성되는 카본블랙이 대표적이다. 또한, 사이클론(40)은 필요에 따라 복수 개가 연속적으로 배치될 수 있으며, 이에 따라 원뿔형 유동층 반응기(10)에서 배출된 열분해 가스는 복수 개의 사이클론에 의해 단계적으로 처리될 수 있다.
- [0041] 본 발명에서는 원뿔형 분사층 반응기(10) 일측에 결합되어 있는 카본블랙 배출구(70)를 통하여 층으로 분리된 카본블랙을 제거하고, 이후 여기서 걸러지지 않은 미세 카본블랙을 상기 사이클론(40)을 이용하여 제거한다. 한편, 급속열분해 반응기를 연속적으로 운전하기 위해서는 시료인 페타이어가 급속열분해 된 후 생성되는 카본블랙을 배출하여야 한다. 이를 위하여 카본블랙 배출구(70)를 원뿔형 분사층 반응기(10) 내부에 설치하고, 개구부가 위로 향한채로 높이가 조절되도록 구비되어 카본블랙을 더 효과적으로 분리 배출시킨다.
- [0042] 이와 같이, 본 발명에서는 열분해 오일의 제조 과정에서 악영향을 끼치는 카본블랙을 효율적으로 제거하고, 페타이어 열분해 오일의 품질을 저하시키는 카본블랙을 효율적으로 제거할 수 있다.
- [0043] 응축기(50)는 카본블랙 배출구(70) 및 사이클론(40)에서 카본블랙이 제거된 열분해 가스를 응축시켜 열분해 오일을 추출하는 장치로서, 일반적인 열교환기 구조로 형성될 수도 있고, 응축기(50)가 열분해 가스에 응축유를 직접 접촉시켜 열분해 오일을 응축시키는 구조로 형성될 수도 있다.
- [0044] 전기 집진기(60)는 응축기(50)에서 배출되는 비응축성 열분해 가스를 전기 집진하여 상기 비응축성 열분해 가스에 함유된 액적 상태의 열분해 오일을 포집한다.
- [0045] 미설명부호 90은 송풍기를 110은 진공 펌프를 의미한다.
- [0046] 도 4의 본 발명의 일실시예에 따른 디-리모넨 회수장치(100)의 구성을 보다 구체적으로 나타낸 구성도와 도 1을 참조하면, 본 발명의 일실시예에 따른 디-리모넨 제조 시스템은 감압 분별증류 기술을 이용해 급속열분해를 통해 추출된 페타이어 열분해 오일로부터 디-리모넨을 회수하는 장치이다.
- [0047] 일반적으로 원료에서 정유 성분을 추출하는 방법은 침지법, 용매 추출법, 증류법, 초임계 추출법 등이 있다. 그 중 증류법은 정유 성분이 적게 함유된 물질이라도 다른 추출 방법들에 비하여 평균적으로 짧은 시간에 높은 수율의 정유 성분을 얻을 수 있다는 이점이 있으며, 석유와 같은 액상 원료의 이용에 용이하다. 이에 따라 본 발명에서는 일실시예에 따라 감압 분별증류(fractional distillation)를 이용하였다.
- [0048] 도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 분별 증류 장치의 개념도를 도시하는 도면이다.
- [0049] 분별증류는 액체 유기 화합물인 혼합물을 가열하여 혼합물의 일부 성분이 증기상으로 상변화한 후 냉각시켜서 응축현상에 의해 증기를 다시 액체상으로 변환시키는 과정을 의미하며, 두 가지 이상 물질들로 이루어진 혼합물에서 각각의 물질은 고유한 끓는점(boiling point)이 존재한다는 원리를 이용한다.
- [0050] 감압 증류는 대기압 상태에서 가지는 액상 물질 고유의 끓는점 온도가 압력이 감소하면 압력과 같이 점차 낮아지는 원리를 이용한 것으로, 압력이 감소할 때 액체의 고유한 기존 끓는점보다 낮은 온도에서도 증류할 수 있기

때문에 열에너지 소요량을 줄일 수 있고 증류장치 내부 열전달율을 증가시킬 수 있는 이점을 가지고 있다.

- [0051] 본 발명에 따른 디-리모넨 회수장치(100)는 히팅 맨틀을 통해 증류 플라스크의 내외부를 가열하여 공급된 원료인 페타이어 열분해 오일을 감압 분별증류 시키는 장치이다. 또한, 상기와 같이 원료가 분별증류 되면, 원료에서 디-리모넨이 함유된 증기가 생성될 수 있다.
- [0052] 한편, 디-리모넨 함유 증기는 분별 컬럼 내의 패킹(packing)에 의해 액체상으로 다시 상전이가 이루어지는데, 이때 증류 플라스크에서 기화되어 올라오는 다른 증기상 물질의 에너지에 의해 재기화 및 혼합물의 분리가 일어나면서 순도가 높아지게 된다.
- [0053] 이와 같이, 본 발명에서는 디 리모넨 회수 시 반복적인 상전이를 통해 기체의 순도를 높이고, 이를 응용하여 다량의 물질이 혼합되어 있을 때 그 특성에 따라 최종 목표 물질을 단계별로 나누어 획득할 수 있다.
- [0054] 한편, 상기 분별 컬럼 일측에 결합된 리비히(liebig) 냉각기는 반복적인 상전이를 거친 디-리모넨 함유 증기를 응축시켜 증류물질로 회수하며, 상기 분별 컬럼 상부에 결합된 덤로드(dimroth) 환류 냉각기는 환류(reflux) 효과를 위해 일부 증기를 응축시킨 후 하부의 분별 컬럼으로 액상 물질을 회수한다.
- [0055] 본 발명의 다른 일 측면은 페타이어 열분해 오일 제조방법에 관한 것이다.
- [0056] 먼저 본 발명의 페타이어 급속열분해 및 열분해 오일 증류를 통한 디-리모넨 회수방법은 (a)페타이어를 원뿔형 분사층 반응기 내에 투입하여 급속열분해 시키는 단계와 (b)상기 반응기 내에서 급속열분해로 얻어진 가스를 응축해 페타이어 열분해 오일을 추출하는 단계 그리고 (c)상기 추출된 오일을 감압 분별증류하여 디-리모넨을 회수하는 단계를 포함한다.
- [0057] 먼저, 단계 (a)에서 페타이어는 시료 정량 투입장치(20)을 통하여 원뿔형 분사층 반응기(10)로 공급된다. 상기와 같이 시료가 원뿔형 분사층 반응기(10) 내부로 공급되면, 이를 급속열분해하여 응축가스, 비응축가스, 카본블랙을 발생시키게 된다.
- [0058] 단계 a에서의 급속열분해는 400 내지 700 °C의 온도 범위에서 수행될 수 있으며 상세하게는 400 내 550 °C 온도 범위에서 수행될 수 있다. 상기 열분해 시 온도가 400 °C 미만인 경우 또는 700 °C 초과인 경우에는 최종적으로 제조되는 페타이어 열분해 오일의 수율이 낮아 불리할 수 있다.
- [0059] 한편, 상기 원뿔형 분사층 반응기(10) 내 응축 가스의 체류시간은 2초 이내로 수행되어야 한다. 상기 체류시간이 2초를 초과하는 경우에는 응축 가스의 2차 반응이 발생하여 불리할 수 있다.
- [0060] 한편, 상기 급속열분해의 종료 후 가스, 모래 및 카본블랙 등이 원뿔형 분사층 반응기(10) 외부로 배출되고, 상기 모래 및 카본블랙은 사이클론을 통해서 가스와 분리된다. 한편, 상기 모래 및 카본블랙으로부터 분리된 열분해 가스는 응축기로 전달되며, 상기 응축기 내에서 응축되어 열분해 오일로 얻어진다(단계 b).
- [0061] 본 발명의 다른 일 측면은 페타이어 열분해 오일로부터 디-리모넨 제조방법에 관한 것이다.
- [0062] 우선, 상기 급속열분해 시스템에서 추출된 페타이어 열분해 오일을 디-리모넨 회수장치(100)에 투입하고 분별증류 한다(단계 c).
- [0063] 한편, 상기 디-리모넨 회수장치(100)의 원료가 담긴 플라스크부를 가열하여 페타이어 열분해 오일을 분별증류 시키며, 이에 따라 상기 분별증류는 디-리모넨의 끓는점인 175 °C 온도 조건에서 수행될 수 있다.
- [0064] 한편, 상기 디-리모넨 회수장치(100) 내 압력은 대기압 조건(760 mmHg)에서 60 mmHg로 감압하였으며, 이에 따라 상기 분별증류는 감압 조건에 따른 디-리모넨 끓는점인 96 °C 온도 조건으로 수행하였다.
- [0065] 한편, 상기 분별증류 종료 후 페타이어 열분해 오일 내 일부 물질은 증기상으로 상변화되어 냉각기로 전달되며, 상기 냉각기 내에서 응축되어 증류물질로 얻어진다.
- [0066] 이상으로 설명한 디-리모넨 제조방법에 따르면, 분별증류에 앞서 대상 시료를 급속열분해하는 과정을 거침으로써 고상 물질인 페타이어를 액상 생성물인 페타이어 열분해 오일로 상변화할 수 있으므로 분별증류 시 반응 표면적이 최대화할 수 있기에 빠른 기화 속도를 가지게 된다.
- [0067] 또한, 본 발명에 따라 페타이어가 급속열분해 공정을 거치게 되면, 도 5 내지 도 11 각각에 나타낸 바와 같이 반응온도, 질소가스 입구속도, 시료의 투입속도에 따라 얻어지는 페타이어 열분해 오일의 수율, 에너지 밀도, 수분 함량, 발열량, 점도 분석의 결과를 고찰하여, 디-리모넨의 생산을 위한 페타이어 열분해 오일의 최적 조건

을 도출하였다.

- [0068] 한편, 본 발명에 따라 페타이어 열분해 오일을 이용하여 감압 분별증류 공정을 가지게 되면, 도 13에 나타난 바와 같이 얻어지는 증류물질 내 디-리모넨이 함유되어 있는 것을 확인할 수 있다.
- [0069] 상술한 바와 같이 본 발명의 페타이어 급속열분해 및 열분해 오일 증류를 통한 디-리모넨 회수방법 및 이를 이용하여 회수된 오일에 의하면, 원가 경쟁력이 높기 때문에 오렌지 추출 디-리모넨보다 가격 경쟁력이 높을 것으로 판단되며, 이에 따라 기존 산업용 세정제로 사용되는 오렌지 추출 디-리모넨의 전량 수입을 일부 대체하여 사용할 수 있어 경제적이다.
- [0070] 실시예
- [0071] 실험 1: 페타이어의 급속열분해
- [0072] 본 발명의 급속열분해를 위하여 대상 시료는 승용차용 타이어(Passenger Car Tire, 이하 PCT) 스크랩을 사용하였다.
- [0073] 먼저, PCT 스크랩 시료에 대한 물리-화학적 특성을 분석하기 위하여, 거름체 1.00 mm와 2.00 mm로 1~2 mm 크기로 선별하였다. 선별된 PCT 스크랩은 수분 0.65 wt.%, 휘발분 67.59 wt.%, 고정탄소 25.16 wt.%, 회분 6.61 wt.% 였으며, 고위 발열량은 35.69 MJ/kg 이었다.
- [0074] 한편, 급속열분해 장치는 원뿔형 분사층 반응기를 이용하였으며, 열분해 반응에 의해 생성되는 가스 및 시료 정량 투입장치로 유동매질인 유동사가 역류하는 현상을 방지하기 위하여 일정량의 질소를 주입하였다. 또한, 반응기 하부에는 고체 입자층이 분사되는 적정 영역을 형성하기 위한 질소를 투입하여 무산소 분위기를 유지하였다.
- [0075] 실험은 열분해 생성물의 수율과 품질에 영향을 줄 것으로 판단되는 요소인 열분해 반응온도 400, 450, 500, 550 °C 조건과, 질소 입구속도 1.10, 1.27, 1.44 m/s 조건 및 시료 투입속도 8.33, 16.67, 25.00 g/min 조건에서 각각의 실험을 수행하였다.
- [0076] 시료 저장고에 채워진 대상 시료는 시료 정량 투입장치를 이용해 원뿔형 분사층 반응기 내부로 이송되었으며, 각각의 실험 조건에서 급속열분해 되었다. 급속열분해 종료 후 빠른 열전달에 의해 분해되어 생성된 합성 가스 및 고체 미립자는 사이클론을 통과하게 되는데, 이때 고체 미립자는 사이클론으로 포집되고 합성 가스는 응축기로 이동하게 된다. 응축기로 이동한 합성 가스는 열교환을 통해 열분해 오일로 응축되며, 그 외 나머지 비응축 가스는 전기 집진기로 이동하여 오일 미스트의 포집 후 배가스 처리장치로 이동하였다.
- [0077] 생성된 페타이어 열분해 오일 및 카본블랙 수율은 시료인 PCT 스크랩 및 급속열분해 후 생성물질의 무게를 측정하여 다음 식을 이용하여 계산하였다. 수학적 1에서 W_i 는 투입 시료인 PCT 스크랩의 무게, W_o 는 급속열분해 후 제조된 생성물질의 무게이다. 이후 합성 가스 수율은 전체 투입된 시료의 무게에서 나머지 생성물의 무게를 뺀 값을 이용하여 산정하였다(도 5 내지 10 참조).

수학적 1

$$Yield(wt.%) = \frac{W_o}{W_i} \times 100$$

- [0078]
- [0079] 페타이어 열분해 오일의 수분, 휘발분, 고정탄소분, 회분은 공업분석 방법인 ASTM D 3172를 참조하여 LECO사의 TGA701을 사용하여 측정하였다. 또한 탄소, 수소, 질소, 황의 함량은 원소분석 방법인 ASTM D 3176 방법에 따라 Perkin Elmer사의 2400 Series II CHNS/O 분석기기를 이용하여 측정하였다. 그리고 고위발열량은 ASTM D 4809에 따라 LECO사의 AC600 발열량 측정기기를 이용하여 측정하였다(도 5 내지 도 10 참조).
- [0080] 한편, 페타이어 열분해 오일의 에너지 수율은 다음 식을 이용하여 계산하였다. 수학적 2에서 HHV_i 는 투입 시료인 PCT 스크랩의 고위발열량, HHV_o 는 페타이어 열분해 오일의 고위발열량이다(도 5 내지 10 참조).

수학식 2

$$Energy\ yield(wt.\%) = Yield \times \frac{HHV_o}{HHV_i} \times 100$$

[0081]

[0082]

한편, 열분해 오일의 GC/MS(gas chromatograph-mass spectrometer) 분석은 외부표준법을 이용하였으며 우선, 외부표준물질인 (+)-Limonene(디-리모넨)을 이용하여 검량선 작성 후 검출된 peak를 적분하여 area 값을 도출하였으며, 모든 시료의 샘플은 클로로폼(chloroform)에 10,000배 희석하여 측정하였다(도 11 및 표 1 참조).

표 1

[0083]

<페타이어 열분해 오일의 GC/MS 분석결과>

Reaction temperature (°C)	N ₂ inlet velocity (m/s)	Feeding rate (g/min)	y = 18686.822879 × x - 4744.338870	
			Response (area, y)	Concentration (wt.%, x)
400	1.36	16.67	14,269	1.0175
450	1.27		18,333	1.2349
500	1.19		22,021	1.4323
550	1.10		11,808	0.8858
450	1.10		27,844	1.7439
	1.44	12,959	0.9474	
	1.27	8.33	3,369	0.4342
		25.00	23,441	1.5083

[0084]

실험 2: 페타이어 열분해 오일로부터 디-리모넨 회수

[0085]

상기 실험 1에서 얻어진 페타이어 열분해 오일을 원료로 이용하였으며, 이용된 페타이어 열분해 오일은 GC/MS 분석 결과를 통하여 열분해 반응온도 450 °C 조건과, 질소 입구속도 1.27 m/s 조건 및 시료 투입속도 16.67 g/min 조건에서 열분해한 오일을 최적 조건으로 선정하여 사용하였다.

[0086]

한편, 디-리모넨 회수장치는 감압 분별 증류를 이용하기 위하여, 진공 펌프로 대기압 조건에서 -700 mmHg 감압을 진행하였다. 실험은 디-리모넨의 함유량에 영향을 미치는 온도 96 °C 조건과, 압력 60 mmHg 조건 및 증류 시간 1, 2, 4, 8시간 조건에서 각각 실험을 수행하였다. 증류 플라스크에 채워진 대상 원료는 히팅 맨틀을 이용하여 실험 조건 온도에서 분별증류 되었다. 증류 시간동안 원료에서 발생한 증기는 패킹이 충전된 분별 컬럼을 지나며 재회수 및 분리 과정을 거치게 되고, 여기서 일부 증기는 일측에 구비된 냉각기의 열교환을 통하여 증류물질로 포집되었다.

[0087]

디-리모넨 회수장치의 효율은 원료인 페타이어 열분해 오일의 분별증류 전과 후의 무게를 측정하여 다음과 같이 계산하였다. 수학식 3에서 W_i 는 원료로부터 증발된 기체의 양, W_o 는 회수된 액상 생성물의 양이다(도 6 참조).

수학식 3

$$Efficiency(\%) = \frac{W_o}{W_i} \times 100$$

[0088]

[0089]

한편, 증류물질의 GC/MS 분석은 페타이어 열분해 오일의 GC/MS 분석과 동일한 조건으로 외부표준법을 이용하여 측정하였다(도 13 및 표 2 참조).

표 2

[0090] <증류된 물질의 GC/MS 분석 결과>

Distillation time (h)	Vapor pressure (m/s)	Boiling temperature (°C)	$y = 5694.595839 \times x - 16157.562891$	
			Response (area, y)	Concentration (wt.%, x)
1	60	96	873	2.9907
2			3,774	3.5001
4			29,454	8.0096
8			0	0

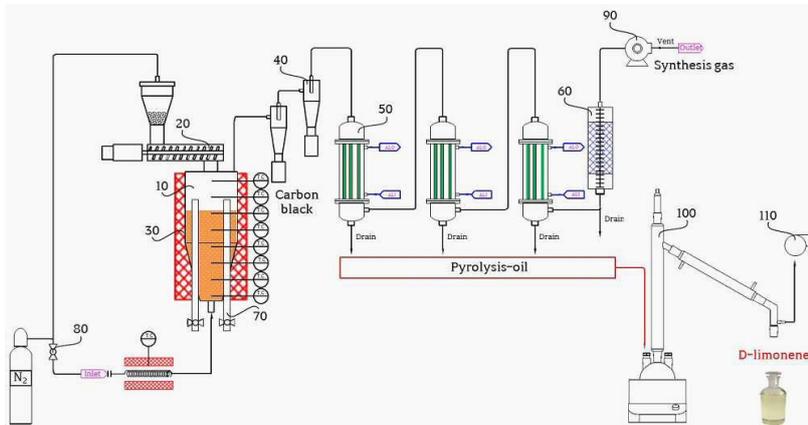
[0091] 상기 증류물질의 디-리모넨 함유율은 8 wt.% 이상으로 하는 것이 바람직하다.

부호의 설명

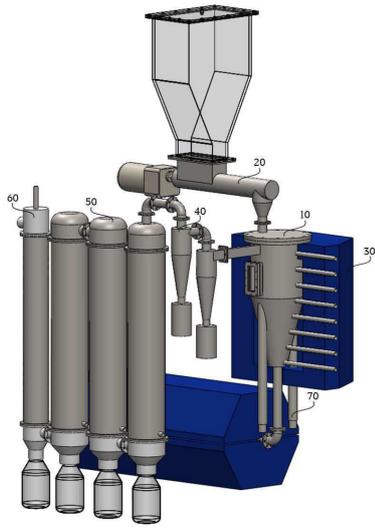
- [0092] 10: 원뿔형 분사층 반응기 20: 시료 정량 투입장치
 30: 가열기 40: 사이클론
 50: 응축기 60: 전기 집진기
 70: 카본블랙 배출구 80: 유량계
 90: 송풍기 100: 디-리모넨 회수장치
 110: 진공 펌프

도면

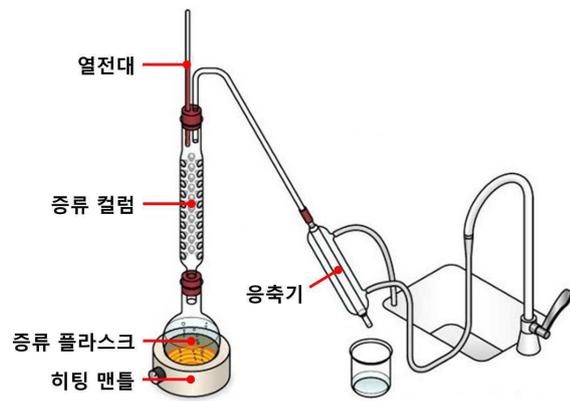
도면1



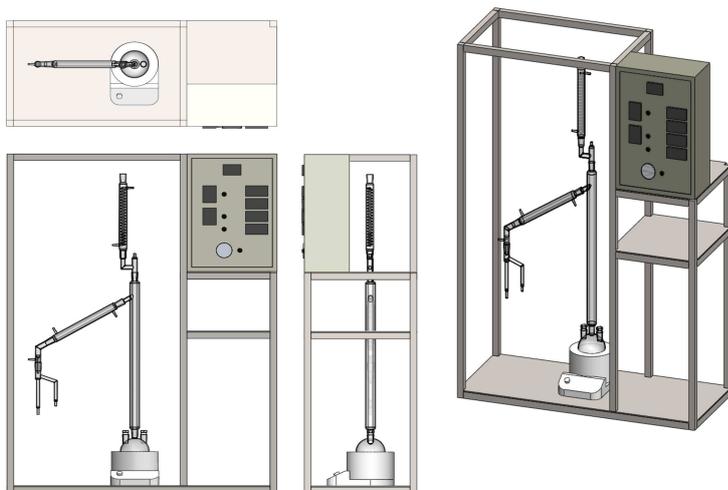
도면2



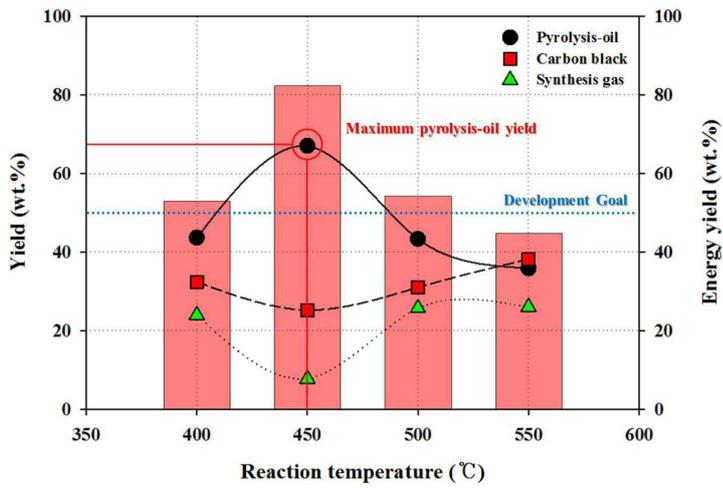
도면3



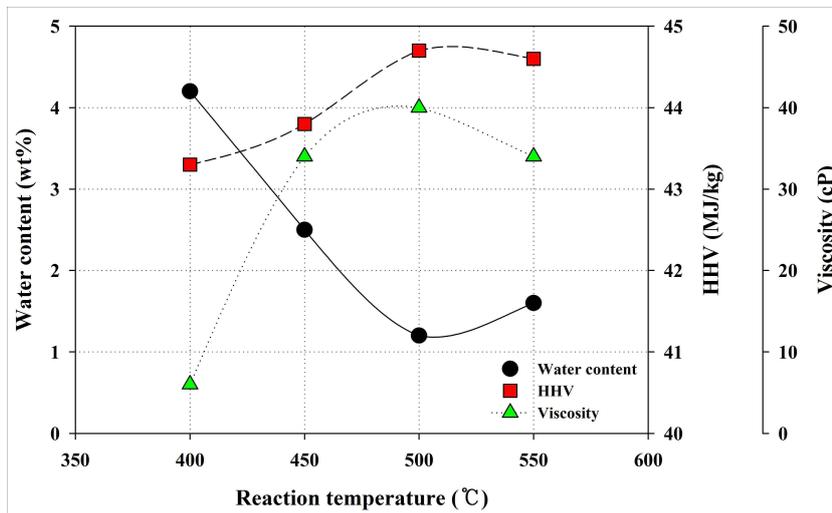
도면4



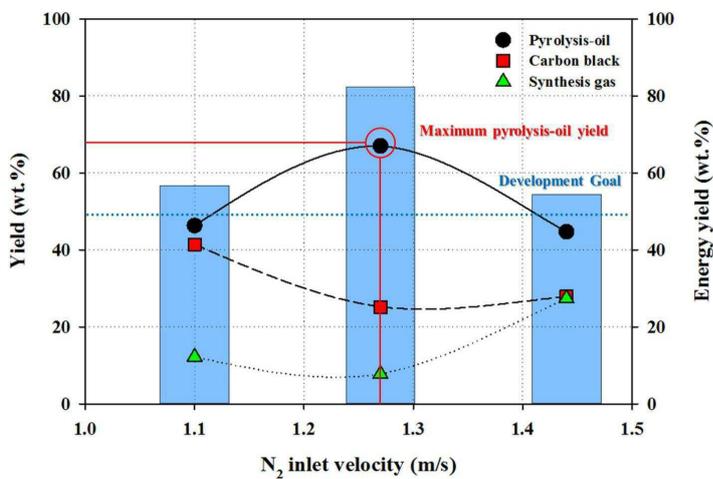
도면5



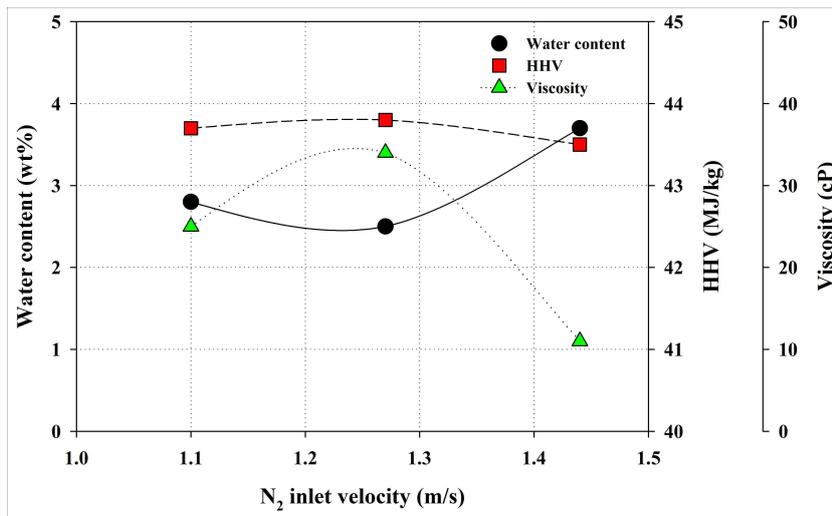
도면6



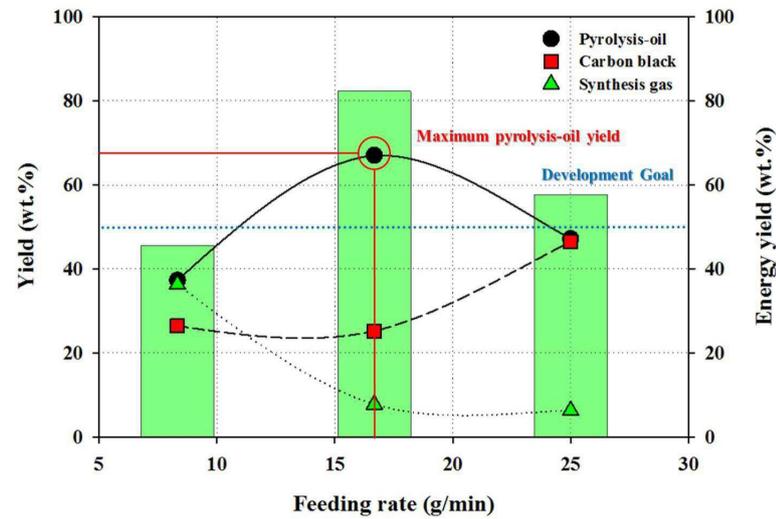
도면7



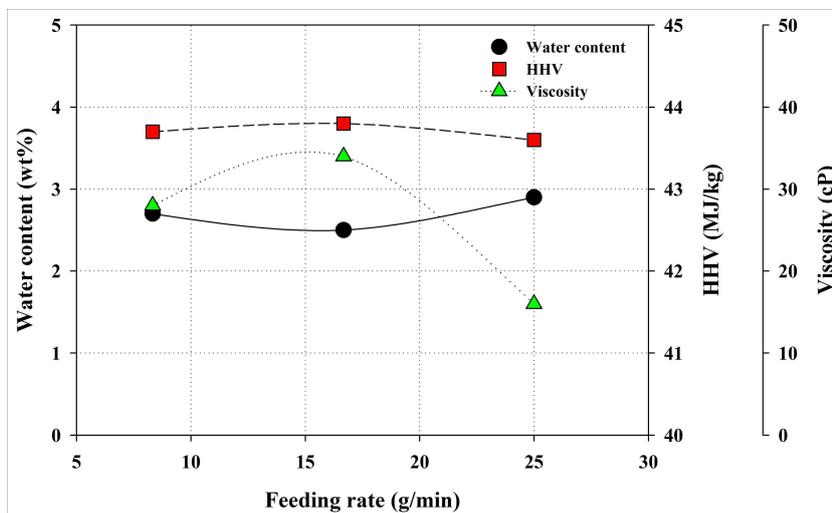
도면8



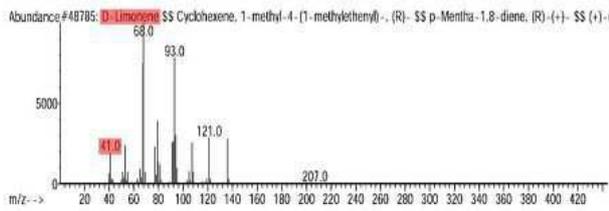
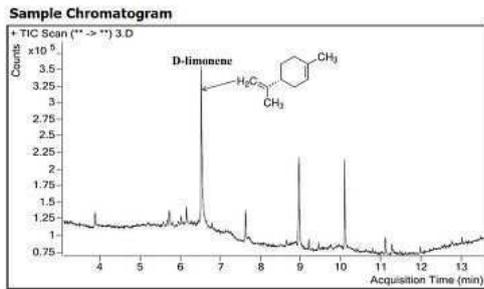
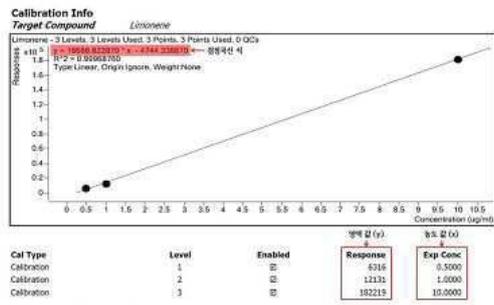
도면9



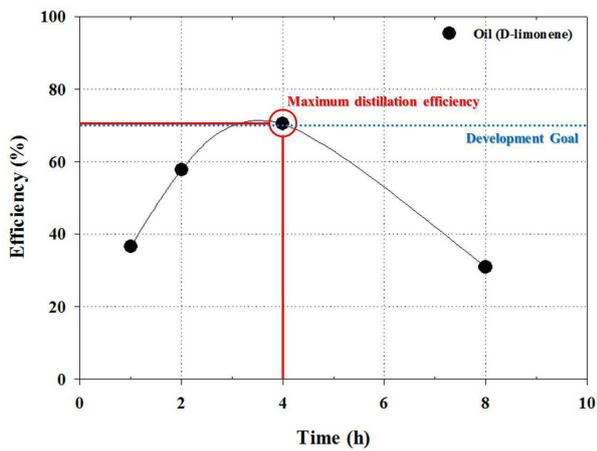
도면10



도면11



도면12



도면13

