



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202321184 A

(43)公開日：中華民國 112 (2023) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：111135190

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 09 月 16 日

(51)Int. Cl.：

C07B61/00 (2006.01)

C07C1/20 (2006.01)

C07C11/167 (2006.01)

B01J23/68 (2006.01)

B01J35/02 (2006.01)

(30)優先權：2021/09/24

日本

2021-155936

(71)申請人：國立大學法人室蘭工業大學 (日本) MURORAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY (JP)

日本

日商住友化學股份有限公司 (日本) SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED

(JP)

日本

(72)發明人：神田康晴 KANDA, YASU HARU (JP)；上道芳夫 UEMICHI, YOSHIO (JP)；石原希望 ISHIHARA, NOZOMI (JP)；中筋雄大 NAKASUJI, TAKEHIRO (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：4 共 26 頁

(54)名稱

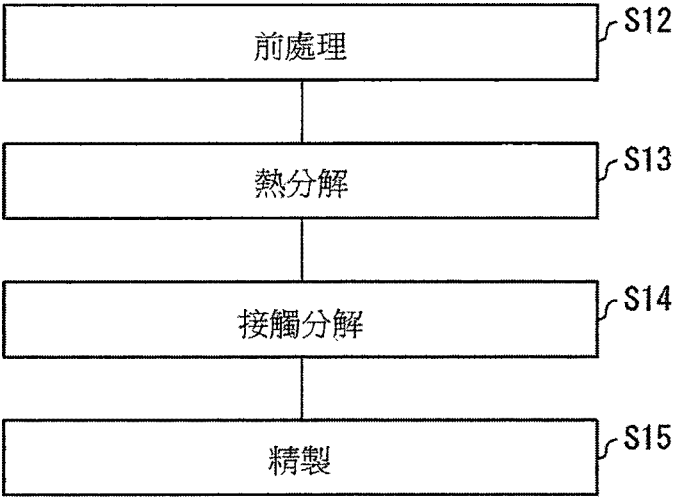
烯烴的製造方法

(57)摘要

本發明實現一種對環境負荷低，且高效率的烯烴之製造。該製造包含將塑膠熱分解並獲得熱分解氣體(G1)的熱分解步驟，以及在觸媒的存在下將熱分解氣體(G1)分解，獲得接觸分解氣體(G2)的接觸分解步驟。將熱分解氣體(G1)中的烯烴相對於石蠟之比率設為 R1，接觸分解氣體(G2)中的烯烴相對於石蠟之比率設為 R2 時， $R2/R1 \geq 1$ 。

The present invention realizes a production of olefin with low environmental load and high efficiency. The production comprises a thermal decomposition step of thermally decomposing plastic to obtain a thermal decomposition gas (G1), and a catalytic cracking step of decomposing the thermal decomposition gas (G1) in the presence of a catalyst to obtain a catalytic decomposition gas (G2). Where R1 is the ratio of olefins to paraffins in the thermal decomposition gas (G1) and R2 is the ratio of olefins to paraffins in the catalytic decomposition gas (G2), $R2/R1 \geq 1$.

指定代表圖：



【圖1】

【發明摘要】

【中文發明名稱】 烯烴的製造方法

【英文發明名稱】 METHOD FOR PRODUCING OLEFIN

【中文】

本發明實現一種對環境負荷低，且高效率的烯烴之製造。該製造包含將塑膠熱分解並獲得熱分解氣體(G1)的熱分解步驟，以及在觸媒的存在下將熱分解氣體(G1)分解，獲得接觸分解氣體(G2)的接觸分解步驟。將熱分解氣體(G1)中的烯烴相對於石蠟之比率設為 $R1$ ，接觸分解氣體(G2)中的烯烴相對於石蠟之比率設為 $R2$ 時， $R2/R1 \geq 1$ 。

【英文】

The present invention realizes a production of olefin with low environmental load and high efficiency. The production comprises a thermal decomposition step of thermally decomposing plastic to obtain a thermal decomposition gas (G1), and a catalytic cracking step of decomposing the thermal decomposition gas (G1) in the presence of a catalyst to obtain a catalytic decomposition gas (G2). Where $R1$ is the ratio of olefins to paraffins in the thermal decomposition gas (G1) and $R2$ is the ratio of olefins to paraffins in the catalytic decomposition gas (G2), $R2/R1 \geq 1$.

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】 無。

【特徵化學式】 無。

【發明說明書】

【中文發明名稱】 烯烴的製造方法

【英文發明名稱】 METHOD FOR PRODUCING OLEFIN

【技術領域】

【0001】 本發明係關於烯烴的製造方法。

【先前技術】

【0002】 為了實現碳循環型社會，先前已集中注目於將熱回收的廢塑膠進行化學回收之技術。該技術係例如專利文獻 1 或非專利文獻 1 所示般，主流的是將廢塑膠進行熱分解而得到分解物，將該分解物氫化後投入輕油裂解槽(naphtha cracker)而獲得烯烴的方法。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0003】

[專利文獻 1]日本特許第 6378368 號公報

[非專利文獻]

【0004】

[非專利文獻 1] ChemCycling @ BASF SE “Plastic Waste Pyrolysis-Challenges along the process chain”, Freiburger Pyrolysetag, 18.9.2019, Martin Gall, Sebastian Schulze BASF SE(<https://tu-freiberg.de/sites/default/files/media/institut-fuer->

energieverfahrenstechnik-143/EVT/Schulungen/pyrolyse19/03._gall_schulze_basf_pyrolysetag.pdf)

【發明內容】

[發明所欲解決的課題]

【0005】 然而，藉由將廢塑膠熱分解而得的分解物係包含烯烴、石油腦及芳香族等的混合物。因此，為了提升以分解物作為原料並利用輕油裂解槽而得的製品之烯烴的產率，氫化步驟成為必須者。其結果，需要對環境負荷大的氫氣。

【0006】 本發明的一態樣係以不使用氫氣，且高效率地製造烯烴為目的。

[用以解決課題的手段]

【0007】 為了解決上述問題，本發明的一態樣之方法係從含有聚烯烴的塑膠製造烯烴之方法，該方法係包括：將前述塑膠熱分解而獲得熱分解氣體的熱分解步驟，及在觸媒的存在下將前述熱分解氣體分解，獲得接觸分解氣體的接觸分解步驟，其中，將前述熱分解氣體中的碳數 2 至 30 之烯烴相對於碳數 1 至 30 的石蠟(paraffin)之重量比率設為 $R1$ ，前述接觸分解氣體中的碳數 2 至 30 之烯烴相對於碳數 1 至 30 的石蠟之重量比率設為 $R2$ 時， $R2/R1 \geq 1$ 。

【0008】 再者，本發明的一態樣之方法係從含有聚烯烴的塑膠製造烯烴之方法，該方法係包括將前述塑膠熱分解而獲得分解氣體的分解步驟，其中，實施前述分解步驟的分解裝置之氣體出口中的前述分解氣體之溫度 $T4(^{\circ}\text{C})$ ，係前述分解氣體的露點溫度以上。

【0009】 再者，本發明的一態樣之方法係從含有聚烯烴的塑膠製造烯烴的方法，該方法係包括將前述塑膠熱分解而獲得分解氣體的分解步驟，其中，將前

述分解步驟中被設定的分解溫度設為 $T5(^{\circ}\text{C})$ ，實施前述分解步驟的分解裝置之氣體出口中的前述分解氣體之溫度設為 $T6(^{\circ}\text{C})$ 時， $T5-T6 \leq 200(^{\circ}\text{C})$ 。

[發明效果]

【0010】 根據本發明的一態樣，從含有聚烯烴的塑膠製造烯烴中，可不使用氫氣且高效率地製造烯烴。

【圖式簡單說明】

【0011】

圖 1 係呈示本發明的實施型態 1 之烯烴的製造方法之一例的流程圖。

圖 2 係概略地呈示本發明的實施型態 1 之製造系統的構成之系統圖。

圖 3 係呈示本發明的實施型態 2 之烯烴的製造方法之一例的流程圖。

圖 4 係概略地呈示本發明的實施型態 2 之製造系統的構成之系統圖。

【實施方式】

【0012】〔實施型態 1〕

以下，利用圖示詳細地說明本發明的一實施型態之烯烴的製造方法，以及其使用的製造系統。

【0013】 本實施型態的烯烴製造方法係將廢塑膠等塑膠作為原料，製造可作為塑膠原料進行碳循環的低級烯烴之方法。圖 1 係呈示本實施型態的烯烴之製造方法之一例之流程圖。如圖 1 所示，本實施型態的烯烴製造方法包括前處理步驟 S12、熱分解步驟 S13、接觸分解步驟 S14 及精製步驟 S15。於下述詳細說明各步驟。

【0014】 在本實施型態中，針對作為一例之圖 1 所示的流程圖及實現該流程圖所示的製程之烯烴的製造系統(圖 2：製造系統 100)進行說明。然而，本說明書及圖示中所記載的系統僅作為典型例呈示，並非限制本發明的範圍者。此於以下的其他實施型態中亦相同。

【0015】 <烯烴製造系統(製造系統 100)>

首先，針對製造系統 100 的構成之一例利用圖 1 及圖 2 進行說明。圖 2 係概略地呈示實施型態 1 的製造系統 100 之系統圖。

【0016】 本實施型態 1 的製造系統 100 係將塑膠，特別是聚烯烴系塑膠分解，而獲得富含低級烯烴氣體的富烯烴氣體之系統。本實施型態的烯烴製造方法中作為原料被使用的塑膠，係例如可使用廢塑膠。再者，作為原料使用的塑膠係以聚乙烯、聚丙烯等聚烯烴系塑膠為較佳，以聚烯烴系塑膠含有率在 80 質量%以上為較佳。

【0017】 如圖 2 所示，本實施型態的製造系統 100 係以具備前處理系統 10、熱分解裝置 21、接觸分解裝置 22、精製裝置 30 及各通路 L1 至 L6 而概略地構成。

【0018】 前處理系統 10 中，可從通路 L1 供給廢塑膠等塑膠。前處理系統 10 的排放口與熱分解裝置 21 的供給口之間藉由通路 L2 連接。經前處理系統 10 前處理的供給物 M 係透過通路 L2 供給至熱分解裝置 21。熱分解裝置 21 的氣體出口 210 與接觸分解裝置 22 的供給口 221 之間藉由通路 L3 連接。供給至熱分解裝置 21 的供給物 M 係被熱分解，而作為熱分解氣體 G1 透過通路 L3 供給至接觸分解裝置 22。接觸分解裝置 22 與精製裝置 30 之間藉由通路 L4 連接。供給至接觸分解裝置 22 的熱分解氣體 G1 係被接觸分解，而作為接觸分解氣體 G2 供

給至精製裝置 30。接觸分解氣體 G2 係藉由精製裝置 30 精製，富含低級烯烴的富烯烴氣體係從通路 L5 排出，含油分的液體係從通路 L6 排出。以下，詳述各裝置(系統)。

【0019】前處理系統 10 係藉由處理廢塑膠等塑膠而製成適用於分解處理的供給物 M 之系統。亦即，前處理系統 10 係實施前處理步驟 S12 的系統。前處理系統 10 也可含有複數個進行不同處理的裝置。例如，前處理系統 10 可具備篩選裝置、破碎裝置、洗淨裝置、乾燥裝置、熔融裝置或除氯裝置中的 1 個以上之裝置。篩選裝置係例如從廢塑膠等原料篩選聚烯烴系塑膠的裝置。可使用 1 個以上的例如光學篩選裝置、比重分離裝置等裝置作為篩選裝置。破碎裝置係例如將篩選出的塑膠破碎之裝置。洗淨裝置係例如將破碎的塑膠洗淨之裝置。乾燥裝置係例如使洗淨後的塑膠乾燥之裝置。熔融裝置係將塑膠加熱作成液狀的裝置。除氯裝置係去除在塑膠中所含有的氯之裝置。

【0020】熱分解裝置 21 係藉由將物質加熱而使其分解及氣化的裝置。亦即，熱分解裝置 21 係可實施本實施型態的熱分解步驟 S13 之裝置。熱分解裝置 21 可利用例如擠壓機、攪拌槽、迴轉窯或流動層等。流動層可使用內部循環流動層或外部循環流動層。再者，可使用複數個例示的此等裝置，複數個的該反應器可以並聯或串聯的方式連接。熱分解步驟 S13 中必要的熱源，係可使用藉由使熱分解裝置 21 中產生的熱分解殘渣、精製步驟 S15 中獲得的含烴液體及/或低級石蠟氣體或天然氣或煤油等烴燃料的任一種或複數種燃燒而得之熱。或者是，經電所致之加熱或藉由微波照射而獲得之熱亦可作為熱源使用。或者是，也可將經電所致之加熱、藉由微波照射所致之加熱及由上述的燃燒而得之熱中的 2 種以上併用。加熱方法可為直接加熱方式亦可為間接加熱方式。直接加熱方式係將

吸收微波的物質(承熱體(Susceptor))保持在裝置內，並透過此物質而將微波供給至廢塑膠的方法。間接加熱方式有將電熱器或燃燒烴燃料而得的熱透過裝置的導熱面而供給之方法；或將水蒸氣或氮氣、 CO_2 氣體等惰性氣體先藉由熱源作成高溫再投入至裝置內的方法。再者，也可使用將以鐵、氧化鐵、氧化鋁、二氧化矽等作成主成分的固體藉由熱源提前預熱至高溫再投入裝置內的方法。以氣體或固體粒子的熱源所致之預熱，係可以使用熱分解裝置 21 的內部之部分裝置、或與熱分解裝置同樣的裝置，與熱分解裝置 21 組合，而將此等裝置的氣體或固體進行循環之形式進行。

【0021】接觸分解裝置 22 係藉由使熱分解氣體與觸媒接觸而將物質分解的裝置。亦即，接觸分解裝置 22 係實施接觸分解步驟 S14 的裝置。接觸分解裝置 22 可使用例如：固定床、移動層或流動層。再者，也可使用複數個此等例示的反應器，複數個的該反應器可並聯或串聯地連接。接觸分解步驟 S14 中必要的熱源，係可使用藉由使接觸分解裝置 22 中產生並附著在觸媒表面上的焦炭、精製步驟 S15 中獲得的含烴之液體及/或低級石蠟氣、或是天然氣或煤油等烴燃料中之任一種或複數種燃燒而得之熱。或者是，經電所致之加熱或藉由微波照射而得之熱亦可作為熱源使用。或是是，也可將經電所致之加熱、藉由微波照射所致之加熱、及由上述燃燒而得之熱中的 2 種以上併用。加熱方法可為直接加熱方式亦可為間接加熱方式。直接加熱方式係將吸收微波的物質(承熱體)保持在裝置內，並透過此物質而將微波供給至廢塑膠的方法。間接加熱方式有將電熱器或燃燒烴燃料而得的熱透過裝置之導熱面而供給之方法；或將水蒸氣或氮氣、 CO_2 氣體等惰性氣體先藉由熱源作成高溫再投入裝置內的方法。再者，也可使用將以鐵、氧化鐵、氧化鋁、二氧化矽等作成主成分的固體藉由熱源提前預熱至高溫再

投入裝置內的方法。固體粒子亦可為前述觸媒。以氣體或固體粒子的熱源所致之預熱，係可以使用熱分解裝置 21 的內部之部分裝置、或與熱分解裝置同樣的裝置，與熱分解裝置 21 組合，而將此等裝置的氣體或固體循環之形式進行。

【0022】精製裝置 30 係藉由已知的氣液分離操作或蒸餾操作等，而可將被供給至該裝置的混合物分離之裝置。亦即，精製裝置 30 係可實施本實施型態的精製步驟 S15 之裝置。精製裝置 30 可使用例如氣液分離裝置或蒸餾裝置。再者，也可將此等裝置組合，也可複數個此等裝置連接。

【0023】＜烯烴的製造方法＞

實施型態 1 的烯烴之製造方法可依照例如圖 1 所示的流程圖實施。此外，圖 1 所示的流程圖係一例，並不限於此。詳細說明實施型態 1 的烯烴製造方法中之各步驟。

【0024】(原料)

在說明各步驟之前，先說明本發明中使用的原料。供給至前處理系統 10 的原料係可使用塑膠。該塑膠可為在城市垃圾等中所含有的廢塑膠。塑膠較佳是以聚乙烯或聚丙烯等聚烯烴為主者，但也可包含其他塑膠。其他塑膠可以係例如氯化塑膠(氯化聚乙烯等)、聚氯乙烯(PVC)、聚偏二氯乙烯(PVDC)、非氯化塑膠(例如聚乙烯、聚丙烯、聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚對苯二甲酸丁二酯、聚苯乙烯、尼龍 66 等)，或可包含此等的混合物。再者，廢塑膠也可包含未使用混合塑膠或使用過的混合塑膠。

【0025】(前處理步驟 S12)

前處理步驟 S12 係可將上述塑膠前處理並獲得供給至熱分解步驟 S13 中的供給物 M 之步驟。上述塑膠係可經由前處理步驟 S12，而將主要含有聚烯烴系

塑膠的供給物 M 供給至熱分解步驟 S13。藉由前處理步驟，聚烯烴系塑膠含有率較佳為成為 80 質量%以上。

【0026】 (熱分解步驟 S13)

熱分解步驟 S13 係藉由將供給物 M 加熱而分解，並獲得熱分解氣體 G1 的步驟。更具體而言，熱分解步驟 S13 係將供給物 M 所含的烯烴系塑膠藉由加熱而分解，並低分子化成碳數為 1 至 30 左右的烴，生成熱分解氣體 G1 的步驟。熱分解步驟 S13 中的熱分解溫度 T1(°C)可依據供給物 M 的組成而設定。熱分解溫度 T1 係期望為塑膠的分解速度較快的高溫，但因溫度太高時會碳化，故期望為例如 400 至 800°C，更佳為 400 至 550°C。關於熱分解步驟 S13 中的壓力，由於分解反應是增加莫耳數的反應，故期望為低壓。熱分解步驟 S13 中的壓力係例如 -80 至 1,000kPaG，較佳為 -10 至 300kPaG，更佳為 0 至 100kPaG。

【0027】 在熱分解步驟 S13 中，可使水蒸氣或氮氣、CO₂氣體等惰性氣體共存，也可使用此等氣體作為流動層的流動化氣體。

【0028】 通常，在熱分解處理中可藉由回流而將高沸點成分凝縮、再分解，藉此可將碳數調整至作為燃料或輕油分解槽的原料容易處理的程度，因此，在先前技術中，已知積極地進行回流之例。

【0029】 本發明人等深入研究的結果發現，熱分解處理中的回流可降低 R1。R1 係指熱分解生成物中的烯烴相對於石蠟之重量比率。換言之，發現藉由在熱分解處理中抑制回流，而可使 R1 增加。

【0030】 先前技術中，為了提升輕油分解槽中的烯烴產率時，較佳為富含石蠟的原料。因此，藉由回流降低 R1 乃期望的方向。然而，本發明的烯烴製造方法中，藉由提高 R1，在將熱分解生成物接觸分解而獲得的接觸分解生成物中，

烯烴相對於石蠟的重量比 R2 變高，提升低級烯烴產率。由上述，本發明人等發現為了提升烯烴產率，在本發明的製造方法中重要的是抑制回流。

【0031】 根據本申請案的發明，係可藉由提升 R1 而得到富含低級烯烴的氣體。藉此，可不使用氫氣且高效率地製造烯烴。

【0032】 熱分解步驟 S13 中，回流比例如可為 0.1 以下。熱分解步驟 S13 中，可藉由抑制回流，將回流比作成 0.1 以下而提升 R1。在此，R1 係熱分解氣體 G1 含有的碳數 2 至 30 的烯烴相對於石蠟之重量比。回流比係指「再投入熱分解裝置 21 中的凝縮的熱分解生成物之重量比」相對於「從熱分解裝置 21 排放的熱分解生成物之重量比」。熱分解生成物係指源自塑膠的分解生成物，不包含惰性氣體等。

【0033】 熱分解步驟 S13 中為了抑制回流，例如可將熱分解裝置 21 的氣體出口 210 中之熱分解氣體 G1 的溫度 T2(°C)以滿足下式(1)之方式維持。

$$\text{【0034】 } T1-T2 \leq 200(^{\circ}\text{C}) \quad (1)$$

或者是，熱分解步驟 S13 中為了抑制回流，可將熱分解裝置 21 的氣體出口 210 中之熱分解氣體 G1 的溫度 T2 維持在熱分解氣體 G1 之露點溫度以上。熱分解氣體 G1 的露點溫度係指熱分解壓力中開始凝縮的溫度。熱分解步驟 S13 中，熱分解氣體 G1 由於氣液平衡而從液相進行氣化，因此可視為露點溫度＝分解溫度。該露點溫度可因熱分解氣體 G1 中的組成比率及壓力而異。將烯烴系塑膠作為主原料時，熱分解氣體 G1 的露點溫度以上係指 200°C 以上，較佳為 300°C 以上，更佳為 350°C 以上的溫度範圍。

【0035】 藉由上述構成，在熱分解步驟 S13 中可抑制回流，而可提升 R1。為了在熱分解步驟 S13 中抑制回流，亦可在熱分解裝置 21 的氣體出口 210 與接

觸分解裝置 22 的供給口 22I 之間，積極地控制溫度、熱分解氣體 G1 的速度等。
例如，可採用下列(i)至(v)之 1 個以上作為用以抑制回流的構成。

【0036】 (i)將熱分解裝置 21 及/或氣體出口配管(通路 L3)加熱或保溫；

(ii)將從熱分解裝置 21 排出的熱分解氣體 G1 之線速度增大。例如，較佳為將通路 L3 的至少一部份設成線速度成為 1.0m/s 以上的配管徑，更佳為設成線速度成為 10m/s 以上的配管徑；

(iii)即便萬一在通路 L3 中產生凝縮時，以史凝縮液不會再投入至熱分解器 21 之方式，設計設計 L3 的坡度；

(iv)在熱分解裝置 21 與接觸分解裝置 22 之間的通路 L3 中，將熱分解氣體 G1 的溫度維持在熱分解氣體 G1 之露點溫度以上；

(v)縮短通路 L3 中的熱分解氣體 G1 之滯留時間(較佳為 30 秒以內，更佳為 10 秒以內)；

藉由如上述般在熱分解步驟 S13 中抑制回流，R1 可成為 1.0 以上。藉由 R1 為 1.0 以上，可得到富含烯烴的氣體。

【0037】 (接觸分解步驟 S14)

接觸分解步驟 S14 係可在觸媒的存在下將熱分解氣體 G1 分解，使其生成為經低分子化成碳數 1 至 20 左右的烴之接觸分解氣體 G2 的步驟。接觸分解步驟 S14 中的分解溫度 T3，係可依據熱分解氣體 G1 的組成設定。分解溫度 T3 可例如為 400 至 800°C。接觸分解步驟 S14 中使用的觸媒可列舉例如：矽酸鹽觸媒，較佳為沸石觸媒，更佳為 MFI 型沸石觸媒，但不限於此等觸媒。矽酸鹽觸媒通常可含有矽原子、鋁原子、氧原子、氫原子。再者，矽酸鹽觸媒亦可含有鈉原子、鈦原子、鉻原子、錳原子、鐵原子、鈷原子、鎳原子、銅原子、鈮原子、鉍原子、

鈹原子、銀原子、銦原子、鉑原子、硼原子、氮原子、鎂原子、磷原子、鋅原子、鎵原子等原子。

【0038】在接觸分解步驟 S14 中，可使水蒸氣或氫氣、CO₂氣體等惰性氣體共存，也可使用此等氣體作為流動層的流動化氣體。

【0039】本發明人等係藉由在熱分解步驟 S13 之後進行接觸分解步驟 S14，而發現 $R2/R1 \geq 1$ 。

【0040】此外，R2 係接觸分解氣體 G2 中含有的碳數 2 至 30 的烯烴相對於碳數 1 至 30 之石蠟的重量比。

【0041】(精製步驟 S15)

精製步驟 S15 係將接觸分解氣體 G2 分離精製的步驟。更具體而言，精製步驟 S15 係可將接觸分解氣體 G2 分離成含有至少 1 種碳數較少(例如 C1 至 5)之烴的氣體、以及含有至少 1 種碳數較多(例如 C6 以上)的烴之液體的步驟。再者，該氣體可為含有 90 質量%以上之低級烯烴的富烯烴氣體。該低級烯烴可包含乙烯、丙烯或丁烯中的至少 1 種以上。

【0042】藉由獲得富含低級烯烴的富烯烴氣體，可不使用氫氣且高效率地製造烯烴。

【0043】此外，也可將精製步驟 S15 中獲得的含烴之液體的至少一部分供給至熱分解裝置 21 或接觸分解裝置 22。藉此，可進一步提升烯烴的產率。

【0044】或者是，亦可使精製步驟 S15 中獲得的含烴之液體及/或低級石蠟氣燃燒，而利用為前處理步驟 S12 至精製步驟 S15 的任意步驟中之熱源。藉此，可減少烯烴製造系統整體的環境負荷。

【0045】實施型態 1 係從含有聚烯烴的塑膠製造烯烴之方法，其包含：將前述塑膠前處理、熱分解，而獲得熱分解氣體 G1 的熱分解步驟 S13；以及在觸媒的存在下將熱分解氣體 G1 分解，而獲得接觸分解氣體 G2 的接觸分解步驟 S14。將熱分解氣體 G1 中的碳數 2 至 30 之烯烴相對於碳數 1 至 30 的石蠟之比率設為 R1，接觸分解氣體 G2 中的碳數 2 至 30 之烯烴相對於碳數 1 至 30 的石蠟之比率設為 R2 時， $R2/R1 \geq 1$ 。

【0046】根據如此之構成，可不使用氫氣且高效率地製造烯烴。藉此，能夠貢獻可持續的發展目標(SDGs)之達成。

【0047】〔實施型態 2〕

以下說明本發明的另一實施型態。此外，為了便於說明，對於具有與上述實施型態中說明的構件相同功能之構件標註相同符號，且不重複其說明。針對下述其他實施型態亦相同。

【0048】圖 3 係呈示實施型態 2 的烯烴製造方法之一例的流程圖。如圖 3 所示，實施型態 2 的烯烴製造方法係其分解步驟 S23 不像實施型態 1 般分成熱分解步驟 S13 及接觸分解步驟 S14，就此點而與實施型態 1 不同。

【0049】圖 4 係模式呈示實施型態 2 的烯烴之製造系統(製造系統 100A)的構成之系統圖。製造系統 100A 係具備前處理系統 10、分解裝置 20、精製裝置 30 及各通路 L11 至 L15 而概略地構成。

【0050】前處理系統 10 中，係從通路 L11 供給廢塑膠等塑膠。前處理系統 10 的排放口與分解裝置 20 的供給口之間係藉由通路 L12 連接。藉由前處理系統 10 進行前處理後的供給物 M 係透過通路 L12 而供給至分解裝置 20。分解裝置 20 的氣體排放口 200 與分解裝置 30 之間係藉由通路 L13 連接。供給至分解裝置

20 的供給物 M 係被分解而作為分解氣體 G3 被供給至精製裝置 30。分解氣體 G3 係藉由精製裝置 30 被精製，富含低級石蠟之富烯烴氣體係從通路 L4 被排出，含油分的液體係從通路 L15 被排出。

【0051】 分解裝置 20 係將物質藉由加熱而將其分解並氣化的裝置。分解裝置 20 可為實施型態 1 的熱分解裝置 21，也可為接觸分解裝置 22。

【0052】 實施型態 2 的烯烴之製造方法可例如依照圖 3 所示的流程圖實行。前處理步驟 S22 可分別進行與實施型態 1 的前處理步驟 12 相同的處理。省略說明與實施型態 1 相同的步驟，以下說明分解步驟 S32 及精製步驟 S24。

【0053】 (分解步驟 S23)

分解步驟 S23 係藉由將供給物 M(i) 僅加熱、或(ii)加熱及與觸媒的接觸而分解，獲得分解氣體 G3 的步驟。

【0054】 更具體而言，分解步驟 S23 係藉由將供給物 M 中含有的烯烴系塑膠(i)僅加熱、或(ii)加熱及與觸媒的接觸而分解，低分子化成碳數 1 至 20 左右的烴，生成分解氣體 G3 的步驟。

【0055】 實施分解步驟 S23 的分解裝置 20 可為實施型態 1 中說明的熱分解裝置 21，也可為接觸分解裝置 22。或者是，分解裝置 20 可為將實施型態 1 的熱分解步驟 S13 及接觸分解步驟 S14 於相同的反應槽內實施之分解槽。此時，可在液相產生接觸分解。再者，可使用實施型態 1 中說明的熱源。

【0056】 在分解步驟 S23 中，可使水蒸氣或氮氣、CO₂ 氣體等惰性氣體共存，也可將此等氣體作為流動層的流動化氣體使用。

【0057】 在分解步驟 S23 中，分解裝置 20 的氣體出口 200 中之分解氣體 G3 的溫度 T4(°C)係分解氣體 G3 的露點溫度以上。為了將 T4 維持在分解氣體

G3 的露點溫度以上，可將例如分解裝置 20 及/或氣體出口配管(通路 L13)加熱或保溫。再者，分解步驟 S23 中，亦可將回流比設為 0.1 以下。藉由將回流比設為 0.1 以下，可提升分解氣體 G3 中的碳數 2 至 30 的烯烴相對於碳數 1 至 30 之石蠟的重量比。

【0058】 (精製步驟 S24)

精製步驟 S24 係將分解氣體 G3 分離精製的步驟。更具體而言，精製步驟 S24 係可將分解氣體 G3 分離成含有至少 1 種以上之碳數較少(例如 C1 至 5)的烴之氣體、及含有至少 1 種以上碳數較多(例如 C6)的烴之液體的步驟。再者，該氣體係含有 90 質量%以上之低級烯烴的富烯烴氣體。該低級烯烴可含有乙烯、丙烯、或丁烯中的至少 1 種以上。

【0059】 藉由獲得富含低級烯烴的富烯烴氣體，可不使用氫氣且高效率地製造烯烴。

【0060】 實施型態 2 係從含有聚烯烴的塑膠製造烯烴之方法，其係包含將前述塑膠熱分解而獲得分解氣體 G3 的分解步驟 S23，其中，實施分解步驟 S23 的分解裝置 20 之氣體出口 200 中的分解氣體 G3 之溫度 T4，係分解氣體 G3 的露點溫度以上。

【0061】 藉由該構成，在分解步驟 S23 中可抑制回流，可在分解塑膠而得的分解氣體 G3 中提升 R3。藉此，可不使用氫氣且高效率地製造烯烴。

【0062】 [實施型態 3]

實施型態 3 的烯烴之製造方法係例如與實施型態 2 同樣地，可依照圖 3 所示之流程圖實行。

【0063】 將分解步驟 S23 中的分解溫度設成 $T5(^{\circ}\text{C})$ 時，實施型態 3 的分解步驟 S23 中，分解裝置 20 的氣體出口中之分解氣體 G4 的溫度 $T6$ ，係在滿足 $T5-T6 \leq 200(^{\circ}\text{C})$ 的溫度範圍。

【0064】 藉由該構成，分解步驟 S23 中可抑制回流，可提升分解塑膠而得之分解氣體 G4 中的碳數 2 至 30 之烯烴相對於碳數 1 至 30 之石蠟的重量比率 $O/P(R4)$ 。因此，可不使用氫氣且高效率地製造烯烴。

【0065】 (實施型態統整)

(1) 本發明的態樣 1 之烯烴的製造方法係從含有聚烯烴的塑膠製造烯烴之方法，其包含：將前述塑膠熱分解，而獲得熱分解氣體的熱分解步驟，以及，在觸媒的存在下將前述熱分解氣體分解，而獲得接觸分解氣體的接觸分解步驟；其中，將前述熱分解氣體中的碳數 2 至 30 之烯烴相對於碳數 1 至 30 的石蠟之重量比設為 $R1$ ，前述接觸分解氣體中的碳數 2 至 30 之烯烴相對於碳數 1 至 30 的石蠟之重量比設為 $R2$ 時， $R2/R1 \geq 1$ 。

【0066】 (2) 本發明的態樣 2 之烯烴的製造方法，係在上述態樣 1 中，將前述熱分解步驟中設定的熱分解溫度設為 $T1(^{\circ}\text{C})$ ，將實施前述熱分解步驟的熱分解裝置之氣體出口中的前述熱分解氣體之溫度設為 $T2(^{\circ}\text{C})$ 時， $T1-T2 \leq 200(^{\circ}\text{C})$ 。

【0067】 (3) 本發明的態樣 3 之烯烴的製造方法，係在上述態樣 1 或 2 中，實施前述熱分解步驟的熱分解裝置之氣體出口中的前述熱分解氣體的溫度 $T2$ ，係前述熱分解氣體的露點溫度以上。

【0068】 (4) 本發明的態樣 4 之烯烴的製造方法，係在上述態樣 1 至 3 的任一者中，前述熱分解步驟與前述接觸分解步驟之間，前述熱分解氣體的溫度係維持在該熱分解氣體的露點溫度以上。

【0069】 (5)本發明的態樣 5 之烯烴的製造方法，係在上述態樣 1 至 4 的任一者中，前述熱分解步驟中的回流比係 0.1 以下。

【0070】 (6)本發明的態樣 6 之烯烴的製造方法，係在上述態樣 1 至 5 的任一者中，前述 R1 係 1.0 以上。

【0071】 (7)本發明的態樣 7 之烯烴的製造方法，係在上述態樣 1 至 6 的任一者中，包含將前述接觸分解氣體分離，獲得含有 90 質量%以上之低級烯烴的富烯烴氣體之精製步驟，前述低級烯烴包含乙烯、丙烯或丁烯中的至少 1 種以上。

【0072】 (8)本發明的態樣 8 之烯烴的製造方法係從含有聚烯烴的塑膠製造烯烴之方法，該方法係包含將前述塑膠熱分解並獲得分解氣體的分解步驟，其中，實施前述分解步驟的分解裝置之氣體出口中的前述分解氣體之溫度 T4，係前述分解氣體的露點溫度以上。

【0073】 (9)本發明的態樣 9 之烯烴的製造方法係從含有聚烯烴的塑膠製造烯烴之方法，該方法係包含將前述塑膠熱分解並獲得分解氣體的分解步驟，其中，將前述分解步驟中設定的分解溫度設為 T5(°C)，將實施前述分解步驟的分解裝置之氣體出口中的前述分解氣體之溫度設為 T6(°C)時， $T5-T6 \leq 200(^{\circ}\text{C})$ 。

【0074】 (10)本發明的態樣 10 之烯烴的製造方法，係在上述態樣 8 或 9 中，前述分解步驟中之回流比係 0.1 以下。

【0075】 (11)本發明的態樣 11 之烯烴的製造方法，係在上述態樣 8 至 10 的任一者中，包含將前述分解氣體分離並獲得含有 90 質量%以上之低級烯烴的富烯烴氣體之精製步驟，前述低級烯烴係包含乙烯、丙烯或丁烯中的任一種以上。

【0076】 本發明並非限定於上述各實施型態者，可在請求項所示的範圍中作各種的變更，將不同實施型態中各別揭示的技術方式適當地組合而得之實施型態也包含在本發明的技術範圍中。

【0077】 (實證試驗)

以下針對熱分解裝置(亦稱分解裝置)的氣體出口溫度與 O/P 比之間的關係之實驗結果進行說明。

【0078】 表 1 係統整實驗例 1 至 5 的實驗條件及實驗結果者。

[表 1] 譯者在送回的紙本上有翻譯

實驗例編號

熱分解溫度 T1(亦是 T5)

熱分解裝置的出口溫度 T2(亦是 T6)

T1-T2(亦是 T5-T6)

R1(亦是 R3、R4)

熱分解生成物中的碳數 2 至 5 之烯烴產率

接觸分解生成物中的碳數 2 至 5 之烯烴產率

實驗例編號	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5
熱分解溫度T1 (T5 亦是) [°C]	435	435	435	460	460
熱分解裝置的出口溫度T2 (T6 亦是) [°C]	300	240	198	310	185
T1-T2 (T5-T6 亦是) [°C]	135	195	237	150	275
R1 (R3、R4 亦是) [-]	1.2	1	0.7	1.3	1.2
熱分解生成物中的 碳數 2至5 的烯烴產率 [%]	4.9	2.1	2.0	4.0	3.8
R2 [-]	-	-	2.5	3.8	2.8
R2/R1 [-]	-	-	3.5	2.7	2.7
接觸分解生成物中的 碳數 2至5 的烯烴產率 [%]	-	-	42	54	45

各實驗例編號(No.)1 至 5 都使用相同的裝置實施。熱分解裝置係使用玻璃反應管。該反應管中充填有屬於聚烯烴系塑膠的聚乙烯(住友化學製造：Sumikasen(註冊商標)G201F)1.0g。將連反應管的下游與冷卻阱連接，並在冷卻阱的下游與 2L 的氣囊連接。該反應管內的樹脂溫度(=熱分解溫 T1(亦是分解溫度 T5))在實驗例 No.1 至 3 設為 435°C，實驗例 No.4 至 5 設為 460°C。一邊從反應管的上游使氮氣以 10ml/分鐘的速度流動，一邊實施聚乙烯的熱分解。此時，改變朝向冷卻阱的反應管出口部之隔熱材的量，將實驗例 No.1 至 5 的反應管之出口溫度 T2(亦是 T6)分別調整成 300°C、240°C、198°C、310°C及 185°C。

【0079】 聚乙烯加熱開始 1 小時後所得的液狀及蠟狀之熱分解生成物，係回收在冷卻阱中，氣狀的熱分解生成物係回收在氣囊中。將回收的液狀、蠟狀及氣狀的熱分解生成物分別藉由氣體層析法分析，測定烯烴及石蠟的含量。從此等

含量之測定結果計算出 R1(亦是 R3、R4)及碳數 2 至 5 的烯烴產率。將計算出的結果呈示於表 1 中。

【0080】 關於實驗例 No.1 至 3，熱分解溫度 435°C 中，熱分解生成物中 $T5-T6 \leq 200^{\circ}\text{C}$ 的 No.1、No.2，係相較於 $T5-T6 > 200^{\circ}\text{C}$ 的 No.3，碳數 2 至 5 之烯烴產率變高。再者，關於實驗例 No.4、No.5， $T1-T2 \leq 200^{\circ}\text{C}$ 的 No.4 係相較於 $T1-T2 > 200^{\circ}\text{C}$ 的 No.5，熱分解生成物中的碳數 2 至 5 之烯烴產率變高。

【0081】 接著，實驗例 No.3 至 5，係將藉由分解聚乙烯熱而得的液狀及蠟狀生成物投入至玻璃製反應管中，並實施接觸分解。在此，由於藉由熱分解聚乙烯而獲得的氣狀生成物之重量，相對於原料之聚乙烯重量未達 1 成，故僅將液體生成物及蠟狀生成物視為熱分解生成物而進行接觸分解。將玻璃製反應管以與熱分解溫度相同的溫度加熱並進行蒸發，與 MFI 型沸石觸媒($\text{Si}/\text{Al}=400$)進行接觸，藉此實施接觸分解。將 R2 及碳數 2 至 5 之烯烴產率與 R1(亦是 R3、R4)同樣地計算出。

【0082】 相較於僅以熱分解而得的碳數 2 至 5 之低級烯烴產率，藉由接觸分解而成為 $R2/R1$ (亦是 $R3、R4 \geq 1$) 的 No.3 至 5 之接觸分解生成物中的碳數 2 至 5 之低級烯烴產率係被證實成為高產率。

【0083】 $T1-T2 \leq 200^{\circ}\text{C}$ 的 No.4 之接觸分解生成物，係相較於 $T1-T2 > 200^{\circ}\text{C}$ 的 No.3、No.5 之接觸分解生成物，以更高產率獲得碳數 2 至 5 之低級烯烴。

【0084】 $R1 \geq 1.0$ 的 No.4、No.5 之接觸分解生成物係，係相較於 $R1 < 1.0$ 的 No.3 之接觸分解生成物，以更高產率獲得碳數 2 至 5 之低級烯烴。

【符號說明】

【0085】

100,100A:製造系統

10:前處理系統

20:分解裝置

21:熱分解裝置

20O,21O:氣體出口

22:接觸分解裝置

G1:熱分解氣體

G2:接觸分解氣體

G3、G4:分解氣體

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種烯烴的製造方法，係從含有聚烯烴的塑膠製造烯烴之方法，該製造方法包括下列步驟：

將前述塑膠熱分解而獲得熱分解氣體的熱分解步驟，以及

在觸媒的存在下將前述熱分解氣體分解，獲得接觸分解氣體的接觸分解步驟；

將前述熱分解氣體中的碳數 2 至 30 之烯烴相對於碳數 1 至 30 之石蠟的重量比率設為 $R1$ ，前述接觸分解氣體中的碳數 2 至 30 之烯烴相對於碳數 1 至 30 之石蠟的重量比率設為 $R2$ 時， $R2/R1 \geq 1$ 。

【請求項2】 如請求項 1 所述之烯烴的製造方法，其中，將前述熱分解步驟中被設定的分解溫度設為 $T1(^{\circ}C)$ ，實施前述熱分解步驟的熱分解裝置之氣體出口中之前述熱分解氣體的溫度設為 $T2(^{\circ}C)$ 時， $T1-T2 \leq 200(^{\circ}C)$ 。

【請求項3】 如請求項 1 所述之烯烴的製造方法，其中，實施前述接觸分解步驟的熱分解裝置之氣體出口中之前述熱分解氣體的溫度 $T2$ ，係前述熱分解氣體的露點溫度以上。

【請求項4】 如請求項 1 所述之烯烴的製造方法，其中，前述熱分解步驟及前述接觸分解步驟之間，前述熱分解氣體的溫度係維持在該熱分解氣體的露點溫度以上。

【請求項5】 如請求項 1 所述之烯烴的製造方法，其中，前述熱分解步驟中的回流比係 0.1 以下。

【請求項6】 如請求項 1 所述之烯烴的製造方法，其中，前述 $R1$ 係 1.0 以上。

【請求項7】 如請求項 1 所述之烯烴的製造方法，係包括將前述接觸分解氣體分離，獲得含有 90 質量%以上之低級烯烴的富烯烴之精製步驟，其中，

前述低級烯烴係包含乙烯、丙烯或丁烯中的至少 1 種以上。

【請求項8】 一種烯烴的製造方法，係從含有聚烯烴的塑膠製造烯烴之方法，

該製造方法係包括將前述塑膠熱分解，而獲得分解氣體的分解步驟，

實施實施前述分解步驟的分解裝置之氣體出口中的前述分解氣體之溫度 T_4 ，係前述分解氣體的露點溫度以上。

【請求項9】 如請求項 8 所述之烯烴的製造方法，其中，前述分解步驟中的回流比係 0.1 以下。

【請求項10】 一種烯烴的製造方法，係從含有聚烯烴的塑膠製造烯烴之方法，

該製造方法係包括將前述塑膠熱分解，而獲得分解氣體的分解步驟，

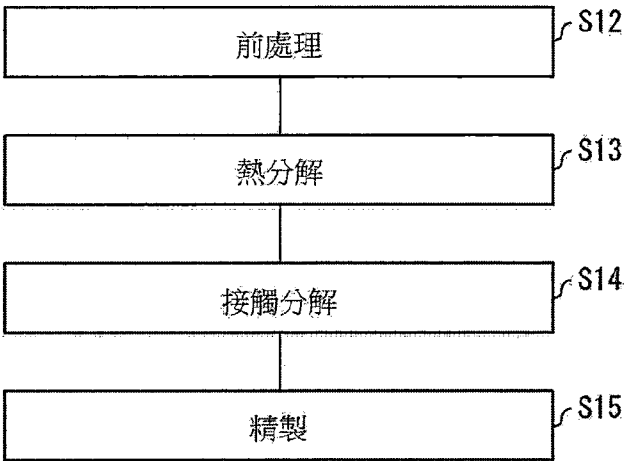
將前述分解步驟中被設定的分解溫度設為 $T_5(^{\circ}\text{C})$ ，實施實施前述分解步驟的分解裝置之氣體出口中的前述分解氣體之溫度設為 $T_6(^{\circ}\text{C})$ 時， $T_5 - T_6 \leq 200(^{\circ}\text{C})$ 。

【請求項11】 如請求項 10 所述之烯烴的製造方法，其中，前述分解步驟中的回流比係 0.1 以下。

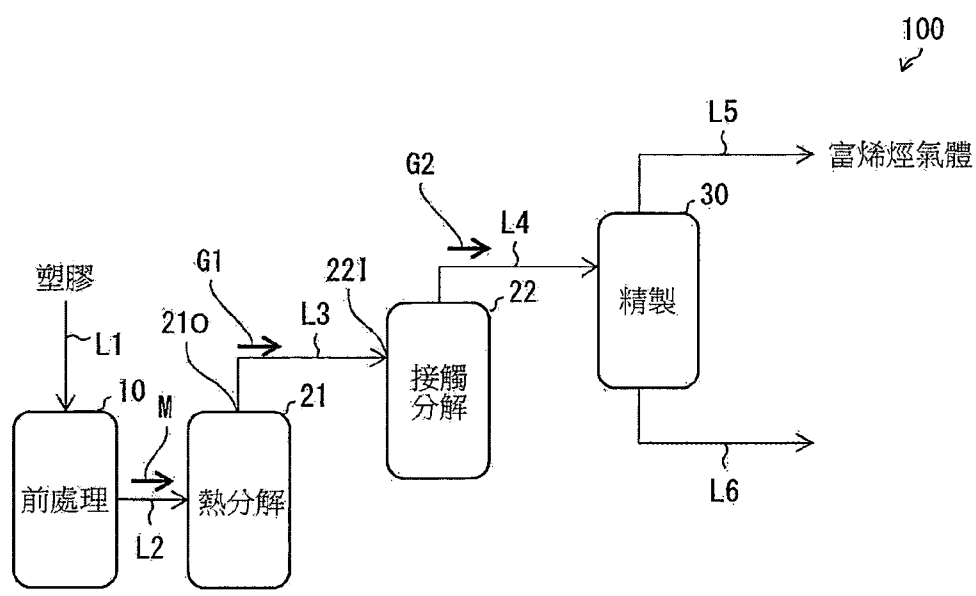
【請求項12】 如請求項 8 至 11 中任一項所述之烯烴的製造方法，係包括將前述分解氣體分離，而獲得含有 90 質量%以上之低級烯烴的富烯烴氣體之精製步驟，其中，

前述低級烯烴係包含乙烯、丙烯或丁烯中的至少 1 種以上。

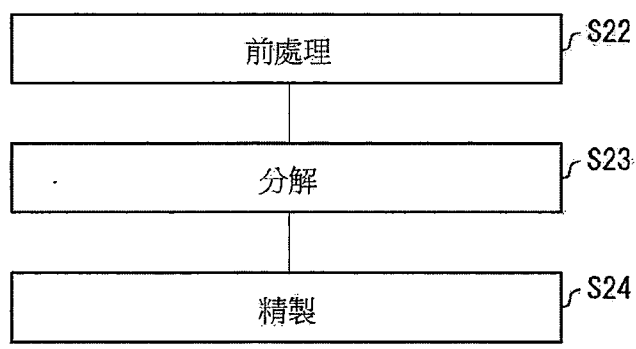
【發明圖式】



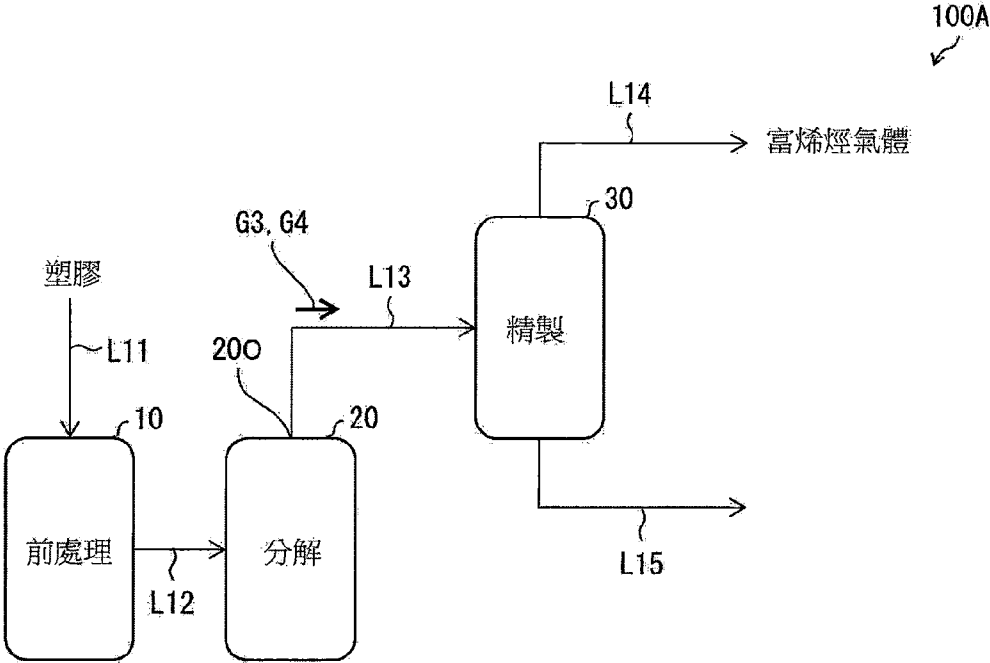
【圖1】



【圖2】



【圖3】



【圖4】