(19)日本国特許庁(JP)

# (12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7644778号
(P7644778)

(45)発行日　令和7年3月12日(2025.3.12)

(24)登録日　令和7年3月4日(2025.3.4)

| (51)国際特許分類 | | FI | |
|---|---|---|---|
| *Ｃ１０Ｇ* | *55/06 (2006.01)* | Ｃ１０Ｇ | 55/06 |
| *Ｃ１０Ｇ* | *1/10 (2006.01)* | Ｃ１０Ｇ | 1/10 |
| *Ｃ１０Ｇ* | *11/18 (2006.01)* | Ｃ１０Ｇ | 11/18 |
| *Ｃ１０Ｇ* | *25/00 (2006.01)* | Ｃ１０Ｇ | 25/00 |
| *Ｃ１０Ｇ* | *31/09 (2006.01)* | Ｃ１０Ｇ | 31/09 |

請求項の数　13　（全32頁）

(21)出願番号　特願2022-564222(P2022-564222)
(86)(22)出願日　令和3年4月22日(2021.4.22)
(65)公表番号　特表2023-522977(P2023-522977A)
(43)公表日　令和5年6月1日(2023.6.1)
(86)国際出願番号　PCT/US2021/028635
(87)国際公開番号　WO2021/216867
(87)国際公開日　令和3年10月28日(2021.10.28)
審査請求日　令和5年12月12日(2023.12.12)
(31)優先権主張番号　63/014,004
(32)優先日　令和2年4月22日(2020.4.22)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)

(73)特許権者　503148834
シェブロン ユー．エス．エー． インコーポレイテッド
アメリカ合衆国、カリフォルニア州 ９４５８３、サン・ラモン、ボリンジャー・キャニオン・ロード ６００１
(74)代理人　110000855
弁理士法人浅村特許事務所
(72)発明者　ティムケン、ヘ － ギョン
アメリカ合衆国、カリフォルニア、サン ラモン、ピー．オー．ボックス ６００６、シェブロン コーポレイション 気付
審査官　上坊寺 宏枝

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　熱分解油のろ過及び金属酸化物処理を伴う石油精製を介したポリエチレンへの廃プラスチックのサーキュラーエコノミー

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

廃プラスチックを、ポリエチレン重合のためのリサイクルに変換するための連続プロセスであって、

（ａ）　ポリエチレン及び／又はポリプロピレンを含む廃プラスチックを選択する工程、

（ｂ）　（ａ）からの前記廃プラスチックを、熱分解反応器に通して、ポリオレフィン廃棄物の少なくとも一部を熱的に分解し、熱分解された流出物を生成する工程、

（ｃ）　前記熱分解された流出物を、オフガス、熱分解油（ナフサ、ディーゼル及び重質留分を含む）、並びにチャーに分離する工程、

（ｄ）　（ｃ）からの前記熱分解油を、ろ過／金属酸化物処理に通す工程、

（ｅ）　処理された前記熱分解油を回収し、それを精製ＦＣＣユニットに通す工程、

（ｆ）　前記精製ＦＣＣユニットから、$Ｃ_3$オレフィン／パラフィン混合物留分を回収する工程、

（ｇ）　前記$Ｃ_3$オレフィン／パラフィン混合物留分を、エチレン製造用にスチームクラッカーに通す工程、

を含む、上記プロセス。

【請求項２】

ガソリン及び重質留分を、精製ＦＣＣユニットから回収し、任意に、前記精製ＦＣＣユニットによって生成されるガソリンの量が、リサイクルされた熱分解油で増加する、請求項１に記載のプロセス。

【請求項３】
（ｇ）で製造したエチレンを、その後、重合し、ポリエチレン生成物が、重合されたエチレンから調製される、請求項１に記載のプロセス。
【請求項４】
前記金属酸化物処理が、ＣａＯ、ＺｎＯ、ＭｇＯ、ＮｉＯ、$MoO_3$、アルミナ、シリカ、シリカ－アルミナ、若しくは粘土又はそれらの混合物から選択される金属酸化物を用いて行われる、請求項１に記載のプロセス。
【請求項５】
前記ろ過／金属酸化物処理が、精製ＦＣＣユニットを含む精製所で行われる、請求項１に記載のプロセス。
【請求項６】
（ｄ）のろ過／金属酸化物処理において、固体微粒子及び塩化物の低減が達成され、精製ＦＣＣユニットによって、Ｓ、ジエン、オレフィン、及びＮの低減が達成される、請求項１に記載のプロセス。
【請求項７】
熱分解油のディーゼル及び重質留分のみ、又は熱分解油の重質留分のみが、ろ過及び金属酸化物処理に通される、請求項１に記載のプロセス。
【請求項８】
（ｅ）で回収された処理された熱分解油が、最初に精製ＦＣＣ供給前処理ユニットに通されて、そこから流出物が回収され、その回収された流出物が、精製ＦＣＣユニットに通され、（ｄ）のろ過／金属酸化物処理において、固体微粒子及び塩化物の低減が達成され、精製ＦＣＣ供給前処理ユニットにおいて、Ｓ、ジエン、オレフィン及びＮの低減が達成される、請求項１に記載のプロセス。
【請求項９】
前記ろ過において、平均直径５ミクロン以下の細孔を有するフィルターを用いる、請求項１に記載のプロセス。
【請求項１０】
前記金属酸化物処理が、２００°Ｆ（９３℃）を超える温度で行われる、請求項１に記載のプロセス。
【請求項１１】
ろ過処理後、ヘプタン不溶分の含有量が０．１重量％未満に減少する、又は
金属酸化物処理後、塩化物含有量が５ｐｐｍ未満に減少する、又は
金属酸化物処理後、総金属不純物含有量が１０ｐｐｍ未満である、又は
ろ過が熱分解設備で行われ、金属酸化物処理が精製ＦＣＣユニットを含む精製所で行われる、請求項１に記載のプロセス。
【請求項１２】
（ａ）で選択された廃プラスチックが、プラスチック分類グループ２、４、及び／又は５からのものである、請求項１に記載のプロセス。
【請求項１３】
精製所で持続可能な燃料製品を製造し、該製品を混合してガソリン、ジェット及び／又はディーゼル製品を製造することをさらに含み、任意に、ジェット燃料製品が製造される、請求項１に記載のプロセス。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
（背景）
世界はプラスチック生産の非常に急速な成長を目の当たりしてきた。Ｐｌａｓｔｉｃｓ Ｅｕｒｏｐｅ Ｍａｒｋｅｔ Ｒｅｓｅａｒｃｈ Ｇｒｏｕｐによると、世界のプラスチック生産量は、２０１６年に３億３５００万トン、２０１７年に３億４８００万トン、２０１８年に３億５９００万トンであった。マッキンゼー・アンド・カンパニーによると、世

界のプラスチック廃棄物量は、２０１６年に年間約２億６０００万トンと推定され、現在の軌道が続く場合、２０３０年までに年間４億６０００万トンになると予測されている。

【背景技術】

【０００２】

使い捨てプラスチック廃棄物は、ますます重要な環境問題になっている。現時点では、ポリエチレンやポリプロピレンの廃プラスチックを付加価値のある化学製品や燃料製品にリサイクルするための選択肢はほとんどないようである。現在、少量のポリエチレンとポリプロピレンのみが、ケミカルリサイクルを介してリサイクルされ、このリサイクルされて清浄化されたポリマーペレットは、熱分解ユニットで熱分解され、燃料（ナフサ、ディーゼル）、スチームクラッカー供給原料、又はスラックワックスが生成される。

【０００３】

廃プラスチックを炭化水素潤滑剤に変換するプロセスが知られている。例えば、米国特許第３，８４５，１５７号は、廃ポリオレフィン又は未使用のポリオレフィンを分解して、エチレン／オレフィンコポリマーなどのガス状生成物を形成し、これらをさらに処理して合成炭化水素潤滑剤を製造することを開示している。米国特許第４，６４２，４０１号は、粉砕されたポリオレフィン廃棄物を１５０～５００℃の温度及び２０～３００バール（２～３０ＭＰａ）の圧力で加熱して、液体炭化水素を製造することを開示している。米国特許第５，８４９，９６４号は、廃プラスチック材料を揮発性相と液相に解重合するプロセスを開示している。揮発性相は、気相と凝縮物に分離される。液相、凝縮物及び気相は、標準的な精製技術を用いて液体燃料成分に精製される。米国特許第６，１４３，９４０号は、廃プラスチックを重質ワックス組成物に変換するための手順を開示している。米国特許第６，１５０，５７７号は、廃プラスチックを潤滑油に変換するプロセスを開示している。欧州特許出願公開第０６２０２６４号は、廃ポリオレフィン又は未使用のポリオレフィンから潤滑油を製造するプロセスであって、廃棄物を流動床内で熱的に分解することにより、ワックス状生成物を形成し、任意選択で水素化処理を使用し、次いで触媒的に異性化及び分留して潤滑油を回収するプロセスを開示している。

【０００４】

廃プラスチックを潤滑油に変換するためのプロセスに関する他の文書には、米国特許第６，２８８，２９６号、第６，７７４，２７２号、第６，８２２，１２６号、第７，８３４，２２６号、第８，０８８，９６１号、第８，４０４，９１２号及び第８，６９６，９９４号、並びに米国特許出願公開第２０１９／０１６１６８３号、第２０１６／０３６２６０９号、及び第２０１６／０２６４８８５号が含まれる。前述の特許文書は、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる。

【０００５】

熱分解を介したケミカルリサイクルの現在の方法では、プラスチック業界に大きな影響を与えることはできない。現在の熱分解操作では、品質に乏しい燃料成分（ナフサ及びディーゼル範囲の製品）が生成されるが、その量は十分少ないので、これらの生成物を燃料供給にブレンドすることができる。しかし、環境問題に対処するため、非常に大量の廃ポリエチレンと廃ポリプロピレンをリサイクルするためには、このような単純なブレンドを続けることはできない。熱分解ユニットから生成されたままの生成物は、品質があまりに乏しすぎるので、輸送用燃料に大量にブレンド（例えば、５～２０ｖｏｌ％ブレンド）することはできない。

【０００６】

使い捨てプラスチックを工業的に大量にリサイクルして環境への影響を減らすためには、より堅牢なプロセスが必要である。この改善されたプロセスでは、廃ポリエチレン及び廃ポリプロピレンプラスチックの「サーキュラーエコノミー（循環経済）」が確立されるべきであり、使用済みの廃プラスチックが、ポリマーや高価値の副生成物の出発原料として効果的にリサイクルされる必要がある。

【発明の概要】

【０００７】

提供されるのは、廃プラスチックをポリエチレン重合のためのリサイクルに変換するための連続プロセスである。このプロセスは、ポリエチレン及び／又はポリプロピレンを含む廃プラスチックを選択することを含む。次いで、これらの廃プラスチックを熱分解反応器（ｐｙｒｏｌｙｓｉｓ　ｒｅａｃｔｏｒ）に通して、ポリオレフィン廃棄物の少なくとも一部を熱的に分解し（ｔｈｅｒｍａｌｌｙ　ｃｒａｃｋ）、熱分解された流出物（ｐｙｒｏｌｙｚｅｄ　ｅｆｆｌｕｅｎｔ）を生成する。熱分解された流出物は、オフガス、熱分解油（ナフサ、ディーゼル及び重質留分を含む）、並びにチャーに分離される。熱分解油に加えて、熱分解ワックスも生成することができる。

【０００８】

このプロセスを石油精製（ｏｉｌ　ｒｅｆｉｎｅｒｙ）に組み込むことは、本プロセスの重要な側面であり、ポリエチレン又はポリプロピレンなどの使い捨て廃プラスチックで、サーキュラーエコノミーを実現することができる。このように、熱分解油（例えば、熱分解ユニットからの液体留分全体）は、精製ＦＣＣユニットに通され、そこから液化石油（ｌｉｑｕｉｄ　ｐｅｔｒｏｌｅｕｍ）オレフィン流を回収することができる。これらの液化石油オレフィン流は、エチレン製造用のスチームクラッカーに直接通すことができる。このエチレンは、次いで、ポリエチレン製造用に重合ユニットに通される。

【０００９】

本プロセスの別の重要な側面は、流れが精製ユニットと統合される前に、液体熱分解生成物をアップグレードすることである。熱分解油及びワックス廃プラスチックには、複数の汚染物質が含まれており、ＦＣＣユニットなどの精製ユニットに大量に供給することができない。なぜなら、これらの汚染物質は、精製触媒を失活させたり、ユニットの詰まりを引き起こしたり、又は一般に炭素鋼でできている処理ユニットで腐食を引き起こしたりするためである。微細ろ過（ｆｉｎｅ　ｆｉｌｔｒａｔｉｏｎ）とそれに続く金属酸化物処理の使用は、熱分解生成物をアップグレードして精製ユニットで安全に処理するための効果的な処理プロセスであることがわかっている。微細ろ過と金属酸化物処理の使用により、精製所と統合することで、大量に効率的なリサイクルが可能になる。

【００１０】

別の実施形態では、ポリエチレンを含む廃プラスチックを、ポリエチレン重合のためのリサイクルに変換するための連続プロセスが提供される。このプロセスは、ポリエチレン及び／又はポリプロピレンを含む廃プラスチックを選択し、次いで、廃プラスチックを熱分解反応器に通して、ポリオレフィン廃棄物の少なくとも一部を熱的に分解し、熱分解された流出物を生成することを含む。熱分解された流出物は、オフガス、熱分解油（ナフサ、ディーゼル及び重質留分を含む）、並びにチャーに分離される。熱分解油（熱分解ユニットからの液体留分全体）は、微細ろ過され、次いで金属酸化物処理される。結果として得られる処理された熱分解生成物は、精製ＦＣＣユニットに安全に通される。ＦＣＣユニットは、処理された熱分解油生成物を、ＦＣＣ炭化水素生成物に変換する。ＦＣＣ生成物は、ＦＣＣユニット分離セクションに送られ、オフガス、$C_3$、$C_4$、ＦＣＣガソリン及び重質留分が生成される。分離セクションから、プロパン及びプロピレンを含む清浄な$C_3$液化石油ガス（ＬＰＧ）留分が収集される。この$C_3$流は、スチームクラッカーに適した供給原料である。$C_3$流は、スチームクラッカー蒸留セクションに供給され、プロパンとプロピレンに分離される。次いで、プロパンが、スチームクラッカーに供給され、純粋なエチレンに変換される。このエチレンは次いで重合され、ポリエチレン生成物になる。

【００１１】

回収されたＦＣＣガソリンは、ガソリンブレンドプールに送られる。ＦＣＣユニット蒸留からの炭化水素の重質部分は、清浄なガソリン及びディーゼルにアップグレードするために、適切な精製ユニットに送られる。回収された$C_4$ＬＰＧ留分は、ブタン及びブテンを含み、清浄なガソリン及びディーゼルを製造するために様々なアップグレードプロセスに送ることもできる。

【００１２】

一実施形態では、処理された熱分解油は、ＦＣＣユニットの前に、精製ＦＣＣ供給原料

前処理ユニットに通される。このユニットは、ＦＣＣユニットの触媒性能を損なう硫黄、窒素、リン、シリカ、ジエン、及び金属の除去に効果的である。また、このユニットは芳香族化合物を水素化し、ＦＣＣユニットの液体収率を向上させる。

【００１３】

とりわけ他の要因の中でも、精製操作（ｒｅｆｉｎｅｒｙ　ｏｐｅｒａｔｉｏｎ）を追加することにより、廃熱分解油（ｗａｓｔｅ　ｐｙｒｏｌｙｓｉｓ　ｏｉｌ）及び廃熱分解ワックスを、ガソリン、ディーゼル、及び基油などの高価値製品にアップグレードできることがわかっている。また、精製操作を追加することにより、廃熱分解油から、清浄なナフサ（$C_5-C_8$）又は$C_4$若しくは$C_3$を効率的かつ効果的に生成し、究極のポリエチレンポリマーの生産ができることがわかっている。リサイクルされたプラスチックから、未使用のポリマーと同等の製品品質を備えたポリエチレン製品に至るプロセス全体において、プラスの経済性が実現される。さらに、精製所の操作に統合する前に熱分解油をアップグレードすることにより、最も効果的なプロセスが達成されることが発見された。微細ろ過と金属酸化物処理を組み合わせて使用することが最も効果的であることがわかっている。このような熱分解油のろ過／金属酸化物処理により、より大量の廃プラスチックを安全にリサイクルすることができる。

【図面の簡単な説明】

【００１４】

【図１】図１は、廃プラスチックを熱分解して燃料又はワックスを生成する現在のプラクティスを示している（基本ケース）。

【００１５】

【図２】図２は、熱分解設備における熱分解油のろ過／金属酸化物処理のための本プロセスを示している。

【００１６】

【図３】図３は、熱分解油のろ過／金属酸化物処理を含む本プロセスに従って、廃プラスチックからリサイクルポリエチレンへのサーキュラーエコノミー（循環経済）を確立するための本プロセスを示している。

【００１７】

【図４】図４は、精製所で行われる熱分解油のろ過／金属酸化物処理を含む本プロセスに従って、廃プラスチックからリサイクルポリエチレンへのサーキュラーエコノミー（循環経済）を確立するための本プロセスを示している。

【００１８】

【図５】図５は、廃プラスチックのリサイクルに関するプラスチックのタイプ分類を示している。

【発明を実施するための形態】

【００１９】

本プロセスでは、廃ポリエチレン及び／又は廃ポリプロピレンを、未使用ポリエチレン（ｖｉｒｇｉｎ　ｐｏｌｙｅｔｈｙｌｅｎｅ）にリサイクルし、別個の工業プロセスを組み合わせることによって、サーキュラーエコノミー（循環経済）を確立する方法が提供される。ポリエチレンとポリプロピレンポリマーの大部分は、使い捨てプラスチックに使用され、使用後に廃棄される。この使い捨てプラスチック廃棄物は、ますます重要な環境問題になってきている。現時点では、ポリエチレンやポリプロピレンの廃プラスチックを付加価値のある化学物質や燃料製品にリサイクルするための選択肢はほとんどないようである。現在、少量のポリエチレン／ポリプロピレンのみがケミカルリサイクルを介してリサイクルされ、このリサイクルされて清浄化されたポリマーペレットは、熱分解ユニットで熱分解され、燃料（ナフサ、ディーゼル）、スチームクラッカー供給原料、又はスラックワックスが生成される。

【００２０】

エチレンは、最も生産されている石油化学の基礎的要素（ｂｕｉｌｄｉｎｇ　ｂｌｏｃｋ）である。エチレンは、スチームクラッキングを介して年間数億トン生産される。スチ

ームクラッカーは、ガス状原料（エタン、プロパン及び／又はブタン）又は液体原料（ナフサ又はガスオイル）のいずれかを使用する。スチームクラッキングは、最高８５０℃の非常に高い温度で行われる非触媒的分解プロセスである。

【００２１】

ポリエチレンは、様々な消費者向け製品や工業製品に広く使用されている。ポリエチレンは、最も一般的なプラスチックであり、年間１億トン以上のポリエチレン樹脂が生産されている。その主な用途は、包装（ポリ袋、プラスチックフィルム、ジオメンブレン、ボトルなどの容器）である。ポリエチレンは、以下の３つの主要な形態で生産され、これらは同じ化学式（$C_2H_4$）$_n$であるが、分子構造が異なっている：高密度ポリエチレン（ＨＤＰＥ、約０．９４０～０．９６５ｇ／ｍ$^{-3}$）、直鎖状低密度ポリエチレン（ＬＬＤＰＥ、約０．９１５～０．９４０ｇ／ｃｍ$^{-3}$）、低密度ポリエチレン（ＬＤＰＥ、＜０．９３０ｇ／ｃｍ$^{-3}$）。ＨＤＰＥは、分岐度が低くて側鎖が短いのに対して、ＬＤＰＥは、分岐度が非常に高くて側鎖が長い。ＬＬＤＰＥは、実質的に直鎖状のポリマーで、かなりの数の短い分岐を有し、通常、エチレンと短鎖アルファオレフィンとの共重合によって作られる。

【００２２】

低密度ポリエチレン（ＬＤＰＥ）は、１５０～３００℃、及び１，０００～３，０００気圧（１０１～３０４ＭＰａ）の非常に高い圧力で、ラジカル重合によって生成される。このプロセスでは、少量の酸素及び／又は有機過酸化物開始剤を用いて、平均ポリマー分子あたり約４，０００～４０，０００の炭素原子を有し、多くの分岐を有するポリマーを生成する。高密度ポリエチレン（ＨＤＰＥ）は、比較的低い圧力（１０～８０気圧、１～８ＭＰａ）、及び８０～１５０℃の温度で、触媒の存在下で生成される。チーグラー・ナッタ有機金属触媒（アルミニウムアルキルを有する塩化チタン（ＩＩＩ））とフィリップス型触媒（シリカに担持した酸化クロム（ＩＶ））が典型的には使用され、ループ反応器を用いたスラリープロセス、又は流動床反応器を用いた気相プロセスを介して、この製造が行われる。水素がエチレンに混合されて、ポリマーの鎖長を制御する。直鎖状低密度ポリエチレン（ＬＬＤＰＥ）の製造条件は、エチレンと短鎖アルファオレフィン（１－ブテン又は１－ヘキセン）との共重合を除いて、ＨＤＰＥの製造条件と同様である。

【００２３】

今日、上述した非効率性のため、使用済みポリエチレン製品及びポリプロピレン製品のごく一部のみがリサイクルの取り組みのために収集されている。本プロセスにより、精製所と統合されたプロセスを使用することで、より大量の使い捨てプラスチック廃棄物を安全にリサイクルすることができる。本プロセスによって、サーキュラーエコノミー（循環経済）が効果的に確立される。

【００２４】

図１は、今日の業界で一般的に行われている廃プラスチック燃料又はワックスの熱分解の図を示している。上述したように、一般的に、ポリエチレンとポリプロピレンの廃棄物は、一緒に選別される（１）。洗浄されたポリエチレン／ポリプロピレン廃棄物２は、熱分解ユニット３において、オフガス４及び熱分解油（液体生成物）に変換される。熱分解ユニットからのオフガス４は、熱分解ユニットを操作するための燃料として使用される。熱分解ユニット内の蒸留ユニットは、熱分解油を分離してナフサ及びディーゼル５製品を製造し、これらを燃料市場に販売する。重質熱分解油留分６は、燃料収量を最大化するために熱分解ユニット３に再循環される。チャー７は、熱分解ユニット３から除去される。重質留分６は、長鎖の直鎖状炭化水素に富み、非常にワックス状である（すなわち、周囲温度まで冷却するとパラフィン系ワックスを形成する）。ワックスは、重質留分６から分離して、ワックス市場に販売することができる。

【００２５】

精製ユニットに導入する前に熱分解油をアップグレードにより、プロセス全体の有効性及び安全性が向上することが発見された。より具体的には、精油ユニットへの共供給（ｃｏ－ｆｅｅｄｉｎｇ）のために熱分解生成物から除去する必要がある重要な物質には、残

留チャー、金属及び塩化物などの成分が含まれる。これらの不純物を含む熱分解生成物は、精製ユニットに大量に供給することはできない。なぜなら、チャーや無機固形物がユニットの詰まりを引き起こし、金属が精製触媒を永久に失活させ、塩化物が処理装置の腐食を引き起こすからである。塩化物不純物の低減は、精製ユニットに供給する前に特に重要である。なぜなら、塩化物は、ほとんどの精製ユニットを構成しているむき出しの炭素鋼に深刻な腐食を引き起こす可能性があるためである。塩化物による腐食は、ほとんどの精製ユニットが稼働している５００°Ｆ（２６０℃）を超える高温で特に加速される。

【００２６】

本プロセスの熱分解生成物処理は、熱分解油及びワックスの製造中に、熱分解ユニットと組み合わせて効率的に行うことができる。あるいは、熱分解油及びワックスを精製ユニットに供給する前に、精製所で処理を行うこともできる。微細ろ過及び金属酸化物処理の本プロセスは、Ｓ不純物及びＮ不純物も、オレフィン及びジエン含有量も減少させない。サーキュラーエコノミーを確立するための現在のプロセスでは、これらの化合物の変換は、流動接触分解（ＦＣＣ）ユニット、ＦＣＣ供給原料前処理装置、精製所・粗製ユニット、コーカー、留出物水素化処理装置又は水素化分解装置などの精製ユニットによって効果的に達成される。

【００２７】

本プロセスは、廃ポリマーの熱分解生成物流を石油精製操作（ｏｉｌ　ｒｅｆｉｎｅｒｙ　ｏｐｅｒａｔｉｏｎ）に統合することにより、熱分解されたポリエチレン及び／又はポリプロピレンの廃プラスチックを大量に変換する。得られたプロセスは、ポリマーの原料（ナフサ又は$C_3$－$C_4$若しくは$C_3$、エチレンクラッカー用のみ）、並びに高品質のガソリン、ジェット及びディーゼル燃料、及び／又は高品質の基油を生成する。

【００２８】

一般に、本プロセスは、ポリエチレンプラントのためのサーキュラーエコノミー（循環経済）を提供する。ポリエチレンは、純粋なエチレンの重合を介して製造される。清浄なエチレンは、スチームクラッカーを使用して製造することができる。ナフサ又は$C_3$若しくは$C_4$のいずれかの流れを、スチームクラッカーに供給することができる。次いで、エチレンを重合して、ポリエチレンを生成する。

【００２９】

廃熱分解油を高価値製品（ガソリン及びディーゼル、基油）にアップグレードするための、並びに、究極のポリエチレンポリマーの生産のためのスチームクラッカー用の清浄なＬＰＧ及びナフサを生産するための、精製操作を追加することによって、リサイクルされたプラスチックから、未使用のポリマーと同等の品質を備えたポリエチレン製品に至るプロセス全体において、プラスの経済性を生み出すことができる。

【００３０】

熱分解ユニットは、カルシウム、マグネシウム、塩化物、窒素、硫黄、リン、シリコン、ジエン、及び重質成分などの汚染物質を含む低品質の製品を製造し、これらの製品は、輸送用燃料のブレンドのために大量に使用することができない。これらの製品を精製ユニットに通すことにより、汚染物質を前処理ユニットで捕捉し、それらの悪影響を軽減できることが発見された。燃料成分は、化学変換プロセスを備えた適切な精製ユニットでさらにアップグレードすることができ、統合プロセスによって製造される最終的な輸送用燃料は、より高品質で、燃料の品質要件を満たすことができる。本プロセスでは、ワックスを、貴重なガソリン、ディーゼル及び基油にアップグレードする。統合プロセスは、エチレン生成及びポリエチレン製造用のスチームクラッカー原料として、はるかに清浄なナフサ流を生成する。これらの仕様通りの大量生産により、実現可能なリサイクルプラスチックの「サーキュラーエコノミー」が可能になる。

【００３１】

しかしながら、流れが精製ユニットと統合される前に、熱分解生成物のアップグレードが依然として必要であることが発見されており、これは本プロセスの重要な側面である。熱分解油及びワックス廃棄プラスチックには、精製触媒を失活させたり、又はユニットの

詰まりを引き起こしたり、又は一般にむき出しの炭素鋼でできている処理ユニットで深刻な腐食を引き起こしたりするため、精製ユニットに大量に供給することができない複数の汚染物質が含まれている。

【００３２】

図２は、微細ろ過及び金属酸化物処理の一連のプロセスを示す。図２では、洗浄されたポリエチレン／ポリプロピレン廃棄物２２を、熱分解反応器２３に通して、ポリオレフィン廃棄物の少なくとも一部を熱的に分解し、熱分解された流出物を生成する。チャー２６は、一般に、熱分解反応器２３から除去される。流出物を、部分冷却のための熱交換器６０に通し、次いで気液分離ユニット６１に通す。オフガス２４は、熱分解ユニットを操作するための燃料として使用することができる。熱分解された流出物からの液体生成物は、次いで、微細ろ過ユニット２７－１に通される。任意選択で、製造された熱分解ワックスを微細ろ過（及び金属酸化物処理）に送ることもできる。

【００３３】

微細ろ過ユニットは、熱分解油中の固形物、特に熱分解プロセスによって生じたチャーや汚染から生じる無機固形物を除去する。金属は、多くの場合、金属塩化物、金属又は金属酸化物の形態で無機固形物として存在する。このように、微細ろ過プロセスは、チャー、金属、金属酸化物、金属塩化物に由来する汚染物質を減少させる。非常に微細なフィルター媒体を使用する必要があり、優先的には５ミクロン未満、より優先的には２．５ミクロン未満、最も優先的には１ミクロン未満の公称ろ過精度のフィルターを使用する必要がある。異なるサイズのフィルターエレメントを備えた複数のフィルターユニットを直列に使用してもよい。これらのフィルターメディア（ろ材）は、工業用途でよく知られている。フィルターメディアは、熱分解油の温度と、特に汚染物質の化学的性質に耐えられるものでなければならない。残留固体含有量は、例えば、ヘプタン不溶性試験、ＡＳＴＭ Ｄ－３２７９法によって測定することができる。ヘプタン不溶分の含有量は、０．５重量％未満、好ましくは０．１％未満に低減する必要がある。

【００３４】

ろ過後、ろ過された液体流出物は、金属酸化物処理２７－２に通される。金属酸化物処理は、ろ過された熱分解油から有機塩化物及び金属を除去する。塩化物と不純物の除去は、金属酸化物処理温度が２００°Ｆ（９３℃）を超えて、優先的には３００°Ｆ（１４９℃）を超えて、最も優先的には４００°Ｆ（２０４℃）を超えて行われると、より効果的である。好ましい圧力範囲は、大気圧から１０００ｐｓｉｇまでであり、優先的には０ｐｓｉｇから６００ｐｓｉｇまでである。金属酸化物のファウリング（ｆｏｕｌｉｎｇ）を低減し、性能を向上させるために、任意選択で$H_2$ガスを処理プロセスに追加することができる。$H_2$ガス流量の好ましい量は、熱分解油の０～２０００ｓｃｆ／ｂｂｌの範囲である。表面積の大きい金属酸化物は、追加の汚染物質を捕捉することもできる。ＣａＯ、ＺｎＯ、ＭｇＯ、アルミナ、シリカ、粘土、シリカ－アルミナなどの金属酸化物は、塩化物除去に有効である。Ｍｇ、Ｃａ、Ａｌ、Ｚｎ、又はこれらの組合せでできている混合金属酸化物は、有機塩化物の除去に特に効果的である。塩化物含有量を１０ｐｐｍ未満、好ましくは５ｐｐｍ未満、最も好ましくは１ｐｐｍ未満に減少させることが望ましい。Ｎｉ、Ｍｏ、リン酸塩、アルミナ、シリカ、シリカ－アルミナ、又はこれらの組合せでできた金属酸化物は、残留金属の除去に特に効果的であるが、塩化物、窒素、リン、シリコンなどの他の汚染物質も除去することができる。総残留金属含有量を１０ｐｐｍ未満、好ましくは５ｐｐｍ未満に減少させることが望ましい。不純物を効果的に除去するために、異なる金属酸化物の組合せを使用することができる。

【００３５】

次いで、処理された流出物を熱交換器６２で冷却し、処理された液体生成物全体（ナフサ、留出物及び重質留分）２５を精製ユニット６３に送ることができる。

【００３６】

図３及び図４は、本統合プロセス、ろ過及び金属酸化物処理、並びに効果的なポリエチレン生産のための精製操作とリサイクルとの統合を示している。図２、図３、及び図４に

おける同じ番号は、同じタイプのユニット及び生成物流を指す。図３及び図４では、混合廃プラスチックは、一緒に選別される（２１）。洗浄された廃プラスチック２２は、熱分解ユニット２３において、オフガス２４と熱分解油（液体生成物）と、時にはワックス（周囲温度で固体生成物）に変換される。熱分解ユニットからのオフガス２４は、熱分解ユニット２３を操作するための燃料として使用することができる。熱分解油（液体生成物全体２５）は、ナフサ／ディーゼル留出物／重質留分を含む。熱分解工程の完了後、チャー２６は、熱分解ユニット２３から除去される。

【００３７】

熱分解ユニットは、廃プラスチック収集サイトの近くに配置することができ、このサイトは、精製所から離れた場所、精製所の近く、又は精製所内にあることができる。熱分解ユニットが精製所から離れた場所にある場合、熱分解油（ナフサ／ディーゼル及び重質油）は、トラック、はしけ、鉄道車両、又はパイプラインによって精製所に移送することができる。しかしながら、熱分解ユニットは、廃プラスチック収集サイト内又は精製所内にあることが好ましい。

【００３８】

図３では、微細ろ過及び金属酸化物処理２７が、熱分解設備で行われる。熱分解ユニット２３からの液体熱分解生成物全体２５は、ろ過ユニットに送られ、続いて酸化物処理が行われる。高温の熱分解液は、貯蔵及び／又は移送のために周囲温度まで完全に冷却される前に、ろ過され、金属酸化物で処理されることが好ましい。したがって、ろ過及び金属酸化物処理は、液体生成物全体２５が回収された後に熱分解設備で行われるか、又は液体生成物全体の収集工程と同時に行われることが好ましい。処理された液体生成物は、次いで精製所に移送することができる。

【００３９】

図４では、別の実施形態において、液体生成物全体２５が精製所に移送される。微細ろ過及び金属酸化物処理２７は、精製所において完了する。

【００４０】

本プロセスの好ましい出発材料は、主にポリエチレンとポリプロピレンを含む選別された廃プラスチックである（プラスチックリサイクル分類タイプ２、４、及び５）。事前に選別された廃プラスチックは、洗浄され、細断又はペレット化されて、熱分解ユニットに供給され、熱分解される。図５は、廃プラスチックのリサイクルに関するプラスチックのタイプ分類を示している。分類タイプ２、４、及び５は、それぞれ高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、及びポリプロピレンである。ポリエチレンとポリプロピレンの廃プラスチックは、任意の組合せで使用することができる。本プロセスでは、少なくともいくらかのポリエチレンの廃プラスチックを使用することが好ましい。

【００４１】

Ｎ、Ｃｌ、Ｓなどの汚染物質を最小限に抑えるには、廃プラスチックを適切に選別することが非常に重要である。ポリエチレンテレフタレート（プラスチックリサイクル分類タイプ１）、ポリ塩化ビニル（プラスチックリサイクル分類タイプ３）及びその他のポリマー（プラスチックリサイクル分類タイプ７）を含むプラスチック廃棄物は、５％未満、好ましくは１％未満、最も好ましくは０．１％未満に選別される必要がある。本プロセスは、適度な量のポリスチレンを許容できる（プラスチックリサイクル分類タイプ６）。廃ポリスチレンは、３０％未満、好ましくは２０％未満、最も好ましくは５％未満に選別される必要がある。

【００４２】

廃プラスチックを洗浄すると、ナトリウム、カルシウム、マグネシウム、アルミニウムなどの金属汚染物質、及び他の廃棄物源からの非金属汚染物質が除去される。非金属汚染物質には、シリカなどの周期表第ＩＶＡ族からの汚染物質、リンや窒素化合物などの第ＶＡ族からの汚染物質、硫黄化合物などの第ＶＩＡ族からの汚染物質、及び、フッ化物、塩化物、ヨウ化物などの第ＶＩＩＡ族からのハロゲン化物汚染物質が含まれる。残留金属、非金属汚染物質、及びハロゲン化物は、５０ｐｐｍ未満、優先的には３０ｐｐｍ未満、最

も優先的には５ｐｐｍ未満まで除去する必要がある。

【００４３】

熱分解は、プラスチック材料原料を、熱分解ゾーン内において熱分解条件で接触させることによって行われ、そこでは、供給原料の少なくとも一部が分解され、それにより、主に１－オレフィン及びｎ－パラフィンを含む熱分解ゾーン流出物が形成される。熱分解条件は、約４００℃～約７００℃、好ましくは約４５０℃～約６５０℃の温度を含む。従来の熱分解技術は、大気圧を超える圧力での操作条件を教示している（例えば、米国特許第４，６４２，４０１号を参照）。さらに、圧力を下方に調整することにより、所望の生成物の収率を制御できることがわかっている（例えば、米国特許第６，１５０，５７７号を参照）。したがって、そのような制御が望まれるいくつかの実施形態では、熱分解圧力は大気圧未満である。

【００４４】

微細ろ過（例えば、細孔サイズが５．０ミクロン以下、好ましくは１．０ミクロン以下、一実施形態では０．５ミクロンのフィルター）の使用と、それに続く金属酸化物処理の使用により、腐食、目詰まり、又は触媒の失活などの問題を引き起こすことなく、効率的に精製所に通すことができる供給流を達成するのに非常に有益であることが発見された。この処理により、大量の廃プラスチック熱分解液体生成物を精製所に通すことができ、最も効果的なリサイクルプロセスを実現することができる。

【００４５】

図３は、ろ過及び金属酸化物処理２７後の熱分解油全体（ナフサ、留出物（ｄｉｓｔｉｌｌａｔｅ）及び重質留分）が流動接触分解（ＦＣＣ）ユニット２８に送られる本統合プロセスを示している。任意選択で、熱分解油の一部のみ（留出物及び重質留分のみ、又は重質留分のみ）をＦＣＣユニットに送ることができる。図３では、ろ過及び金属酸化物処理２７が、熱分解設備で行われる。

【００４６】

流動接触分解（ｆｌｕｉｄ　ｃａｔａｌｙｔｉｃ　ｃｒａｃｋｉｎｇ：ＦＣＣ）プロセスは、他の精製操作から回収された常圧軽油、減圧軽油、常圧残油及び重質分を、高オクタン価ガソリン、軽燃料油、重燃料油、オレフィンリッチ軽質ガス（ＬＰＧ）及びコークスに変換するために、精製業界で広く使用されている。ＦＣＣは、高活性ゼオライト触媒を使用して、ライザー内の９５０～９９０°Ｆ（５１０～５３２℃）の反応器温度で、数分以下の短い接触時間で重質炭化水素分子を分解する。オレフィン（プロピレン、ブチレン）を含むＬＰＧ流は、通常、アルキレートガソリンを製造するため、又は化学製品の製造に使用するためにアップグレードされる。従来のＦＣＣユニットが使用される。

【００４７】

ＦＣＣユニットで石油由来の油と組み合わされた熱分解液体油を分解すると、液化石油ガス（ＬＰＧ）オレフィン流３１及び３２、並びにガソリン２９及び重質留分３０が生成される。$C_2^-$オフガス３３も生成される。

【００４８】

精製所は、一般に、精製ユニットを通って流れる石油由来の油からの独自の炭化水素の供給を有している。廃プラスチックの熱分解から生成され、精製ユニットへと流れる熱分解油の流れの体積は、精製ユニットへの流れ全体（総流量）の任意の実用的又は収容可能な体積％（ｖｏｌ％）を構成することができる。一般に、廃プラスチックの熱分解から生成される熱分解油（及びワックス）の流量は、実際的な理由から、総流量（すなわち、精製流量と熱分解流量）の最大約５０ｖｏｌ％とすることができる。一実施形態では、熱分解油の流量は、総流量の最大約２０ｖｏｌ％の量である。別の実施形態では、熱分解油の流量は、総流量の最大約１０ｖｏｌ％の量である。約２０ｖｏｌ％は、精製所への影響において非常に実用的な量であると同時に、優れた結果を提供し、収容可能な量であることがわかっている。もちろん、熱分解から生成される熱分解油及びワックスの量は、精製ユニットに通される留分が、流量の所望の体積％を提供するように制御することができる。

【００４９】

ＬＰＧオレフィン流３１は、プロパン及びプロピレンを含むＣ$_3$液化石油ガス（ＬＰＧ）留分である。このＣ$_3$流は、スチームクラッカーに適した供給原料である。Ｃ$_3$流３１は、スチームクラッカー３４に供給される。Ｃ$_3$流を、スチームクラッカーの蒸留セクションに供給して、プロパンとプロピレンに分離することもできる。スチームクラッカー３４では、プロパン流は、純粋なエチレンに変換され、次いでこのエチレンが重合される（４０）。次いで、ポリエチレンを使用して、ポリエチレン生成物４１を生成することができる。

【００５０】

ＦＣＣガソリン２９は、ガソリンブレンドプールに送ることができる。ＦＣＣユニット２８から回収された重質部分３０は、清浄なガソリン及びディーゼル３９にアップグレードするために、適切な精製ユニット３８（水素化処理、水素化分解及び／又はコーカーユニットなど）に送られる。Ｃ$_4$流３２は、ガソリンブレンドプールに送られるか、又は（アルキル化又はＣ$_4$オレフィン二量化又はエーテル合成などのプロセスを介して）さらに清浄なガソリンにアップグレードされる。

【００５１】

別の実施形態では、処理された熱分解油は、ＦＣＣユニットの前に、最初にＦＣＣ供給原料前処理装置（図示せず）に送られる。ＦＣＣ供給原料前処理装置は、典型的には、固定床反応器内でバイメタル（ＮｉＭｏ又はＣｏＭｏ）アルミナ触媒を使用して、６６０～７８０°Ｆ（３４９～４１５℃）の反応器温度及び１，０００～２，０００ｐｓｉ（６．８９～１３．７９ＭＰａ）の圧力でＨ$_2$ガス流を用いて供給原料を水素化する。精製ＦＣＣ供給原料前処理ユニットは、ＦＣＣユニットの触媒性能を損なう硫黄、窒素、リン、シリカ、ジエン、及び金属の除去に効果的である。また、このユニットは芳香族化合物を水素化し、ＦＣＣユニットの液体収率を向上させる。

【００５２】

図４は、熱分解油全体（ナフサ、留出物及び重質留分）が流動接触分解（ＦＣＣ）ユニット２８に送られる本統合プロセスを示している。任意選択で、熱分解油の一部のみ（留出物及び重質留分のみ、又は重質留分のみ）をＦＣＣユニットに送ることができる。ＦＣＣユニットに送られる前に、熱分解油は、微細ろ過され、金属酸化物処理される（２７）。図４では、ろ過及び金属酸化物処理が、精製所で行われる。熱分解油２５は、処理２７のために精油所に移送される。

【００５３】

図３と同様に、ＦＣＣユニットで石油由来の油と組み合わされた処理された熱分解液体油を分解すると、液化石油ガス（ＬＰＧ）オレフィン流３１及び３２、並びにガソリン２９及び重質留分３０が生成される。Ｃ$_2^-$オフガス３３も生成される。

【００５４】

ＬＰＧオレフィン流３１は、プロパン及びプロピレンを含むＣ$_3$液化石油ガス（ＬＰＧ）留分である。このＣ$_3$流は、スチームクラッカーに適した供給原料である。Ｃ$_3$流３１は、スチームクラッカー３４に供給される。スチームクラッカー３４において、Ｃ$_3$流が純粋なエチレンに変換され、次いでこのエチレンが重合される（４０）。次いで、ポリエチレンを使用して、ポリエチレン生成物４１を生成することができる。

【００５５】

ＬＰＧオレフィン流３２は、ブタン及びブテンを含むＣ$_4$液化石油ガス（ＬＰＧ）留分である。この留分は、精製アルキレーションユニット３５（図示せず）に送ることができる。

【００５６】

ＦＣＣガソリン２９は、ガソリンブレンドプールに送ることができる。ＦＣＣユニット２８から回収された重質部分３０は、清浄なガソリン及びディーゼル３９にアップグレードするために、適切な精製ユニット３８に送られる。

【００５７】

別の実施形態では、処理された熱分解油は、最初にＦＣＣ供給原料前処理装置（図示せ

ず）に送られる。ＦＣＣ供給原料前処理装置は、典型的には、固定床反応器内でバイメタル（ＮｉＭｏ又はＣｏＭｏ）アルミナ触媒を使用して、６６０～７８０°Ｆ（３４９～４１５℃）の反応器温度及び１，０００～２，０００ｐｓｉ（６．８９～１３．７９ＭＰａ）の圧力で$H_2$ガス流を用いて供給原料を水素化する。精製ＦＣＣ供給原料前処理ユニットは、ＦＣＣユニットの触媒性能を損なう硫黄、窒素、リン、シリカ、ジエン、及び金属の除去に効果的である。また、このユニットは芳香族化合物を水素化し、ＦＣＣユニットの液体収率を向上させる。

【００５８】

あるいは、ＦＣＣユニットから回収された$C_3$オレフィン／パラフィン混合物３１をスチームクラッカー３４に直接送る代わりに、$C_3$オレフィン／パラフィン混合物流３１が、高効率の蒸留塔であるプロパン／プロピレン（ＰＰ）スプリッターに送られる。プロパン／プロピレンスプリッターから、純粋なプロパン流が回収される。次いで、純粋なプロパン留分は、エチレン製造用にスチームクラッカー３４に通される。プロピレンは、別途重合され、ポリプロピレン消費者向け製品にしてもよい。

【００５９】

エチレン重合ユニットは、原料（プロパン、ブタン、ナフサ）をパイプラインを介して移送できるように、精製所の近くに配置することが好ましい。精製所から離れた場所にある石油化学プラントの場合、原料は、トラック、はしけ、鉄道車両、又はパイプラインを介して配送することができる。

【００６０】

精製操作において出入りするカーボンは「透明」（“ｔｒａｎｓｐａｒｅｎｔ”）であり、これは、廃プラスチックからのすべての分子が、ポリオレフィンプラントに循環して戻り、正確なオレフィン製品になるとは限らないことを意味するが、それにもかかわらず、精製所に出入りする正味の「グリーン」カーボン（“ｇｒｅｅｎ”ｃａｒｂｏｎ）がポジティブであるため、「クレジット（ｃｒｅｄｉｔ）」とみなされる。これらの統合プロセスにより、ポリエチレンプラントに必要な未使用供給原料の量は大幅に削減されることになる。

【００６１】

サーキュラーエコノミーと効果的かつ効率的なリサイクルキャンペーンのメリットは、本統合プロセスによって実現される。微細ろ過と金属酸化物処理の使用により、より大量の供給原料を安全かつ効率的に精製所を通して循環させることができる。

【００６２】

以下の非限定的な例は、本プロセスとその利点を例示するものである。

【実施例】

【００６３】

［例１］　商業的供給源からの熱分解油及びワックスの特性

【００６４】

熱分解油とワックスの試料を商業的供給源から入手した。それらの特性を表１に要約する。これらの熱分解試料は、主にポリエチレンとポリプロピレンを含む廃プラスチックから、ガスや触媒を添加せずに、約４００～６００℃、大気圧近くで熱分解反応器内での熱分解を介して調製した。熱分解ユニットは、典型的には、ガス、液体油製品、任意選択でワックス製品、及びチャーを生成する。熱分解ユニットの、熱的に分解された炭化水素を含むオーバーヘッドガス流を冷却し、凝縮物を、熱分解油（周囲温度で液体）及び／又は熱分解ワックス（周囲温度で固体）として収集した。熱分解油は、熱分解ユニットの主な製品である。熱分解ユニットによっては、熱分解油に加えて、別の製品として熱分解ワックスを生成するものもある。

【表１】

表１

廃プラスチックの熱分解から受け取ったままの油及びワックスの特性

| | 熱分解油<br>試料 A | 熱分解油<br>試料 B | 熱分解油<br>試料 C | 熱分解油<br>試料 D | 熱分解ﾜｯｸｽ<br>試料 E |
|---|---|---|---|---|---|
| 比重 （60°F で） | 0.814 | 0.820 | 0.774 | - | 0.828 |
| シミュレートされた蒸留（°F） | | | | | |
| 0.5% （初期沸点） | 87 | 299 | 18 | 86 | 325 |
| 5% | 179 | 306 | 129 | 154 | 475 |
| 10% | 214 | 309 | 156 | 210 | 545 |
| 30% | 322 | 346 | 285 | 304 | 656 |
| 50% | 421 | 447 | 392 | 421 | 733 |
| 70% | 545 | 585 | 517 | 532 | 798 |
| 90% | 696 | 798 | 663 | 676 | 894 |
| 95% | 772 | 883 | 735 | 743 | 939 |
| 99.5% （最終沸点） | 942 | 1079 | 951 | 888 | 1064 |
| Carlo-Erba 炭化水素分析 | | | | | |
| 炭素 (wt%) | 87.6 | 84.21 | 85.46 | 85.97 | 85.94 |
| 水素 (wt%) | 12.7 | 12.25 | 14.1 | 14.0 | 14.15 |
| C + H の合計 (wt%) | 100.3 | 96.46 | 99.5 | 100.0 | 100.1 |
| H/C モル比 | 1.73 | 1.75 | 1.98 | 1.96 | 1.98 |
| 臭素数（g/ 100 g） | 49 | 60 | 40 | 44 | 14 |
| 炭化水素タイプ | | | | | |
| 総 芳香族化合物 (vol%) | 23.3 | 22.8 | 5.1 | 8.7 | 13.3 |
| 総 ｵﾚﾌｨﾝ 及び ﾅﾌﾃﾝ (vol%) | 39.0 | 50.2 | 42.4 | 38.2 | 42.1 |
| 総 ﾊﾟﾗﾌｨﾝ (vol%) | 37.7 | 27 | 52.5 | 53.1 | 44.6 |
| 汚染物質 | | | | | |
| 総 S (ppm) | 48 | 29 | 7.8 | 99 | 6.3 |
| 総 N (ppm) | 751 | 1410 | 318 | 353 | 237 |
| 総 Cl (ppm) (CIC による) | 113 | 62 | 41 | 70 | 4.7 |
| 総 O (ppm) | 250 | - | 574 | - | - |
| 微量不純物元素 | | | | | |
| Al (ppm) | <1.1 | <0.56 | 0.6 | <0.53 | <0.68 |
| Ca (ppm) | 1.4 | 11.5 | <0.5 | <0.53 | <0.68 |
| Fe (ppm) | 4.9 | 11.9 | 1.6 | <1.1 | 3.1 |
| Mg (ppm) | <0.51 | 1.3 | <0.52 | <0.53 | <0.68 |
| Na (ppm) | 2.5 | <0.54 | <1.1 | <2.2 | <2.7 |
| Ni (ppm) | <0.51 | <0.54 | <0.52 | 2 | <0.68 |
| V (ppm) | <0.51 | <0.54 | <0.52 | 4 | <0.68 |
| P (ppm) | 8.2 | 9.9 | <1.6 | <2.2 | 20.2 |
| Si (ppm) | 82.5 | 49.6 | 13 | 17 | 3.1 |

【００６５】

比重測定にはＡＳＴＭ Ｄ４０５２法を用いた。シミュレートされた沸点分布曲線は、ＡＳＴＭ Ｄ２８８７法を用いて得た。炭素及び水素のＣａｒｌｏ－Ｅｒｂａ分析は、ＡＳＴＭ Ｄ５２９１法に基づいて行った。臭素数の測定は、ＡＳＴＭ Ｄ１１５９法に基づいて行った。炭化水素タイプの分析は、高分解能磁気質量分析計を使用し、磁石を４０～５００ダルトンまでスキャンして行った。総硫黄は、ＡＳＴＭ Ｄ２６２２法に従ってＸＲＦを使用して決定した。窒素は、修正ＡＳＴＭ Ｄ５７６２法により、化学発光検出を使用して決定した。総塩化物含有量は、典型的には、修正ＡＳＴＭ ７３５９法により、燃焼イオンクロマトグラフィー（ＣＩＣ）機器を使用して測定した。ナフサ及び留出物（

ｄｉｓｔｉｌｌａｔｅ）の沸騰範囲の酸素含有量は、２９～５００のｍ／Ｚ範囲の電子イオン化検出器を備えたＧＣ／ＭＳ測定によるＧＣを使用して推定した。油中の微量金属及び非金属元素は、誘導結合プラズマ原子発光分析（ＩＣＰ－ＡＥＳ）を使用して決定した。

【００６６】

主にポリエチレン及びポリプロピレン廃棄物から供給される選別されたプラスチックの工業的熱分解プロセスでは、熱分解油又は熱分解ワックスの場合のように、比重が０．７～０．９の範囲で、沸点範囲が１８～１１００°Ｆの高品質の炭化水素流を生成した。

【００６７】

熱分解生成物は、主に炭素及び水素から構成されるかなり純粋な炭化水素である。炭素に対する水素のモル比は、１．７～２．０近くまで変化する。臭素数は１４～６０の範囲にあり、これは、オレフィンと芳香族化合物に起因して、不飽和の程度がさまざまであることを示している。芳香族含有量は５～２３体積％の範囲にあり、熱分解条件がより厳しいユニットほどより多くの芳香族化合物を生成する。熱分解ユニットのプロセス条件に応じて、熱分解生成物は、２０ｖｏｌ％半ばから５０ｖｏｌ％半ばの範囲のパラフィン含有量を示す。熱分解生成物には、かなりの量のオレフィンが含まれている。試料Ａ及び試料Ｂは、より高い熱分解温度及び／又はより長い滞留時間などのより厳しい条件下で生成された熱分解油であり、芳香族成分が多くてパラフィン成分が少なく、その結果、Ｈ／Ｃモル比が約１．７で、臭素数が５０～６０と高い。試料Ｃ及び試料Ｄは、それほど厳しくない条件で生成され、それらの熱分解油はよりパラフィン性であり、その結果、Ｈ／Ｃモル比は２．０に近く、臭素数は約４０になる。試料Ｅ（熱分解ワックス）は、ほとんどがパラフィン系の飽和炭化水素であり、（分岐炭化水素とは対照的に）かなりの量の直鎖炭化水素が含まれており、臭素数はわずか１４である。

【００６８】

［例２］　熱分解油中の汚染物質と固形物を除去するための精密ろ過（Ｍｉｃｒｏ　Ｆｉｌｔｒａｔｉｏｎ）

【００６９】

熱分解油又はワックス製品には、精製所の変換ユニットの性能に悪影響を与える可能性のある残留固体及びその他の不純物が含まれている。受け取ったままの熱分解油試料を、０．７ミクロンのガラス繊維ろ紙（ｇｌａｓｓｆｉｂｅｒ　ｆｉｌｔｅｒ　ｐａｐｅｒ）を通して真空ろ過し、残留固体を除去した。結果を表２に要約する。

【００７０】

残留固体含有量は、ヘプタン不溶性試験（ＡＳＴＭ　Ｄ－３２７９法）によって測定することができる。塩化物分析には、蛍光Ｘ線（ＸＲＦ）法を用いた。

【表２】

表 2

ろ過による熱分解油の不純物除去

| | | 受け取ったままの熱分解油供給物 | 0.7 ミクロンフィルターを用いた供給物前処理ろ過 | ろ過による不純物の減少の割合 |
|---|---|---|---|---|
| 例 2-1 | ヘプタン不溶性固体 (ppm) | 1200 | 57 | 95% |
| | 汚染物質 Cl (ppm) | 67 | 8.4 | 93% |
| 例 2-2 | ヘプタン不溶性固体 (ppm) | 3000 | 61 | 98% |
| | 汚染物質 Cl (ppm) | 125 | 8.5 | 93% |
| 例 2-3 | ヘプタン不溶性固体 (ppm) | 2400 | 33 | 99% |
| | 汚染物質 Cl (ppm) | 235 | 8.2 | 97% |
| 例 2-4 | 汚染物質 Cl (ppm) | 2173 | 1375 | 37% |
| 例 2-5 | 汚染物質 Cl (ppm) | 9.1 | 10.4 | 0% |

【００７１】

この検討では、フィルターの細孔サイズが不純物除去にとって重要であることが判明した。２５ミクロンのフィルターを使用した場合、ろ紙（ｆｉｌｔｅｒ　ｐａｐｅｒ）は目詰まりし、３つの熱分解油のろ過が完了できなかった。０．７ミクロンのフィルターを使用した場合、ろ過によってヘプタン不溶性固体の含有量が９０％以上減少した。この検討では、小さな細孔サイズのフィルター（例えば、０．７ミクロンのフィルターなどの１．０ミクロン以下のフィルター）を使用した場合のろ過が、残留固体の除去に効果的であることが示された。驚くべきことに、ろ過は、１つのケース（例２－５）を除いて、塩化物不純物も効果的に除去した（例２－１～例２－４）。このデータは、熱分解油生成物には様々な量の無機塩化物種が含まれており、ろ過によって不純物レベルを大幅に低減できることを示唆している。しかし、例２－５では、塩化物種の減少は観察されなかった。このことから、一部の塩化物種は本質的に有機物であり、ろ過プロセスを超えたさらなる処理が必要であることを示唆している。

【００７２】

［例３］　ろ過とそれに続くＣａＯ／ＺｎＯ／粘土を用いた金属酸化物処理による熱分解油の前処理

【００７３】

受け取ったままの熱分解油（試料Ｆ）を、公称０．５ミクロンフィルターカートリッジを備えた連続ろ過ユニットを通してろ過し、ろ過油（試料Ｆ－１）を調製した。表３に示すように、これらの試料の一般的な原料特性及び不純物を分析した。

【表３】

表 3

連続ろ過による熱分解油の不純物除去

| | 熱分解油<br>試料 F | 熱分解油<br>試料 F-1 | |
|---|---|---|---|
| 供給原料前処理 | 受け取ったままの熱分解油 | 公称 0.5 ミクロンフィルターを用いたろ過 | ろ過による不純物の減少の割合 |
| ヘプタン不溶性固体 (ppm) | ~2400 | 314 | 87% |
| 汚染物質 | | | |
| 総 S (ppm) | 67 | - | - |
| 総 N (ppm) | 212 | 165 | 22% |
| 総 Cl (ppm) | 2317 | 1848 | 20% |
| 微量不純物元素 | | | |
| Fe (ppm) | 17.6 | 9.3 | 47% |
| P (ppm) | 4.6 | 3.6 | 22% |
| Si (ppm) | 36.4 | 24.4 | 33% |
| 比重 (60 °F で) | 0.7866 | 0.7857 | - |
| 臭素数 (g/ 100 g) | - | 67 | - |
| シミュレートされた蒸留 (°F) | | | |
| 0.5% (初期沸点) | - | 22 | - |
| 5% | - | 148 | - |
| 10% | - | 180 | - |
| 30% | - | 294 | - |
| 50% | - | 401 | - |
| 70% | - | 518 | - |
| 90% | - | 664 | - |
| 95% | - | 735 | - |
| 99% (最終沸点) | - | 859 | - |

【００７４】

公称０．５ミクロンのフィルターカートリッジを備えた連続ろ過ユニットは効果的であり、ヘプタン不溶性固体の含有量を８７％減少させて、３１４の残留ヘプタン不溶性固体を有するろ過油（試料Ｆ－１）を生成した。ろ過により、窒素、塩化物、鉄、リン、シリコンなどの他の不純物も相当量除去された。

【００７５】

試料Ｆ－１を、ＣａＯ／ＺｎＯ／粘土でできている金属酸化物吸着剤を含む固定床反応器に通すことによって、さらに処理した。金属酸化物処理実験は、６００ｐｓｉｇの反応器圧力及び１ＬＨＳＶの流量で、温度を２００～４００°Ｆに変化させて実施した。１５

００ＳＣＦ／ＢＢＬの水素を、油と共に反応器に供給した。結果を以下の表４に要約する。
【表４】

表 4

不純物除去のための

CaO/ZnO/粘土金属酸化物を用いた熱分解油供給物 (試料 F-1) の処理

| 例番号 | 例 4-1 | 例 4-2 | 例 4-3 | 例 4-4 |
|---|---|---|---|---|
| | 基本ケース | 金属酸化物処理温度 (°F) | | |
| 供給物前処理 | 処理なし | 200 | 300 | 400 |
| 熱分解油中の不純物 (ppm) | | | | |
| N (ppm) | 165 | 98 | 106 | 99 |
| Cl (ppm) | 1848 | 742 | 487 | 288 |
| Fe (ppm) | 9.3 | 2.2 | 1.7 | <1.1 |
| P (ppm) | 3.6 | <3 | 3.1 | 3.3 |
| Si (ppm) | 24.4 | 23.4 | 23.7 | 19.9 |
| 金属酸化物処理による不純物の減少の割合 | | | | |
| N (%) | 基本ケース | 41% | 36% | 40% |
| Cl (%) | 基本ケース | 60% | 74% | 84% |
| Fe (%) | 基本ケース | 76% | 82% | >88% |
| P (%) | 基本ケース | ~20% | 14% | 8% |
| Si (%) | 基本ケース | 4% | 3% | 18% |

【００７６】
金属酸化物処理工程により、精製所の変換ユニットの性能に悪影響を与える可能性のある金属（Ｆｅ）及びその他の非金属（Ｎ、Ｃｌ、Ｐ、Ｓｉ）を相当量除去した。ＣａＯ及びＺｎＯ含有金属酸化物は、塩化物及び鉄の除去に特に効果的であった。除去は、高温でより効率的になった。
【００７７】
［例４］　ろ過とそれに続くＮｉＯ／$MoO_3$／$PO_4$／アルミナを用いた金属酸化物処理による熱分解油の前処理
【００７８】
受け取ったままの熱分解油（試料Ｇ）を、公称０．５ミクロンフィルターカートリッジを備えた連続ろ過ユニットを通してろ過し、ろ過油（試料Ｇ－１）を調製した。表５に示すように、これらの試料の一般的な原料特性及び不純物を分析した。

【表５】

表５

連続ろ過による熱分解油の不純物除去

| | 熱分解油<br>試料 G | 熱分解油<br>試料 G-1 | |
|---|---|---|---|
| 供給原料前処理 | 受け取ったままの熱分解油 | 公称 0.5 ミクロンフィルターを用いたろ過 | ろ過による不純物の減少の割合 |
| 汚染物質 | | | |
| 総 S (ppm) | 66 | 65 | 2% |
| 総 N (ppm) | 1490 | 1320 | 11% |
| 総 Cl (ppm) | 533 | 57 | 89% |
| 微量不純物元素 | | | |
| Ca (ppm) | 58.1 | 4.9 | 92% |
| Cr (ppm) | 9.1 | 7.8 | 14% |
| Fe (ppm) | 29.0 | 13.8 | 52% |
| Mg (ppm) | 2.9 | 0.7 | 75% |
| P (ppm) | 18.0 | 18.1 | -1% |
| Si, ppm | 25.8 | 21.5 | 17% |
| 比率 (60 ºF で) | - | 0.8481 | - |
| 臭素数 (g/ 100 g) | - | 36 | - |
| シミュレートされた蒸留 (ºF) | | | |
| 0.5% (初期沸点) | - | 324 | - |
| 5% | - | 473 | - |
| 10% | - | 531 | - |
| 30% | - | 625 | - |
| 50% | - | 691 | - |
| 70% | - | 766 | - |
| 90% | - | 936 | - |
| 95% | - | 1029 | - |
| 99% (最終沸点) | - | 1161 | - |

【００７９】

表５のデータは、公称０．５ミクロンのフィルターカートリッジを備えた連続ろ過ユニットが、窒素、塩化物、カルシウム、クロム、鉄、マグネシウム、シリコンなどの不純物の低減に効果的であることを示している。しかし、ろ過では、硫黄とリンの不純物は除去されなかった。

【００８０】

試料Ｇ－１を、ＮｉＯ／ＭｏＯ$_3$／ＰＯ$_4$／アルミナでできている金属酸化物吸着剤を含む固定床反応器に通すことによって、さらに処理した。金属酸化物処理実験は、４００ｐｓｉｇの反応器圧力及び１ＬＨＳＶの流量で、温度を５００～５５０°Ｆに変化させて

実施した。１５００ＳＣＦ／ＢＢＬの水素を、油と共に反応器に供給した。結果を以下の表６に要約する。

【表６】

表 6

不純物除去のための

$NiO/MoO_3/PO_4$/アルミナ金属酸化物を用いた熱分解油 (試料 G-1) の処理

| 例番号 | 例 4-1 | 例 4-2 | 例 4-3 |
|---|---|---|---|
| | 基本ケース | 金属酸化物処理温度 (°F) | |
| 供給物前処理 | 処理なし | 500 | 550 |
| 臭素数 (g/ 100 g) | 36 | 33 | 31 |
| 熱分解油中の不純物 (ppm) | | | |
| N (ppm) | 1320 | 1090 | 1050 |
| Cl (ppm) | 57 | 5.1 | <5 |
| Ca (ppm) | 4.9 | <0.51 | <0.52 |
| Cr (ppm) | 7.8 | 2.1 | 0.75 |
| Fe (ppm) | 13.8 | 5.4 | 5.4 |
| Mg (ppm) | 0.7 | <0.51 | <0.52 |
| P (ppm) | 18.1 | 15.7 | 15.4 |
| Si (ppm) | 21.5 | 16.0 | 14.2 |
| 金属酸化物処理による不純物の減少の割合 | | | |
| N (%) | 基本ケース | 17% | 20% |
| Cl (%) | 基本ケース | 91% | >90% |
| Ca (%) | 基本ケース | >90% | >90% |
| Cr (%) | 基本ケース | 74% | 90% |
| Fe (%) | 基本ケース | 61% | 61% |
| Mg (%) | 基本ケース | >30% | >30% |
| P (%) | 基本ケース | 13% | 15% |
| Si (%) | 基本ケース | 26% | 34% |

【００８１】

金属酸化物処理工程により、精製所の変換ユニットの性能に悪影響を与える可能性のある金属（Ｆｅ、Ｃａ、Ｃｒ、Ｍｇ）及びその他の非金属（Ｎ、Ｃｌ、Ｐ、Ｓｉ）を相当量除去した。$MoO_3$及びＮｉＯ含有金属酸化物は、約５００～５５０°Ｆでの金属の除去に特に効果的であった。

【００８２】

以下の例５～例８は、輸送用燃料としての廃プラスチック熱分解油の評価を示している。

【００８３】
［例５］　輸送用燃料として評価するための熱分解油の分留
【００８４】
　試料Ｄを蒸留して、炭化水素の複数の留分、すなわち、ガソリン（３５０°Ｆ$^{-}$）留分、ジェット（３５０～５７２°Ｆ）留分、ディーゼル（５７２～７００°Ｆ）留分、及び重質（７００°Ｆ$^{+}$）留分を生成した。表７は、蒸留生成物の各留分の沸点分布と不純物分布をまとめたものである。
【表７】

表７

熱分解油の燃料留分への蒸留

| 試料 ID | 試料 D | 試料 H | 試料 I | 試料 J | 試料 K |
|---|---|---|---|---|---|
| 意図した留分 | | ガソリンの留分 | ジェットの留分 | ディーゼルの留分 | 未変換 |
| 分留温度目標 (°F) | | $350^{-}$ | 350-572 | 572-700 | $700^{+}$ |
| 蒸留の実際の収率 (wt%) | | 37.2 | 38.0 | 15.0 | 9.3 |
| シミュレートされた蒸留 (°F) | | | | | |
| IBP (0.5 wt%) | 86 | 27 | 299 | 539 | 640 |
| 5 wt% | 154 | 98 | 345 | 557 | 684 |
| 10 wt% | 210 | 147 | 365 | 574 | 696 |
| 30 wt% | 304 | 222 | 416 | 597 | 727 |
| 50 wt% | 421 | 270 | 457 | 619 | 758 |
| 70 wt% | 532 | 291 | 492 | 644 | 808 |
| 90 wt% | 676 | 337 | 546 | 674 | 898 |
| 95 wt% | 743 | 347 | 554 | 683 | 953 |
| FBP (99.5 wt%) | 888 | 385 | 591 | 711 | 1140 |
| 総 S (ppm) | 99 | 52 | 35 | 80 | 320 |
| 総 N (ppm) | 353 | 215 | 556 | 232 | 467 |
| 総 Cl (ppm) | 70 | 181 | 27 | 12 | 13 |

【００８５】
［例６］　ガソリン燃料用の熱分解油の留分の評価
【００８６】

試料Ｈ（ガソリン燃料の沸点範囲の熱分解油の留分）について、ガソリン燃料としての使用可能性を評価した。試料Ｈの炭素数の範囲は、ガソリン燃料に典型的なＣ５～Ｃ１２である。

【００８７】

熱分解油はオレフィン性であるため、酸化安定性（ＡＳＴＭ　Ｄ５２５）とガム形成傾向（ＡＳＴＭ　Ｄ３８１）を、調査すべき最も重要な特性として特定した。リサーチ・オクタン価（ＲＯＮ）とモーター・オクタン価（ＭＯＮ）も、エンジン性能のための重要な特性である。ＲＯＮの値とＭＯＮの値は、炭化水素の詳細なＧＣ分析から推定した。

【表８】

表８

ガソリン燃料用の熱分解油ナフサ留分の評価

| | 酸化安定性(分) | 洗浄後ガム(mg/100 mL) | RON | MON |
|---|---|---|---|---|
| 試料 H | 90 | 5.0 | 71.4 | 67.7 |
| 参照ガソリン | >1440 | 1 | 95.8 | 86.2 |
| 試料 H と参照ガソリンの 4/96 vol% ブレンド | >1440 | 2.0 | 94.5 | 85.1 |
| 試料 H と参照ガソリンの 15/85 vol% ブレンド | >1440 | 2.2 | 91.8 | 83.1 |

【００８８】

試料Ｈ（ガソリン燃料の沸点範囲の熱分解油の留分）は、品質に乏しいため、自動車用ガソリン燃料として単独で使用することはできない。熱分解油からのガソリン留分は、１４４０分を超える目標安定性と比較して、試料Ｈがわずか９０分後に不合格となるという点で、非常に低い酸化安定性を示した。熱分解ガソリンは、洗浄ガム（ｗａｓｈ　ｇｕｍ）の目標である４ｍｇ／１００ｍＬを超えており、ガムの形成傾向が激しいことを示している。熱分解ガソリンは、参照ガソリンと比較して、オクタン価が低くなっている。プレミアム無鉛ガソリンを参照ガソリンとして使用した。

【００８９】

限られた量の熱分解ガソリンの留分を参照ガソリンにブレンドする可能性についても検討した。この検討では、燃料特性の目標を達成しながら、試料Ｈの最大１５体積％を精製ガソリンにブレンドできる可能性があることが示された。熱分解ガソリン製品を精製燃料と統合することにより、製品全体の品質を維持することができる。

【００９０】

これらの結果は、熱分解油の生成されたままのガソリン留分には、ガソリン燃料としての有用性に限界があることを示している。熱分解油のガソリン留分を、ガソリン燃料特性の目標を満たす炭化水素に変換するには、精製ユニットでのアップグレードが必要である。

【００９１】

［例７］　ジェット燃料用の熱分解油の留分の評価

【００９２】

試料Ｉ（ジェット燃料の沸点範囲の熱分解油の留分）について、ジェット燃料としての使用可能性を評価した。試料Ｉの炭素数の範囲は、ジェット燃料に典型的なＣ９～Ｃ１８

である。

【００９３】

熱分解油はオレフィン性であるため、ジェット燃料の熱酸化試験（Ｄ３２４１）が、重要な試験とみなされた。熱分解油のジェット留分そのままである試料Ｉは、酸化安定性がわずか３６分しかなく、純粋な熱分解ジェット留分は、ジェット燃料として使用するには不適切であることを示している。

【００９４】

熱分解ジェット留分（試料Ｉ）を、精製所で製造されたジェット燃料に５体積％ブレンドしたものを調製した。このブレンドは、表９に示すように、ジェット燃料の酸化試験において依然として不合格であった。

【表９】

表9

ジェット燃料用の熱分解油ジェット留分の評価

| | ジェット燃料の熱酸化試験 |
|---|---|
| 参照ジェット燃料 | 合格 |
| 試料Ｉと参照ジェット燃料の5/95 vol% ブレンド | 不合格 |

【００９５】

これらの結果は、熱分解油の生成されたままのジェット留分はジェット燃料には完全に不適切であることを示しており、熱分解油のこのジェット留分を、ジェット燃料の特性目標を満たす炭化水素に変換するには、精製ユニットでのアップグレードが必要であることを示している。

【００９６】

［例８］　ディーゼル燃料用の熱分解油の留分の評価

【００９７】

試料Ｊ（ディーゼル燃料の沸点範囲の熱分解油の留分）について、ディーゼル燃料としての使用可能性を評価した。試料Ｊの炭素数の範囲は、ディーゼル燃料に典型的なＣ１４～Ｃ２４である。

【００９８】

試料Ｊには、かなりの量の直鎖（ｎｏｒｍａｌ）炭化水素が含まれている。直鎖炭化水素は、ワックス状の特性を示す傾向があるため、流動点（ＡＳＴＭ　Ｄ５９５０－１４）や曇り点（ＡＳＴＭ　Ｄ５７７３）などの低温流動特性が最も重要な試験とみなされた。

【００９９】

精製所で製造されたディーゼル燃料に、試料Ｊを１０体積％及び２０体積％ブレンドした２つのブレンドを調製した。しかし、これらのブレンドは両方とも、流動点が－１７．８℃（０°Ｆ）未満という目標流動点において、依然として不合格であった。

【表１０】

表 10

ディーゼル燃料用の熱分解油ディーゼル留分の評価

| | 曇り点 (°C) | 流動点 (°C) | 流動点試験 |
|---|---|---|---|
| 参照ディーゼル燃料 | -17.1 | -19.0 | 合格 |
| 試料Ｊと参照ディーゼル燃料の 10/90 vol% ブレンド | -11.1 | -12.0 | 不合格 |
| 試料Ｊと参照ディーゼル燃料の 20/80 vol% ブレンド | -5.5 | -7.0 | 不合格 |

【０１００】

これらの結果は、熱分解油そのままでは、ディーゼル燃料には完全に不適切であることを示しており、熱分解油のディーゼル留分を、ディーゼル燃料の特性目標を満たす炭化水素に変換するには、精製ユニットでのアップグレードが必要であることを示している。

【０１０１】

［例９］　ＦＣＣユニットへの熱分解生成物の共処理

【０１０２】

図３に示すように、供給原料の前処理後に、熱分解原料全体をＦＣＣユニットに供給することにより、熱分解油及びワックスは、オフガス、ＬＰＧパラフィン及びオレフィン、ＦＣＣガソリン並びに重質炭化水素成分に変換される。ＦＣＣガソリンは、貴重なガソリンのブレンド成分である。重質留分、軽質サイクル油（ＬＣＯ）及び重質サイクル油（ＨＣＯ）は、ジェット水素化処理ユニット、ディーゼル水素化処理ユニット、水素化分解ユニット及び／又はコーカーユニットを含む後続の変換ユニットでさらに変換され、満足のいく製品特性を備えたより多くのガソリン、ジェット、及びディーゼル燃料が製造される。ＬＰＧパラフィン及びオレフィンは、アルキレーションユニットでさらに処理されるか、あるいはリサイクル成分を含む石油化学製品の製造に部分的に使用することができる。

【０１０３】

以下の例１０及び例１１は、精製変換ユニット（例としてＦＣＣユニットを使用）において、廃プラスチック熱分解生成物を、高品質の輸送用燃料に変換することを実証している。

【０１０４】

［例１０］　ＦＣＣにおける熱分解油の変換

【０１０５】

ＦＣＣにおける廃プラスチックの熱分解油の共処理（ｃｏｐｒｏｃｅｓｓｉｎｇ）の影響を検討するために、試料Ａと試料Ｃを用いて、一連の実験室試験を実施した。減圧軽油（ＶＧＯ）は、ＦＣＣの典型的な供給原料である。ＶＧＯを用いた熱分解油の２０体積％ブレンドと、純粋な熱分解油のＦＣＣ性能を、純粋なＶＧＯ供給原料のＦＣＣ性能と比較した。

【０１０６】

ＦＣＣ実験は、Ｋａｙｓｅｒ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ　Ｉｎｃ．製のＭｏｄｅｌ　ＣＡＣＥ（ａｄｖａｎｃｅｄ　ｃｒａｃｋｉｎｇ　ｅｖａｌｕａｔｉｏｎ：高度な分解評価）ユニットで行い、精製所からの再生平衡触媒（Ｅｃａｔ）を用いた。反応器は、流動化ガスとして$N_2$を使用する固定流動反応器であった。接触分解実験は、大気圧及び９００°Ｆ

の反応器温度で実施した。触媒の量を変えることにより、触媒／油の比率を５～８の間で変化させた。ガス生成物を収集し、ＦＩＤ検出器付きＧＣを備えた精製ガス分析ユニット（ＲＧＡ）を使用して分析した。使用済み触媒のその場再生は、１３００°Ｆの空気の存在下で行い、再生煙道ガスをＬＥＣＯに通して、コークス収率を決定した。液体生成物を秤量し、ＧＣで、シミュレートされた蒸留（Ｄ２８８７）と$C_5^-$組成分析を行った。物質収支により、コークス、乾燥ガス成分、ＬＰＧ成分、ガソリン（Ｃ５、～４３０°Ｆ）、軽質サイクル油（ＬＣＯ、４３０～６５０°Ｆ）及び重質サイクル油（ＨＣＯ、６５０°$F^+$）の収率を決定した。結果を以下の表１１に要約する。

【表１１】

表 11

FCC への熱分解油の共供給の評価

| 供給原料 | 100% VGO | 20/80 vol% ﾌﾞﾚﾝﾄﾞ 試料 A/ VGO | 20/80 vol% ﾌﾞﾚﾝﾄﾞ 試料 C/ VGO | 100% 試料 A | 100% 試料 C |
|---|---|---|---|---|---|
| 触媒 / 油 (wt/wt) | 6.0 | 6.0 | 6.0 | 6.0 | 6.0 |
| 変換率 (wt%) * | 81.3 | 83.15 | 83.09 | 76.1 | 78.82 |
| WLP 不純物 ** | | | | | |
| 総 O (ppm) | 81 | 76 | 62 | 54 | 67 |
| 総 N (ppm) | 27 | 30 | 33 | 50 | 21 |
| 収率 | | | | | |
| コークス (wt%) | 4.45 | 4.35 | 4.20 | 3.56 | 2.90 |
| 総 乾燥ガス (wt%) | 2.08 | 1.96 | 1.93 | 1.55 | 1.43 |
| 水素 | 0.16 | 0.12 | 0.12 | 0.05 | 0.04 |
| メタン | 0.68 | 0.65 | 0.64 | 0.50 | 0.46 |
| エタン | 0.44 | 0.43 | 0.41 | 0.33 | 0.28 |
| エチレン | 0.76 | 0.74 | 0.72 | 0.63 | 0.61 |
| 総 LPG (wt%) | 21.25 | 21.08 | 21.50 | 20.17 | 24.40 |
| プロパン | 1.78 | 1.76 | 1.72 | 1.47 | 1.53 |
| プロピレン | 5.53 | 5.51 | 5.56 | 5.57 | 6.75 |
| n-ブタン | 1.56 | 1.56 | 1.54 | 1.29 | 1.34 |
| イソブタン | 6.61 | 6.48 | 6.64 | 5.43 | 6.61 |
| C4 オレフィン | 5.77 | 5.77 | 6.04 | 6.41 | 8.16 |
| ガソリン (wt%) | 53.53 | 55.75 | 55.46 | 62.53 | 61.75 |
| LCO (wt%) | 12.89 | 12.23 | 11.93 | 10.37 | 8.03 |
| HCO (wt%) | 5.81 | 4.63 | 4.98 | 1.82 | 1.50 |
| オクタン価 *** | 88.05 | 84.57 | 82.79 | 73.75 | 75.41 |

*: 変換率：430 °$F^+$ 留分の 430 °$F^-$ への変換率

**: 燃料沸点範囲の液体生成物全体の中の N 及び O の不純物レベル（GC x GC (ppm) による）

***: オクタン価 (R+M)/2 は、FCC ガソリンの詳細な炭化水素 GC から推定した。

【０１０７】

表１１の結果は、熱分解油の最大２０体積％の共供給がＦＣＣユニットの性能にごくわずかな変化をもたらすだけであることを示しており、最大２０％の熱分解油の共処理が容易に実行可能であることを示している。試料Ａ又は試料Ｃの２０体積％のブレンドにより、コークスとドライガスの収量がごくわずかに減少し、ガソリンの収量がわずかに増加し、ＬＣＯとＨＣＯがわずかに減少した。これらは、ほとんどの状況で良好である。熱分解油はパラフィン系であるため、試料Ａ又は試料Ｃの２０％ブレンドにより、オクタン価が約３～５低下した。精製所の運用上の柔軟性により、これらのオクタン価のマイナス分は、ブレンド又は供給位置の調整で補うことができる。

【０１０８】

ＦＣＣユニットは、熱分解油を燃料範囲の炭化水素を分解し、不純物を減らし、ｎ－パラフィンをイソパラフィンに異性化する。これらすべての化学的性質により、熱分解油とワックスの燃料特性が向上する。熱分解油を、ＦＣＣプロセスユニットを通してゼオライト触媒とともに共供給することにより、燃料範囲内の酸素及び窒素不純物は、窒素（Ｎ）が約３００～１４００ｐｐｍから約３０ｐｐｍに、酸素（Ｏ）が約２５０～５４０ｐｐｍから約６０～８０ｐｐｍに、大幅に減少した。これらすべての共供給生成物の炭化水素組成は、典型的なＦＣＣガソリンの範囲内に十分収まっている。

【０１０９】

１００％熱分解油のＦＣＣ操作では、オクタン価の大幅なマイナス分（マイナス分は約１３～１４）を示した。これは、純粋な１００％熱分解油の処理よりも、熱分解油の共処理が好ましいことを示している。

【０１１０】

［例１１］　ＦＣＣにおける熱分解ワックスの共処理

【０１１１】

ＦＣＣにおける廃プラスチックの熱分解ワックスの共処理（ｃｏｐｒｏｃｅｓｓｉｎｇ）の影響を検討するために、試料ＥとＶＧＯを用いて、一連の実験室試験を実施した。例１０と同様に、ＶＧＯを用いた熱分解ワックスの２０％ブレンドと、純粋な熱分解ワックスのＦＣＣ性能を、純粋なＶＧＯ供給原料のＦＣＣ性能と比較した。結果を以下の表１２に要約する。

【表１２】

表 12

FCC への熱分解ワックスの共供給の評価

| 供給原料 | 100% VGO | 20/80 vol%<br>ブレンド<br>試料 E/ VGO | 100% 試料 E |
|---|---|---|---|
| 触媒 / 油 (wt/wt) | 6.5 | 6.5 | 6.5 |
| 変換率 (wt%) * | 82.75 | 84.17 | 91.31 |
| 収率 | | | |
| コークス (wt%) | 4.78 | 4.76 | 4.26 |
| 総 乾燥ガス (wt%) | 2.11 | 2.05 | 1.79 |
| 水素 | 0.16 | 0.14 | 0.07 |
| メタン | 0.69 | 0.67 | 0.58 |
| エタン | 0.44 | 0.43 | 0.37 |
| エチレン | 0.78 | 0.77 | 0.73 |
| 総 LPG (wt%) | 21.71 | 23.15 | 31.79 |
| プロパン | 1.87 | 1.93 | 2.28 |
| プロピレン | 5.54 | 5.98 | 8.59 |
| n-ブタン | 1.65 | 1.74 | 2.15 |
| イソブタン | 6.91 | 7.25 | 8.88 |
| C4 オレフィン | 5.74 | 6.25 | 9.89 |
| ガソリン (wt%) | 54.16 | 54.21 | 53.47 |
| LCO (wt%) | 12.42 | 11.59 | 6.71 |
| HCO (wt%) | 4.83 | 4.24 | 1.99 |
| オクタン価 *** | 89.95 | 88.38 | 83.52 |

*: 変換率：430 °F$^{+}$ 留分の 430 °F$^{-}$ への変換率

**: オクタン価 (R+M)/2 は、FCC ガソリンの詳細な炭化水素 GC から推定した。

【０１１２】

表１２の結果は、熱分解ワックスの最大２０体積％の共供給がＦＣＣユニットの性能にごくわずかな変化をもたらすだけであることを示しており、最大２０％の熱分解ワックスの共処理が容易に実行可能であることを示している。試料Ｅの２０体積％のブレンドにより、コークスと乾燥ガスの収量はほとんど変化せず、ＬＰＧオレフィンの収量が著しく増加し、ガソリンの収量がごくわずかに増加し、ＬＣＯとＨＣＯがわずかに減少した。これらは、ほとんどの状況で良好である。熱分解油ワックスはパラフィン系であるため、試料Ｅの２０％ブレンドにより、オクタン価がわずかに１．５低下した。精製所のブレンドの柔軟性により、このオクタン価のマイナス分は、わずかなブレンドの調整で簡単に補うこ

とができる。

【０１１３】

１００％熱分解ワックスのＦＣＣ操作では、変換率が大幅に増加し、オクタン価のマイナス分（マイナス分は６）を示した。これは、１００％熱分解ワックスの処理よりも、熱分解ワックスの共処理が好ましいことを示している。

【０１１４】

［例１２］　エチレン製造のためのスチームクラッカーへのリサイクルされた$C_3$ＬＰＧ流の供給と、それに続くポリエチレン樹脂及びポリエチレンの消費者向け製品の製造

【０１１５】

図３に示すように、熱分解生成物をＦＣＣユニットに共供給することを介して生成された、プロパン及びプロピレンを含む$C_3$ＬＰＧ流を分離し、スチームクラッカーに供給して、リサイクル成分を含むエチレンを生成する。次いで、エチレンは、重合ユニットへと処理され、リサイクルポリエチレン／ポリプロピレン由来の材料を含むポリエチレン樹脂が生成される。新しく生成されたポリエチレンは、完全に未使用の石油資源から作られた未使用のポリエチレンと見分けがつかないほどの高品質を有している。このリサイクルされた材料を含むポリエチレン樹脂を、さらに処理して、消費者向け製品のニーズに合う様々なポリエチレン製品を製造する。これらのポリエチレンの消費者向け製品は、化学的にリサイクルされた循環型ポリマーを含んでいるが、それらの製品の品質は、完全に未使用のポリエチレンポリマーから作られたものと見分けがつかない。これらの化学的にリサイクルされたポリマー製品は、未使用のポリマーから作られたポリマー製品よりも品質が劣る機械的にリサイクルされたポリマー製品とは異なる。

【０１１６】

［例１３］　リサイクル成分を含む高品質のガソリン、ジェット、及びディーゼル製品の製造

【０１１７】

例１０及び例１１に示すように、ＦＣＣユニットへの熱分解油及び／又はワックスの共供給により、リサイクル成分を含むかなりの量の$C_3-C_5$オレフィン、及びガソリン、ジェット、ディーゼル製品が生成される。リサイクルされたオレフィンを含む、$C_4$流のみ又は$C_4-C_5$流は、ＦＣＣライトエンド回収ユニットから分離され、アルキレーションユニットに供給される。アルキレーション反応器でのＬＰＧオレフィンとイソブタンの反応により、リサイクル成分を含むｎ－ブタン及びアルキレートガソリンが生成される。アルキレートガソリン及びｎ－ブタンは、貴重なガソリンのブレンド成分である。重質留分は、水素化分解ユニットでさらにアップグレードされ、高品質のガソリン、ジェット及びディーゼル製品を製造する。

【０１１８】

前述の例は、熱分解を介したケミカルリサイクルと、それに続く効率的な統合を介した精製所での熱分解生成物の共供給によって、大量のポリエチレン及びポリプロピレン由来の廃プラスチックをリサイクルする新しい効果的な方法を明確に示している。これらの例は、ＦＣＣユニットの前に、ろ過／金属酸化物処理を行うことの利点も示している。この統合により、高品質の燃料及び循環型ポリマーの製造が可能になる。

【０１１９】

本開示で使用される場合、「含む（ｃｏｍｐｒｉｓｅｓ）」又は「含む（ｃｏｍｐｒｉｓｉｎｇ）」という単語は、オープンエンドの移行語として意図され、指示された要素を包含することを意味するが、必ずしも他の指示されない要素を除外するものではない。「本質的に・・・からなる（ｃｏｎｓｉｓｔｓ　ｅｓｓｅｎｔｉａｌｌｙ　ｏｆ）」又は「本質的に・・・からなる（ｃｏｎｓｉｓｔｉｎｇ　ｅｓｓｅｎｔｉａｌｌｙ　ｏｆ）」という句は、構成にとって本質的に重要な他の要素を除外することを意味することが意図されている。「からなる（ｃｏｎｓｉｓｔｉｎｇ　ｏｆ）」又は「からなる（ｃｏｎｓｉｓｔｓ　ｏｆ）」という句は、微量の不純物のみを除いて、記載されている要素以外のすべてを除外することを意味する移行句として意図されている。

【０１２０】
本明細書で参照されるすべての特許及び刊行物は、本明細書と矛盾しない範囲で参照により本明細書に組み込まれる。上記の実施形態の特定の上記の構造、機能、及び操作は、本発明を実施するために必要ではなく、単に例示的な実施形態又は複数の実施形態を完全にするために説明に含まれることが理解されよう。さらに、上記の参照された特許及び刊行物に記載されている特定の構造、機能、及び操作は、本発明と組み合わせて実施することができるが、それらはその実施に必須ではないことが理解されよう。したがって、本発明は、添付の特許請求の範囲によって定義される本発明の精神及び範囲から実際に逸脱することなく、具体的に説明されるように実施され得ることが理解されるべきである。
本願の出願当初の特許請求の範囲に係る発明の内容は、以下の通りである。
［項１］
廃プラスチックを、ポリエチレン重合のためのリサイクルに変換するための連続プロセスであって、
（ａ）　ポリエチレン及び／又はポリプロピレンを含む廃プラスチックを選択する工程、
（ｂ）　（ａ）からの前記廃プラスチックを、熱分解反応器に通して、ポリオレフィン廃棄物の少なくとも一部を熱的に分解し、熱分解された流出物を生成する工程、
（ｃ）　前記熱分解された流出物を、オフガス、熱分解油（ナフサ、ディーゼル及び重質留分を含む）、並びにチャーに分離する工程、
（ｄ）　（ｃ）からの前記熱分解油を、ろ過／金属酸化物処理に通す工程、
（ｅ）　処理された前記熱分解油を回収し、それを精製ＦＣＣユニットに通す工程、
（ｆ）　前記ＦＣＣユニットから、液化石油ガス$C_3$オレフィン／パラフィン混合物留分を回収する工程、
（ｇ）　前記液化石油ガス$C_3$オレフィン／パラフィン混合物留分を、エチレン製造用にスチームクラッカーに通す工程、
を含む、上記プロセス。
［項２］
ガソリン及び重質留分を、精製ＦＣＣユニットから回収する、項１に記載のプロセス。
［項３］
（ｇ）で製造したエチレンを、その後、重合する、項１に記載のプロセス。
［項４］
ポリエチレン生成物が、重合されたエチレンから調製される、項３に記載のプロセス。
［項５］
前記ＦＣＣユニットによって生成されるガソリンの量が、リサイクルされた熱分解油で増加する、項２に記載のプロセス。
［項６］
前記ろ過において、平均直径５ミクロン以下の細孔を有するフィルターを用いる、項１に記載のプロセス。
［項７］
前記細孔の平均直径が１ミクロン未満である、項６に記載のプロセス。
［項８］
前記金属酸化物処理が、ＣａＯ、ＺｎＯ、ＭｇＯ、ＮｉＯ、$MoO_3$、アルミナ、シリカ、シリカ－アルミナ、若しくは粘土又はそれらの混合物から選択される金属酸化物を含む、項１に記載のプロセス。
［項９］
前記金属酸化物処理が、２００°Ｆ（９３℃）を超える温度で行われる、項１に記載のプロセス。
［項１０］
（ａ）で選択された廃プラスチックが、プラスチック分類グループ２、４、及び／又は５からのものである、項１に記載のプロセス。
［項１１］

前記ろ過／金属酸化物処理が、ＦＣＣユニットを含む精製所で行われる、項１に記載のプロセス。
［項１２］
ろ過が熱分解設備で行われ、金属酸化物処理がＦＣＣユニットを含む精製所で行われる、項１に記載のプロセス。
［項１３］
ろ過処理後、ヘプタン不溶分の含有量が０．１重量％未満に減少する、項１に記載のプロセス。
［項１４］
金属酸化物処理後、塩化物含有量が５ｐｐｍ未満に減少する、項１に記載のプロセス。
［項１５］
金属酸化物処理後、総金属不純物含有量が１０ｐｐｍ未満である、項１に記載のプロセス。
［項１６］
（ｄ）のろ過／金属酸化物処理において、固体微粒子及び塩化物の低減が達成され、精製ＦＣＣユニットによって、Ｓ、ジエン、オレフィン、及びＮの低減が達成される、項１に記載のプロセス。
［項１７］
熱分解油のディーゼル及び重質留分のみ、又は熱分解油の重質留分のみが、ろ過及び金属酸化物処理に通される、項１に記載のプロセス。
［項１８］
（ｅ）で回収された処理された熱分解油が、最初にＦＣＣ前処理ユニットに通されて、そこから流出物が回収され、その回収された流出物が、精製ＦＣＣユニットに通される、項１に記載のプロセス。
［項１９］
（ｄ）のろ過／金属酸化物処理において、固体微粒子及び塩化物の低減が達成され、ＦＣＣ供給前処理ユニットにおいて、Ｓ、ジエン、オレフィン及びＮの低減が達成される、項１８に記載のプロセス。
［項２０］
廃プラスチックを、ポリエチレン重合のためのリサイクルに変換するための連続プロセスであって、
（ａ）　ポリエチレン及び／又はポリプロピレンを含む廃プラスチックを選択する工程、
（ｂ）　（ａ）からの前記廃プラスチックを、熱分解反応器に通して、ポリオレフィン廃棄物の少なくとも一部を熱的に分解し、熱分解された流出物を生成する工程、
（ｃ）　前記熱分解された流出物を、オフガス、熱分解油（ナフサ、ディーゼル及び重質留分を含む）、並びにチャーに分離する工程、
（ｄ）　（ｃ）からの前記熱分解油を、ろ過／金属酸化物処理に通す工程、
（ｅ）　処理された前記熱分解油を回収し、それを精製所に送る工程、
を含む、上記プロセス。
［項２１］
前記ろ過において、平均直径５ミクロン以下の細孔を有するフィルターを用いる、項２０に記載のプロセス。
［項２２］
前記細孔の平均直径が１ミクロン未満である、項２１に記載のプロセス。
［項２３］
前記金属酸化物処理が、ＣａＯ、ＺｎＯ、ＭｇＯ、アルミナ、シリカ若しくはシリカ－アルミナ、又はそれらの混合物から選択される金属酸化物を含む、項２０に記載のプロセス。
［項２４］
前記金属酸化物処理が、２００°Ｆ（９３℃）を超える温度で行われる、項２０に記載

のプロセス。

［項２５］

ろ過処理後、ヘプタン不溶分の含有量が０．１重量％未満に減少する、項２０に記載のプロセス。

［項２６］

金属酸化物処理後、塩化物含有量が５ｐｐｍ未満に減少する、項２０に記載のプロセス。

［項２７］

金属酸化物処理後、総金属不純物含有量が１０ｐｐｍ未満である、項２０に記載のプロセス。

［項２８］

ろ過が熱分解設備で行われ、金属酸化物処理がＦＣＣユニットを含む精製所で行われる、項２０に記載のプロセス。

［項２９］

（ａ）で選択された廃プラスチックが、プラスチック分類グループ２、４、及び／又は５からのものである、項２０に記載のプロセス。

［項３０］

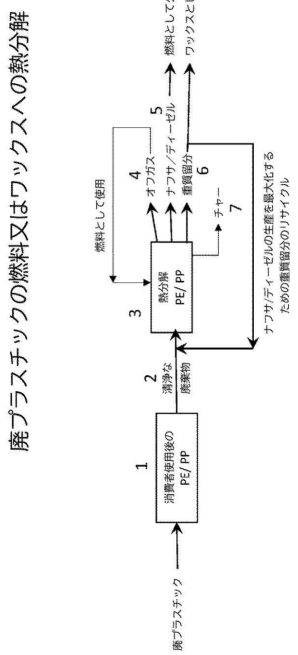
精製所で持続可能な燃料製品を製造し、該製品を混合してガソリン、ジェット及び／又はディーゼル製品を製造することをさらに含む、項２０に記載のプロセス。

［項３１］

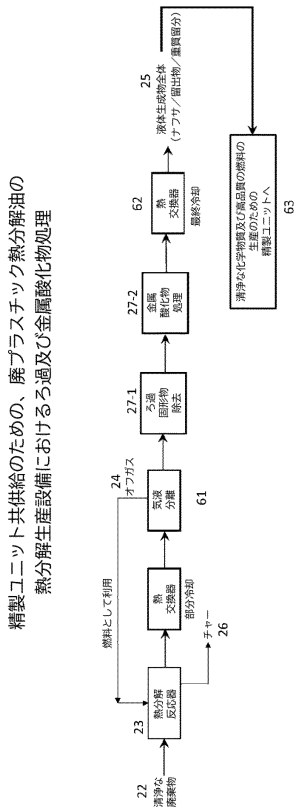
ジェット燃料製品が製造される、項３０に記載のプロセス。

【図面】

【図１】

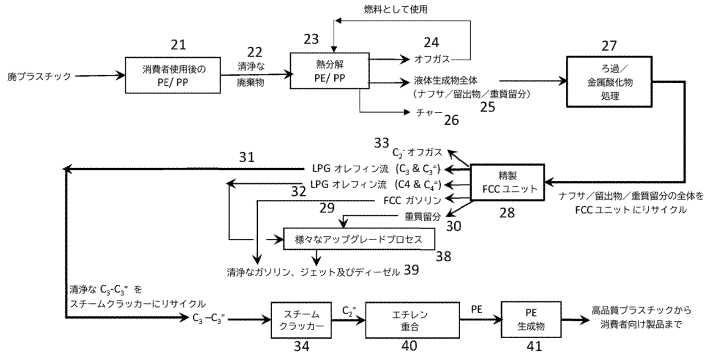



【図２】



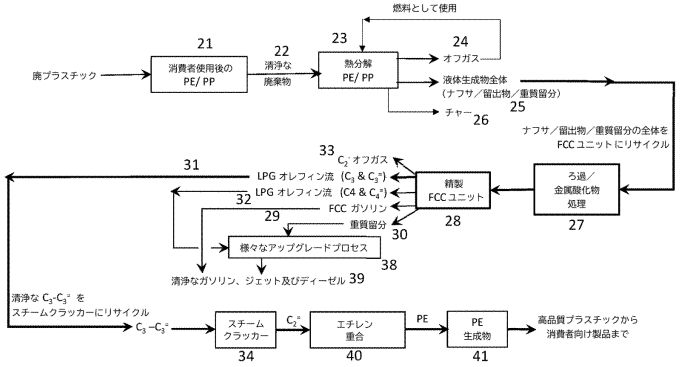
【図３】

ＰＥリサイクルのためのサーキュラーエコノミーの確立を目的とする、
精製ユニット共供給のための、廃プラスチックからの熱分解生成物のアップグレード



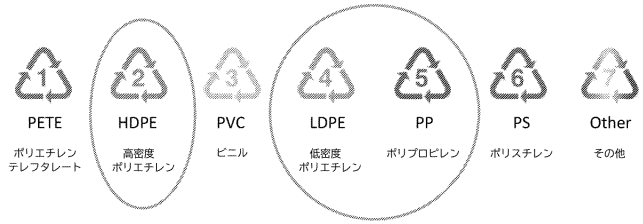

【図４】

ＰＥリサイクルのためのサーキュラーエコノミーの確立を目的とする、
精製ユニット共供給のための、廃プラスチックからの熱分解生成物のアップグレード




【図５】

廃プラスチックのリサイクルに関するプラスチックのタイプ分類



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平１１－０６１１４７（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－２０４４４６（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－０４０９７０（ＪＰ，Ａ）
米国特許出願公開第２０１８／００１００５０（ＵＳ，Ａ１）
特開２０００－０８０３８０（ＪＰ，Ａ）
米国特許出願公開第２０１９／００９１６０３（ＵＳ，Ａ１）
特開平０９－０４８９８３（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－０４８９８１（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－０４８９８２（ＪＰ，Ａ）
特表２００５－５２８４７５（ＪＰ，Ａ）
特表２０１９－５３４９２６（ＪＰ，Ａ）
特表２０１６－５１３１４７（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－３１０７７８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野 (Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ１０Ｇ １／００－９９／００
Ｃ０８Ｊ １１／１２