(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年8月3日(03.08.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/145544 A1

(51) 国際特許分類:
*C10G 1/10* (2006.01)　*C10G 9/36* (2006.01)
*C08J 11/12* (2006.01)　*C10G 47/00* (2006.01)
*C10B 53/07* (2006.01)　*C10G 69/06* (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2023/001222

(22) 国際出願日：　2023年1月17日(17.01.2023)

(25) 国際出願の言語：　日本語

(26) 国際公開の言語：　日本語

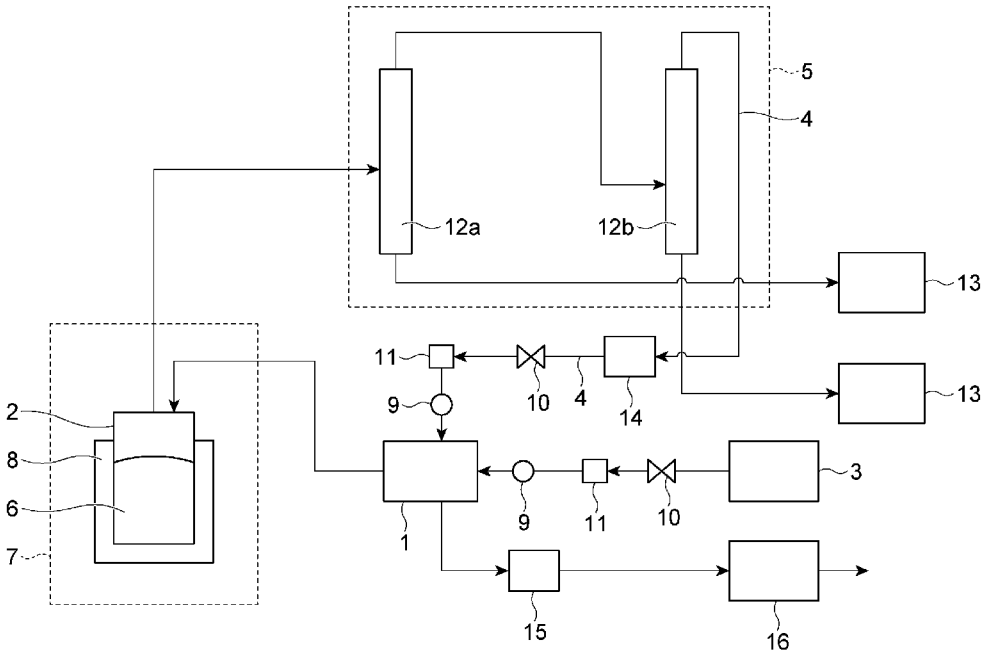
(30) 優先権データ：
特願 2022-010859　2022年1月27日(27.01.2022)　JP

(71) 出願人：ＥＮＥＯＳ株式会社 (**ENEOS CORPORATION**) [JP/JP]；〒1008162 東京都千代田区大手町一丁目１番２号 Tokyo (JP).
株式会社ブリヂストン (**BRIDGESTONE CORPORATION**) [JP/JP]；〒1048340 東京都中央区京橋三丁目１番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者：小林　正英 (**KOBAYASHI Masahide**)；〒1008162 東京都千代田区大手町一丁目１番２号 ＥＮＥＯＳ株式会社内 Tokyo (JP). 漆迫 尚子(**URUSHIZAKO Naoko**)；〒1008162 東京都千代田区大手町一丁目１番２号 ＥＮＥＯＳ株式会社内 Tokyo (JP). 岩本 里菜(**IWAMOTO Rina**)；〒1008162 東京都千代田区大手町一丁目１番２号 ＥＮＥＯＳ株式会社内 Tokyo (JP). 伊田 領二(**IDA Ryoji**)；〒1008162 東京都千代田区大手町一丁目１番２号 ＥＮＥＯＳ株式会社内 Tokyo (JP). 北條 将広 (**HOJO Masahiro**)；〒1048340 東京都中央区京橋三丁目１番１号 株式会社ブ

(54) **Title:** PRODUCTION METHOD FOR CHEMICAL PRODUCTS AND CARBIDES

(54) 発明の名称： 化成品及び炭化物の製造方法




(57) **Abstract:** This production method for chemical products and carbides comprises: a pyrolysis step for causing pyrolysis of a pulverized product of waste tires, to obtain a first gas fraction, a pyrolysis oil, and a residual fraction; a carbide recovery step for recovering carbides from the residual fraction; a hydrogenolysis step for causing hydrogenolysis of a raw material oil containing at least a portion of the pyrolysis oil, to obtain a second gas fraction, a light fraction, and a heavy fraction: and a steam-cracking step for causing steam cracking of a steam-cracking raw material oil containing at least

WO 2023/145544 A1

［続葉有］

リヂストン内 Tokyo (JP). 田原 聖一(**TAHARA Seiichi**); 〒1048340 東京都中央区京橋三丁目１番１号 株式会社ブリヂストン内 Tokyo (JP). 奥野 明(**OKUNO Akira**); 〒1048340 東京都中央区京橋三丁目１番１号 株式会社ブリヂストン内 Tokyo (JP). 久野 井戸田 毬乃(**KUNO ITODA Marino**); 〒1048340 東京都中央区京橋三丁目１番１号 株式会社ブリヂストン内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(**HASEGAWA Yoshiki et al.**); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目１番１号丸の内 ＭＹ ＰＬＡＺＡ（明治安田生命ビル） ９階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

— 国際調査報告（条約第21条(3)）

a portion of the light fraction, to obtain a raw material for producing chemical products and carbides. The pyrolysis temperature for causing pyrolysis is 350-750°C. The raw material oil in the hydrogenolysis step contains a low-boiling-point raw material and a high-boiling-point raw material. The contained amount of the high-boiling-point raw material is at least 15 mass% of the total amount of the raw material oil.

(57) 要約：廃タイヤ類の破砕物の熱分解により、第一のガス分と、熱分解油と、残渣分とを得る熱分解工程と、残渣分から炭化物を回収する炭化物回収工程と、熱分解油の少なくとも一部を含有する原料油の水素化分解により、第二のガス分と、軽質分と、重質分と、を得る水素化分解工程と、軽質分の少なくとも一部を含有するスチームクラッキング原料油のスチームクラッキングにより、化成品と炭化物製造用原料とを得るスチームクラッキング工程と、を備え、熱分解の熱分解温度が３５０～７５０℃であり、水素化分解工程において原料油が低沸点原料と高沸点原料とを含有し、高沸点原料の含有量が原料油の全量基準で１５質量％以上である、化成品及び炭化物の製造方法。

# 明　細　書

## 発明の名称 ： 化成品及び炭化物の製造方法

## 技術分野

[0001]　本発明は、化成品及び炭化物の製造方法に関する。

## 背景技術

[0002]　近年、廃タイヤ類、廃ゴム類、廃プラスチック類等の廃材の再利用の方法として、熱分解等による化成品への変換が検討されている（例えば、特許文献１）。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0003] 特許文献1：特表２０１９－５３３０４１号公報

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0004]　廃材の再利用においては、廃材の種類、品質等が必ずしも一定ではないこと、既存の設備を活用できるプロセスが求められること、等の理由から、多様なプロセスの開発が望まれている。

[0005]　本発明は、廃タイヤ類から、化成品を効率良く製造可能であり、併せて炭化物も効率良く得ることが可能な、新規の化成品及び炭化物の製造方法を提供することを目的とする。

## 課題を解決するための手段

[0006]　本発明の一態様は、例えば以下の［１］～［１１］に関する。

［１］

廃タイヤ類の破砕物の熱分解により、第一のガス分と、熱分解油と、残渣分とを得る熱分解工程と、

前記残渣分から炭化物を回収する炭化物回収工程と、

前記熱分解油の少なくとも一部を含有する原料油の水素化分解により、第二のガス分と、沸点３５０℃以下の軽質分と、沸点３５０℃を超える重質分

と、を得る水素化分解工程と、

前記軽質分の少なくとも一部を含有するスチームクラッキング原料油のスチームクラッキングにより、化成品と、１０％留出温度が１９０℃以上の重質留分からなる炭化物製造用原料とを得るスチームクラッキング工程と、

を備え、

前記熱分解の熱分解温度が３５０～７５０℃であり、

前記水素化分解工程において、前記原料油が、沸点が３５０℃以下の低沸点原料と沸点が３５０℃を超える高沸点原料とを含有し、前記高沸点原料の含有量が、前記原料油の全量基準で１５質量％以上である、

化成品及び炭化物の製造方法。

［２］

前記熱分解工程において、前記第一のガス分、前記熱分解油及び前記残渣分の合計量に対する、前記熱分解油の量が４０質量％以上である、［１］に記載の製造方法。

［３］

前記熱分解工程において、前記第一のガス分、前記熱分解油及び前記残渣分の合計量に対する、前記第一のガス分の量が２５質量％以下である、［１］又は［２］に記載の製造方法。

［４］

前記熱分解工程において、前記第一のガス分、前記熱分解油及び前記残渣分の合計量に対する、前記熱分解油の量が８０質量％以下である、［１］～［３］のいずれか一つに記載の製造方法。

［５］

前記熱分解油の１０％留出温度が９０℃以上、９０％留出温度が３５０℃以上である、［１］～［４］のいずれか一つに記載の製造方法。

［６］

前記水素化分解工程において、前記原料油中の前記高沸点原料の含有量が、前記原料油の全量基準で７０質量％以下である、［１］～［５］のいずれ

か一つに記載の製造方法。

［７］

前記水素化分解工程が、水素化分解触媒の存在下で前記原料油を水素化分解する工程である、［１］～［６］のいずれか一つに記載の製造方法。

［８］

前記水素化分解触媒が、Ｎｉ系触媒を含有する、［７］に記載の製造方法。

［９］

前記水素化分解工程において、前記原料油中の窒素分が２０００質量ｐｐｍ以上であり、前記軽質分中の窒素分が２５質量ｐｐｍ以下である、［１］～［８］のいずれか一つに記載の製造方法。

［１０］

前記水素化分解工程における前記原料油が、前記熱分解油である、［１］～［９］のいずれか一つに記載の製造方法。

［１１］

前記炭化物製造用原料の熱分解又は不完全燃焼により、炭化物を得る炭化物製造工程を更に含む、［１］～［１０］のいずれか一つに記載の製造方法。

## 発明の効果

[0007] 本発明によれば、廃タイヤ類から、化成品を効率良く製造可能であり、併せて炭化物も効率良く得ることが可能な、新規の化成品及び炭化物の製造方法が提供される。

## 図面の簡単な説明

[0008] [図1]熱分解装置の一例を示す概略図である。

[図2]化成品及び炭化物の製造方法を実施するシステムの一例を示す概略図である。

## 発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。

[0010] 本実施形態の化成品及び炭化物の製造方法は、廃タイヤ類の破砕物の熱分解により、第一のガス分と、熱分解油と、残渣分とを得る熱分解工程と、残渣分から炭化物を回収する炭化物回収工程と、熱分解油の少なくとも一部を含有する原料油の水素化分解により、第二のガス分と、沸点３５０℃以下の軽質分と、沸点３５０℃を超える重質分と、を得る水素化分解工程と、軽質分の少なくとも一部を含有するスチームクラッキング原料油のスチームクラッキングにより、化成品と、１０％留出温度が１９０℃以上の重質留分からなる炭化物製造用原料とを得るスチームクラッキング工程と、を備える。

[0011] 本実施形態の熱分解工程において、熱分解の熱分解温度は３５０～７５０℃である。また、本実施形態の水素化分解工程において、原料油は、沸点が３５０℃以下の低沸点原料と沸点が３５０℃を超える高沸点原料とを含有し、高沸点原料の含有量が、原料油の全量基準で１５質量％以上である。

[0012] 本実施形態の製造方法では、熱分解工程における熱分解温度を上記所定範囲内とし、水素化工程における原料を、低沸点原料と高沸点原料とを含むものとすることにより、廃タイヤ類から化成品を効率良く製造することができる。

[0013] また、本実施形態の製造方法では、熱分解工程における熱分解温度を上記所定範囲内とすることで、熱分解工程の残渣分から、ゴム用の添加剤、樹脂用添加剤、着色剤等の用途に適用可能な粉末状の炭化物を回収できる。また、本実施形態の製造方法では、熱分解工程における熱分解温度を上記所定範囲内とし、水素化工程における原料を、低沸点原料と高沸点原料とを含むものとすることにより、スチームクラッキング工程で得られる重質留分が、炭化物（特にカーボンブラック）の製造用の原料として好適なものとなる。このため、本実施形態の製造方法では、化成品を効率良く製造しつつ、炭化物も効率良く製造することができる。

[0014] 以下、本発明の各工程について詳述する。

[0015] （熱分解工程）

熱分解工程は、廃タイヤ類の破砕物（以下、単に廃材ともいう）の熱分解

により、第一のガス分と、熱分解油と、残渣分とを得る工程である。

[0016] 廃タイヤ類は、金属分を含有する場合がある。例えば、廃タイヤ類は、タイヤの骨材であるスチールコード、ワイヤ等の金属分を含んでいてもよい。

[0017] 廃タイヤ類が金属分を含有する場合、本実施形態の製造方法は、廃タイヤ類又はその破砕物から金属分を除去する除去工程を更に備えていてもよい。廃タイヤ類又はその破砕物から金属分を除去する方法は特に限定されず、例えば、磁石、ふるい等を用いて除去する方法が挙げられる。

[0018] なお、廃タイヤ類中の金属分は、必ずしも熱分解工程の前に除去する必要はない。例えば、廃タイヤ類が金属分を含有する場合、熱分解工程では、第一のガス分と、熱分解油と、残渣分及び金属分の混合物とが得られる。本実施形態の製造方法は、当該混合物から金属分を除去する除去工程を更に備えていてもよい。混合物から金属分を除去する方法は特に限定されず、例えば、磁石、ふるい等を用いて除去する方法が挙げられる。

[0019] 廃タイヤ類の破砕方法は特に限定されず、例えば、一軸粉砕機又は二軸粉砕機による機械的粉砕、ウオータージェットによる粉砕、冷凍粉砕、レーザー粉砕等の方法であってよい。

[0020] 廃タイヤ類の破砕物の熱分解は、例えば、廃タイヤ類の破砕物を熱分解炉に収容し、該熱分解炉に高温ガスを供給し、廃タイヤ類の破砕物と高温ガスとを接触させることで行うことができる。高温ガスは、酸素を実質的に含有しない無酸素ガス（例えば、酸素含有量が１体積％以下のガス）であることが好ましい。高温ガスは、酸素及び酸化物以外のガスであればよく、例えば、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガス、水素、炭素数１～４の炭化水素などであってよい。熱分解炉は、特に限定されず、例えば、釜式熱分解炉、流動床式熱分解炉、キルン式熱分解炉等であってよい。

[0021] 熱分解工程における熱分解温度（高温ガスの温度）は、３５０℃以上であり、化成品収率がより向上する観点、残渣分から粉末状の炭化物がより容易に得られるようになる観点、得られた粉末状の炭化物を樹脂、エラストマー等へ添加した際の分散性がより向上する観点、及び、スチームクラッキング

工程で得られる重質留分が炭化物製造用原料（特にカーボンブラック製造用原料）としてより好適となる観点からは、好ましくは３７０℃以上、より好ましくは３９０℃以上である。また、熱分解工程における熱分解温度（高温ガスの温度）は、例えば７５０℃以下であってよく、化成品収率がより向上する観点、残渣分から粉末状の炭化物がより容易に得られるようになる観点、及び、スチームクラッキング工程で得られる重質留分が炭化物製造用原料（特にカーボンブラック製造用原料）としてより好適となる観点からは、好ましくは７３０℃以下、より好ましくは７１０℃以下である。なお、このような温度範囲であると、後述の好適な生成物（第一のガス分、熱分解油及び残渣分）の量を満たしやすく、また、高沸点原料の含有量が好適な範囲内にある原料油を得られやすくなる傾向がある。

すなわち、熱分解工程における熱分解温度（高温ガスの温度）は、例えば３５０～７５０℃、３５０～７３０℃、３５０～７１０℃、３７０～７５０℃、３７０～７３０℃、３７０～７１０℃、３９０～７５０℃、３９０～７３０℃又は３９０～７１０℃であってもよい。

[0022] 熱分解は、熱分解触媒の存在下で実施してよく、熱分解触媒の非存在下で実施してもよい。熱分解触媒としては、通常の石油化学の熱分解で使用される触媒を特に制限無く使用できる。熱分解触媒としては、酸性触媒であってよく、塩基性触媒であってもよい。酸性触媒としては、例えば、アルミノケイ酸塩を含む触媒が挙げられる。アルミノケイ酸塩としては、例えば、ゼオライト、モンモリロナイト等のスメクタイトグループが挙げられる。モンモリロナイトを含む触媒としては、例えば、活性白土、酸性白土、ベントナイト等の粘土類又は鉱物が挙げられる。また、塩基性触媒としては、例えば、炭酸ナトリウム等の炭酸塩を使用することができる。

[0023] 熱分解の諸条件は、例えば、得られる成分比、得られる熱分解油の性状等が後述の好適な範囲内となるよう、適宜調整してよい。

[0024] 熱分解工程では、第一のガス分、熱分解油及び残渣分が得られる。なお、残渣分は上述のとおり、金属分との混合物として得られてもよい。熱分解工

程では、例えば、熱分解炉において熱分解ガスが生成し、当該熱分解ガスを冷却することで、油分としての熱分解油を回収することができる。また、熱分解工程では、例えば、熱分解ガスを冷却して油分を回収した後の残ガスとして、第一のガス分を回収することができる。また、熱分解工程では、例えば、熱分解後に熱分解炉に残存する固形分として、残渣分を回収することができる。

[0025] 熱分解工程において、第一のガス分、熱分解油及び残渣分の合計量に対する、熱分解油の量は、例えば４０質量％以上であってよい。水素化分解工程及びスチームクラッキング工程を経て得られる化成品の収率を向上させる観点からは、熱分解工程において、第一のガス分、熱分解油及び残渣分の合計量に対する、熱分解油の量は、好ましくは４５質量％以上、より好ましくは４８質量％以上、更に好ましくは５０質量％以上であり、５１質量％以上又は５２質量％以上であってもよい。また、熱分解工程において、第一のガス分、熱分解油及び残渣分の合計量に対する、熱分解油の量は、例えば８０質量％以下であってよく、好ましくは７５質量％以下、より好ましくは７０質量％以下、更に好ましくは６５質量％以下であり、６０質量％以下であってもよい。

すなわち、熱分解工程において、第一のガス分、熱分解油及び残渣分の合計量に対する、熱分解油の量は、例えば４０～８０質量％、４０～７５質量％、４０～７０質量％、４０～６５質量％、４０～６０質量％、４５～８０質量％、４５～７５質量％、４５～７０質量％、４５～６５質量％、４５～６０質量％、４８～８０質量％、４８～７５質量％、４８～７０質量％、４８～６５質量％、４８～６０質量％、５０～８０質量％、５０～７５質量％、５０～７０質量％、５０～６５質量％、５０～６０質量％、５１～８０質量％、５１～７５質量％、５１～７０質量％、５１～６５質量％、５１～６０質量％、５２～８０質量％、５２～７５質量％、５２～７０質量％、５２～６５質量％又は５２～６０質量％であってもよい。

[0026] なお、従来、廃材の処理方法では、できるだけ多くの量の廃材を処理しよ

うとする観点から、残渣分が少なく、ガス分が多くなる条件で熱分解を実施することが主に検討されている（例えば特許文献１）。これに対して、本実施形態の製造方法では、敢えて、熱分解油の量が上記範囲内となる条件で熱分解を行うことで、水素化分解工程及びスチームクラッキング工程を経て得られる化成品の収率がより向上し、残渣分から粉末状の炭化物がより容易に得られるようになり、且つ、スチームクラッキング工程で得られる重質留分が炭化物製造用原料としてより好適となる。

[0027] 熱分解工程において、第一のガス分、熱分解油及び残渣分の合計量に対する、第一のガス分の量は、例えば２５質量％以下である。水素化分解工程及びスチームクラッキング工程を経て得られる化成品の収率を向上させる観点からは、熱分解工程において、第一のガス分、熱分解油及び残渣分の合計量に対する、第一のガス分の量は、好ましくは２０質量％以下、より好ましくは１５質量％以下であり、１３質量％以下又は１０質量％以下であってもよい。第一のガス分の量が２５質量％以下となる熱分解条件であれば、破砕物の熱分解の過度な進行による、熱分解油の収率低下を抑制できる。すなわち、上記熱分解条件であれば、破砕物の熱分解によって生じた熱分解油が更に熱分解されてガス分となることを抑制でき、水素化分解工程及びスチームクラッキング工程を経て化成品となり得る熱分解油の収率をより向上でき、ひいては、化成品の収率がより向上する。

[0028] また、第一のガス分、熱分解油及び残渣分の合計量に対する、第一のガス分の量は、例えば０．１質量％以上であってよく、０．５質量％以上、０．７質量％以上、１質量％以上、１．３質量％以上又は１．５質量％以上であってもよい。破砕物に例えば塩素分が含まれる場合、熱分解により破砕物中の塩素分の一部は塩素ガス等としてガス化する。すなわち、破砕物に含まれる塩素分の一部が、第一のガス分の一部として取り除かれる。よって、熱分解工程において第一のガス分が所定量発生する場合、熱分解工程において第一のガス分が発生しない場合と比べて、熱分解油に含まれる塩素分を低減することができる。このため、第一のガス分が所定量発生する熱分解条件とす

ることで、熱分解油に対する水素化分解工程及びスチームクラッキング原料油に対するスチームクラッキング工程を経て得られる化成品の純度がより向上する。また、水素化分解工程で触媒を用いる場合、塩素分に起因する触媒への被毒を抑制でき、触媒の劣化を抑制できる。なお、上述では、塩素分で例示したが、破砕物に窒素分、硫黄分、塩素分以外のハロゲン元素分等が含まれる場合も、同様である。

すなわち、第一のガス分、熱分解油及び残渣分の合計量に対する、第一のガス分の量は、例えば０．１～２５質量%、０．１～２０質量%、０．１～１５質量%、０．１～１３質量%、０．１～１０質量%、０．５～２５質量%、０．５～２０質量%、０．５～１５質量%、０．５～１３質量%、０．５～１０質量%、０．７～２５質量%、０．７～２０質量%、０．７～１５質量%、０．７～１３質量%、０．７～１０質量%、１～２５質量%、１～２０質量%、１～１５質量%、１～１３質量%、１～１０質量%、１．３～２５質量%、１．３～２０質量%、１．３～１５質量%、１．３～１３質量%、１．３～１０質量%、１．５～２５質量%、１．５～２０質量%、１．５～１５質量%、１．５～１３質量%又は１．５～１０質量%であってもよい。

[0029] 熱分解工程において、第一のガス分、熱分解油及び残渣分の合計量に対する、残渣分の量は、例えば１０質量%以上であってよく、水素化分解工程及びスチームクラッキング工程を経て得られる化成品の収率を向上させる観点、及び、残渣分として回収される炭化物の収率を向上させる観点からは、好ましくは１５質量%以上、より好ましくは２０質量%以上である。残渣分の量が１０質量%以上となる熱分解条件であれば、破砕物の熱分解の過度な進行による、熱分解油の収率低下を抑制できる。すなわち、上記熱分解条件であれば、破砕物の熱分解によって生じた熱分解油が更に熱分解されてガス分となることを抑制でき、水素化分解工程及びスチームクラッキング工程を経て化成品となり得る熱分解油の収率をより向上でき、ひいては、化成品の収率がより向上する。また、炭化物をより多く回収する観点からも、上記範囲

が好ましい。

[0030] また、第一のガス分、熱分解油及び残渣分の合計量に対する、残渣分の量は、例えば６０質量％以下であってよく、水素化分解工程及びスチームクラッキング工程を経て得られる化成品の収率を向上させる観点、及び、残渣分から粉末状の炭化物がより容易に得られるようになる観点からは、好ましくは５５質量％以下、より好ましくは５０質量％以下、更に好ましくは４５質量％以下であり、４０質量％以下であってもよい。第一のガス分、熱分解油及び残渣分の合計量に対する、残渣分の量が大きくなるにつれて、第一のガス分、熱分解油及び残渣分の合計量に対する、第一のガス分及び熱分解油の量が小さくなる。よって、残渣分の量が６０質量％以下になる熱分解条件であれば、熱分解油になるべき破砕物が、残渣分として留まることを抑制でき、水素分解工程およびスチームクラッキング工程を経て化成品となり得る熱分解油の収率を向上でき、ひいては、化成品の収率がより向上する。

すなわち、第一のガス分、熱分解油及び残渣分の合計量に対する、残渣分の量は、例えば１０～６０質量％、１０～５５質量％、１０～５０質量％、１０～４５質量％、１０～４０質量％、１５～６０質量％、１５～５５質量％、１５～５０質量％、１５～４５質量％、１５～４０質量％、２０～６０質量％、２０～５５質量％、２０～５０質量％、２０～４５質量％又は２０～４０質量％であってもよい。

[0031] 第一のガス分は、例えば、熱分解によって生成した生成物のうち、常圧、２０℃で気体である成分であってよい。第一のガス分は、例えば、水素、炭素数１～４の炭化水素等を含んでいてよい。

[0032] 第一のガス分の回収方法は特に限定されない。第一のガス分は、例えば、熱分解によって生成した熱分解ガスを冷却し、油分（熱分解油）を回収した後の残ガスとして、回収することができる。

[0033] 第一のガス分は、例えば、熱分解における高温ガス（無酸素ガス）として再利用することができる。すなわち、第一のガス分は、加熱され、高温ガス（無酸素ガス）の一部（又は全部）として熱分解炉に供給されてよい。また

、第一のガス分は、例えば、 熱分解工程で熱分解部を加熱するための燃焼ガスやその他の工程の加熱炉の燃焼ガスとして利用することができる。

[0034] 熱分解油は、例えば、熱分解によって生成した生成物のうち、常圧、２０℃で液体である成分であってよい。熱分解油の回収方法は特に限定されない。熱分解油は、例えば、熱分解炉から留出する油分として、回収することができる。すなわち、熱分解油は、例えば、熱分解により生成した熱分解ガスの冷却によって凝縮される油分として、回収することができる。

[0035] 熱分解油の蒸留性状は特に限定されず、例えば、水素化分解工程における原料油として使用できる性状であればよい。

[0036] 熱分解油の１０％留出温度（Ｔ１０）は、例えば９０℃以上であってよく、水素化分解工程における原料油としてより好適となる観点からは、好ましくは１４０℃以上、より好ましくは１５０℃以上、更に好ましくは１５５℃以上である。また、熱分解油の１０％留出温度は、例えば２００℃以下であってよく、１９０℃以下又は１８０℃以下であってもよい。

すなわち、熱分解油の１０％留出温度（Ｔ１０）は、例えば９０～２００℃、９０～１９０℃、９０～１８０℃、１４０～２００℃、１４０～１９０℃、１４０～１８０℃、１５０～２００℃、１５０～１９０℃、１５０～１８０℃、１５５～２００℃、１５５～１９０℃又は１５５～１８０℃であってもよい。

[0037] 熱分解油の９０％留出温度（Ｔ９０）は、例えば３５０℃以上であってよく、水素化分解工程における原料油としてより好適となる観点からは、好ましくは３７０℃以上、より好ましくは３９０℃以上、更に好ましくは４００℃以上であり、４１０℃以上、４２０℃以上、４３０℃以上、４４０℃以上又は４５０℃以上であってもよい。また、熱分解油の９０％留出温度（Ｔ９０）は、例えば６５０℃以下であってもよく、好ましくは６００℃以下、より好ましくは５５０℃以下であってよい。

すなわち、熱分解油の９０％留出温度（Ｔ９０）は、例えば３５０～６５０℃、３５０～６００℃、３５０～５５０℃、３７０～６５０℃、３７０～

６００℃、３７０～５５０℃、３９０～６５０℃、３９０～６００℃、３９０～５５０℃、４００～６５０℃、４００～６００℃、４００～５５０℃、４１０～６５０℃、４１０～６００℃、４１０～５５０℃、４２０～６５０℃、４２０～６００℃、４２０～５５０℃、４３０～６５０℃、４３０～６００℃、４３０～５５０℃、４４０～６５０℃、４４０～６００℃、４４０～５５０℃、４５０～６５０℃、４５０～６００℃又は４５０～５５０℃であってもよい。

[0038] 熱分解油は、沸点が３５０℃以下の低沸点油と沸点が３５０℃を超える高沸点油とを含有していることが好ましい。

[0039] 熱分解油中の高沸点油の含有量は、熱分解油の全量基準で、例えば１０質量％以上であってよく、水素化分解工程における原料油としてより好適となる観点から、好ましくは１５質量％以上、より好ましくは２０質量％以上であり、２５質量％以上、３０質量％以上又は３５質量％以上であってもよい。本実施形態では、敢えて、熱分解油中に高沸点油が多く存在するように熱分解工程の条件を調整することで、熱分解油が水素化分解工程における原料油としてより好適となり、化成品の収率がより向上する傾向がある。より詳細には、本実施形態では、後述の水素化分解工程において、熱分解油が分解されて、第二のガス分と、沸点３５０℃以下の軽質分と、沸点３５０℃を超える重質分とが得られる。そして、水素化分解工程では、高沸点油の沸点を低下させて、高沸点油を軽質分にすることが可能である。軽質分は、後述するスチームクラッキング工程において、化成品を生成するための原料として供給される物質である。そのため、敢えて、熱分解油中に高沸点油が多く存在するように熱分解工程の条件を調整することで、熱分解油が水素化分解工程における原料油としてより好適となり、化成品の収率がより向上する傾向がある。また、これにより、スチームクラッキング工程で得られる重質留分が炭化物製造用原料としてより好適となる傾向がある。

[0040] 熱分解油中の高沸点油の含有量は、熱分解油の全量基準で、例えば７０質量％以下であってよく、６５質量％以下、６０質量％以下、５５質量％以下

又は５０質量%以下であってもよい。

すなわち、熱分解油中の高沸点油の含有量は、熱分解油の全量基準で、例えば１０～７０質量%、１０～６５質量%、１０～６０質量%、１０～５５質量%、１０～５０質量%、１５～７０質量%、１５～６５質量%、１５～６０質量%、１５～５５質量%、１５～５０質量%、２０～７０質量%、２０～６５質量%、２０～６０質量%、２０～５５質量%、２０～５０質量%、２５～７０質量%、２５～６５質量%、２５～６０質量%、２５～５５質量%、２５～５０質量%、３０～７０質量%、３０～６５質量%、３０～６０質量%、３０～５５質量%、３０～５０質量%、３５～７０質量%、３５～６５質量%、３５～６０質量%、３５～５５質量%又は３５～５０質量%であってもよい。

[0041] 熱分解油は、窒素分、硫黄分、塩素分、ハロゲン元素等を含有していてもよい。

[0042] 熱分解油の窒素分は、例えば１００質量ｐｐｍ以上であってよく、２０００質量ｐｐｍ以上、２５００質量ｐｐｍ以上又は３０００質量ｐｐｍ以上であってもよい。本実施形態では、熱分解油中に窒素分が多く存在していても、水素化分解工程で窒素分が水素化によってアンモニア等のガス成分に転化され、液生成物と容易に分離することができる。そして、大幅に窒素分を低減した液生成物をスチームクラッキング工程に供給することで、高純度の化成品（窒素分の混入の少ない化成品）を容易に得ることができる。熱分解油の窒素分は、例えば２００００質量ｐｐｍ以下であってよく、１５０００質量ｐｐｍ以下又は１００００質量ｐｐｍ以下であってもよい。窒素分が２００００質量ｐｐｍ以下であれば、水素化分解工程後の液生成物の窒素分をより顕著に低減することができる。

すなわち、熱分解油の窒素分は、例えば１００～２００００質量ｐｐｍ、１００～１５０００質量ｐｐｍ、１００～１００００質量ｐｐｍ、２０００～２００００質量ｐｐｍ、２０００～１５０００質量ｐｐｍ、２０００～１００００質量ｐｐｍ、２５００～２００００質量ｐｐｍ、２５００～１５０

００質量ｐｐｍ、２５００～１００００質量ｐｐｍ、３０００～２００００質量ｐｐｍ、３０００～１５０００質量ｐｐｍ又は３０００～１００００質量ｐｐｍであってもよい。

[0043] 熱分解油の硫黄分は、例えば１０質量ｐｐｍ以上であってよく、１００質量ｐｐｍ以上、５００質量ｐｐｍ以上又は１０００質量ｐｐｍ以上であってもよい。本実施形態では、熱分解油中に硫黄分が多く存在していても、水素化分解工程で硫黄分が水素化によって硫化水素等のガス成分に転化され、液生成物と容易に分離することができる。そして、大幅に硫黄分を低減した液生成物をスチームクラッキング工程に供給することで、高純度の化成品（硫黄分の混入の少ない化成品）を容易に得ることができる。熱分解油の硫黄分は、例えば３００００質量ｐｐｍ以下であってよく、２００００質量ｐｐｍ以下又は１００００質量ｐｐｍ以下であってもよい。これにより、水素化分解工程後の液生成物の硫黄分をより顕著に低減することができる。

すなわち、熱分解油の硫黄分は、例えば１０～３００００質量ｐｐｍ、１０～２００００質量ｐｐｍ、１０～１００００質量ｐｐｍ、１００～３００００質量ｐｐｍ、１００～２００００質量ｐｐｍ、１００～１００００質量ｐｐｍ、５００～３００００質量ｐｐｍ、５００～２００００質量ｐｐｍ、５００～１００００質量ｐｐｍ、１０００～３００００質量ｐｐｍ、１０００～２００００質量ｐｐｍ又は１０００～１００００質量ｐｐｍであってもよい。

[0044] 熱分解油の塩素分は、例えば１０質量ｐｐｍ以上であってよく、３０質量ｐｐｍ以上、５０質量ｐｐｍ以上又は１００質量ｐｐｍ以上であってもよい。本実施形態では、熱分解油中に塩素分が多く存在していても、水素化分解工程で塩素分が水素化によって塩化水素等のガス成分に転化され、液生成物と容易に分離することができる。そして、大幅に塩素分を低減した液生成物をスチームクラッキング工程に供給することで、高純度の化成品（塩素分の混入の少ない化成品）を容易に得ることができる。熱分解油の塩素分は、例えば２０００質量ｐｐｍ以下であってよく、１５００質量ｐｐｍ以下又は１

０００質量ｐｐｍ以下であってもよい。塩素分が１０００質量ｐｐｍ以下であれば、水素化分解工程後の液生成物の塩素分をより顕著に低減することができる。また、塩素分だけでなく、他のハロゲン元素分も同様の範囲にあることがよい。

すなわち、熱分解油の塩素分は、例えば１０～２０００質量ｐｐｍ、１０～１５００質量ｐｐｍ、１０～１０００質量ｐｐｍ、３０～２０００質量ｐｐｍ、３０～１５００質量ｐｐｍ、３０～１０００質量ｐｐｍ、５０～２０００質量ｐｐｍ、５０～１５００質量ｐｐｍ、５０～１０００質量ｐｐｍ、１００～２０００質量ｐｐｍ、１００～１５００質量ｐｐｍ又は１００～１０００質量ｐｐｍであってもよい。

[0045] 残渣分は、例えば、熱分解によって生成した生成物のうち、熱分解ガスとして回収されない固形分であってよい。残渣分の回収方法は特に限定されない。残渣分は、例えば、熱分解炉に残存する固形分（熱分解ガスとして反応系外に排出されない固形分）として、回収することができる。

[0046] 残渣分は、廃タイヤ類の破砕物の熱分解により形成された炭化物であってよい。実施形態において、残渣分は、炭化物として回収することができる（炭化物回収工程）。

[0047] 炭化物は、炭素が大部分を占める成分である。炭化物は、例えば、カーボンブラックを主成分とする炭素濃縮物であってよい。炭化物は、熱分解の過程で凝集した塊状部分を有する場合がある。この場合、破砕機等を用いて凝集した炭化物を粉砕することで、粉末状の炭化物を得られる。

[0048] すなわち、本実施形態の製造方法の炭化物回収工程は、残渣分を粉砕して粉末状の炭化物を得る工程であってよい。

[0049] 粉末状の炭化物は、例えばゴム用添加剤、樹脂用添加剤、着色剤等の用途に好適に用いることができる。

[0050] なお、残渣分は、熱分解条件によっては、例えば、熱分解しきれなかった廃材のゴム成分を含む場合がある。この場合、ゴム成分が粘着性を有するため、カーボンブラックとゴム成分とが混ざった塊状体として、炭化物が回収

される。このような炭化物は、ゴム成分の粘着性が炭化物の粉末化を阻害するため、粉砕機等を用いた粉末化が難しい。そして、塊状の炭化物は、母材における分散不良に繋がることから、ゴム用の添加剤、樹脂用添加剤、着色剤等の用途に用いることが難しい。これに対して、本実施形態の熱分解工程では、上述の熱分解条件を採用することで、回収される炭化物にゴム成分の残存が少なくなり、ゴム用の添加剤、樹脂用添加剤、着色剤等の用途に好適な粉末状の炭化物を効率良く得ることができる。

[0051] 熱分解工程は、例えば、熱分解炉を備える熱分解装置により実施してよい。図１は、熱熱分解装置の一例を示す概略図である。

[0052] 図１の熱分解装置は、無酸素ガスを加熱するための熱交換器１と、内部に廃材６を収容する熱分解炉２及び熱分解炉２を外部から加熱する外部加熱手段８を有する分解装置７と、分解装置７で発生した熱分解ガスを冷却して、凝縮した油分（熱分解油）を回収するための油分回収装置５と、油分回収装置５で油分を回収した後の残ガスを、無酸素ガスとして熱交換器１に供給するための循環路４と、熱交換器１に無酸素ガスを供給するための無酸素ガス供給源３とを備える。

[0053] また、図１の熱分解装置は、無酸素ガス供給源３から無酸素ガスを供給するために無酸素ガス供給源３と熱交換器１とを接続する配管中に、流量計９、ダンパ１０及び送風機１１を備え、油分回収装置５で回収した後の残ガスを無酸素ガスとして熱交換器１に循環させるための循環路４中に、流量計９、ダンパ１０、送風機１１及び熱風炉１４を備える。

[0054] また、油分回収装置５は、回収された油分をその沸点に応じて分けるため、複数の乾留塔１２ａ及び１２ｂを備えていてよい。各乾留塔１２は、その下部で配管を通して回収タンク１３に接続されていてよく、回収した油分を貯蔵することができる。なお、図１の熱分解装置は、複数の乾留塔１２ａ及び１２ｂを備えているが、本実施形態では、熱分解油をそのまま水素化分解工程の原料油に使用できるため、乾留塔は一つであってもよい。また、図１の熱分解装置では、各乾留塔１２がそれぞれ別の回収タンク１３に接続され

ているが、各乾留塔１２が同一の回収タンク１３に接続されていてもよい。

[0055] （水素化分解工程）

水素化分解工程は、熱分解油の少なくとも一部を含有する原料油の水素化分解により、第二のガス分と、沸点３５０℃以下の軽質分と、沸点３５０℃を超える重質分と、を得る工程である。

[0056] 水素化分解工程における原料油は、熱分解油を含有していてよく、熱分解油を分留して得られる留分の一部を含有していてもよい。また、水素化分解工程における原料油は、熱分解油以外の成分を更に含有していてもよく、熱分解油をそのまま原料油として用いてもよい。

[0057] 水素化分解工程における原料油は、沸点が３５０℃以下の低沸点原料と沸点が３５０℃を超える高沸点原料とを含有しており、高沸点原料の含有量は、例えば、原料油の全量基準で１５質量％以上である。水素化分解工程における分解条件を調整することで、高沸点原料を軽質分にすることが可能である。軽質分は、後述するスチームクラッキング工程において、化成品を生成するための原料として供給される物質である。そのため、高沸点原料の含有量が原料油の全量基準で１５質量％以上であれば、原料油としてより好適となり、化成品の収率がより向上する傾向がある。このような原料油により、化成品を効率良く得ることができ、また、スチームクラッキング工程で得られる重質留分が炭化物製造用原料として好適となる。

[0058] 原料油中の高沸点原料の含有量は、化成品の収率がより向上する観点、及び、スチームクラッキング工程で得られる重質留分が炭化物製造用原料としてより好適となる観点から、原料油の全量基準で好ましくは２０質量％以上であり、２５質量％以上、３０質量％以上又は３５質量％以上であってもよい。

[0059] 原料油中の高沸点原料の含有量は、原料油の全量基準で、例えば７０質量％以下であってよく、６５質量％以下、６０質量％以下、５５質量％以下又は５０質量％以下であってもよい。

すなわち、原料油中の高沸点原料の含有量は、原料油の全量基準で、例え

ば１５～７０質量％、１５～６５質量％、１５～６０質量％、１５～５５質量％、１５～５０質量％、２０～７０質量％、２０～６５質量％、２０～６０質量％、２０～５５質量％、２０～５０質量％、２５～７０質量％、２５～６５質量％、２５～６０質量％、２５～５５質量％、２５～５０質量％、３０～７０質量％、３０～６５質量％、３０～６０質量％、３０～５５質量％、３０～５０質量％、３５～７０質量％、３５～６５質量％、３５～６０質量％、３５～５５質量％又は３５～５０質量％であってもよい。

[0060] 原料油の１０％留出温度は、例えば９０℃以上であってよく、好ましくは１４０℃以上、より好ましくは１５０℃以上、更に好ましくは１５５℃以上である。また、原料油の１０％留出温度は、例えば２００℃以下であってよく、１９０℃以下又は１８０℃以下であってもよい。

すなわち、原料油の１０％留出温度は、例えば９０～２００℃、９０～１９０℃、９０～１８０℃、１４０～２００℃、１４０～１９０℃、１４０～１８０℃、１５０～２００℃、１５０～１９０℃、１５０～１８０℃、１５５～２００℃、１５５～１９０℃又は１５５～１８０℃であってもよい。

[0061] 原料油の９０％留出温度は、例えば３５０℃以上であってよく、好ましくは３７０℃以上、より好ましくは３９０℃以上、更に好ましくは４００℃以上であり、４１０℃以上、４２０℃以上、４３０℃以上、４４０℃以上又は４５０℃以上であってもよい。また、原料油の９０％留出温度は、例えば６５０℃以下であってもよく、好ましくは６００℃以下、より好ましくは５５０℃以下であってよい。

すなわち、原料油の９０％留出温度は、例えば３５０～６５０℃、３５０～６００℃、３５０～５５０℃、３７０～６５０℃、３７０～６００℃、３７０～５５０℃、３９０～６５０℃、３９０～６００℃、３９０～５５０℃、４００～６５０℃、４００～６００℃、４００～５５０℃、４１０～６５０℃、４１０～６００℃、４１０～５５０℃、４２０～６５０℃、４２０～６００℃、４２０～５５０℃、４３０～６５０℃、４３０～６００℃、４３０～５５０℃、４４０～６５０℃、４４０～６００℃、４４０～５５０℃、

４５０～６５０℃、４５０～６００℃又は４５０～５５０℃であってもよい。

[0062] 原料油は、窒素分、硫黄分、塩素分、その他のハロゲン元素等を含有していてもよい。

[0063] 原料油の窒素分は、例えば１００質量ｐｐｍ以上であってよく、２０００質量ｐｐｍ以上、２５００質量ｐｐｍ以上又は３０００質量ｐｐｍ以上であってもよい。本実施形態では、水素化分解工程及びクラッキング工程を経て化成品が製造されるため、原料油中に窒素分が多く存在していても、高純度の化成品（窒素分の混入の少ない化成品）を容易に得ることができる。原料油の窒素分は、例えば２００００質量ｐｐｍ以下であってよく、１５０００質量ｐｐｍ以下又は１００００質量ｐｐｍ以下であってもよい。

すなわち、原料油の窒素分は、例えば１００～２００００質量ｐｐｍ、１００～１５０００質量ｐｐｍ、１００～１００００質量ｐｐｍ、２０００～２００００質量ｐｐｍ、２０００～１５０００質量ｐｐｍ、２０００～１００００質量ｐｐｍ、２５００～２００００質量ｐｐｍ、２５００～１５０００質量ｐｐｍ、２５００～１００００質量ｐｐｍ、３０００～２００００質量ｐｐｍ、３０００～１５０００質量ｐｐｍ又は３０００～１００００質量ｐｐｍであってもよい。

[0064] 原料油の硫黄分は、例えば１０質量ｐｐｍ以上であってよく、１００質量ｐｐｍ以上、５００質量ｐｐｍ以上又は１０００質量ｐｐｍ以上であってもよい。本実施形態では、水素化分解工程及びクラッキング工程を経て化成品が製造されるため、原料油中に硫黄分が多く存在していても、高純度の化成品（硫黄分の混入の少ない化成品）を容易に得ることができる。原料油の硫黄分は、例えば３００００質量ｐｐｍ以下であってよく、２００００質量ｐｐｍ以下又は１００００質量ｐｐｍ以下であってもよい。

すなわち、原料油の硫黄分は、例えば１０～３００００質量ｐｐｍ、１０～２００００質量ｐｐｍ、１０～１００００質量ｐｐｍ、１００～３０００質量ｐｐｍ、１００～２００００質量ｐｐｍ、１００～１００００質量ｐ

ｐｍ、５００～３００００質量ｐｐｍ、５００～２００００質量ｐｐｍ、５００～１００００質量ｐｐｍ、１０００～３００００質量ｐｐｍ、１０００～２００００質量ｐｐｍ又は１０００～１００００質量ｐｐｍであってもよい。

[0065] 原料油の塩素分は、例えば１０質量ｐｐｍ以上であってよく、３０質量ｐｐｍ以上、５０質量ｐｐｍ以上又は１００質量ｐｐｍ以上であってもよい。本実施形態では、水素化分解工程及びクラッキング工程を経て化成品が製造されるため、原料油中に塩素分が多く存在していても、高純度の化成品（塩素分の混入の少ない化成品）を容易に得ることができる。原料油の塩素分は、例えば２０００質量ｐｐｍ以下であってよく、１５００質量ｐｐｍ以下又は１０００質量ｐｐｍ以下であってもよい。また、塩素分だけでなく、他のハロゲン元素分も同様の範囲であってよい。

すなわち、原料油の塩素分は、例えば１０～２０００質量ｐｐｍ、１０～１５００質量ｐｐｍ、１０～１０００質量ｐｐｍ、３０～２０００質量ｐｐｍ、３０～１５００質量ｐｐｍ、３０～１０００質量ｐｐｍ、５０～２０００質量ｐｐｍ、５０～１５００質量ｐｐｍ、５０～１０００質量ｐｐｍ、１００～２０００質量ｐｐｍ、１００～１５００質量ｐｐｍ又は１００～１０００質量ｐｐｍであってもよい。

[0066] 水素化分解工程は、水素化分解触媒の存在下で原料油を水素化分解する工程であってよい。水素化分解は、例えば、原料油を、水素化分解触媒を配置した反応器に供給し、反応器内で水素化分解触媒に接触させることで実施することができる。

[0067] 水素化分解触媒としては、例えば、炭化水素油の水素化分解に使用される公知の水素化分解触媒を使用できる。

[0068] 本実施形態では、原料油が高沸点原料を所定量以上含有している。このため、水素化分解触媒としては、優れた水素化能を有し、高沸点原料を効率的に水素化分解できる触媒であることが好ましい。水素化能の観点から、水素化分解触媒は、例えばＮｉ系触媒を含むことが好ましい。Ｎｉ系触媒とは、

活性金属としてＮｉを有する触媒である。

[0069] 水素化分解工程は、１種の水素化分解触媒を用いて実施してよく、複数種の水素化分解触媒を用いて実施してもよい。例えば、水素化分解工程では、水素化分解触媒として、後述の脱硫・脱窒素用触媒、高分解能触媒、低分解能触媒等を適宜組み合わせて使用することができる。

[0070] 脱硫・脱窒素用触媒は、脱硫性能及び脱窒素性能に優れる水素化分解触媒であればよい。脱硫・脱窒素用触媒としては、例えば、アルミナを含有する担体に活性金属を担持してなる水素化分解触媒が挙げられる。このような水素化分解触媒は、脱硫性能及び脱窒素性能に優れる傾向がある。

[0071] 脱硫・脱窒素用触媒の担体は、アルミナを含有する担体であってよく、好ましくはアルミナの含有量が５０質量％以上である。脱硫・脱窒素用触媒の担体における、アルミナの含有量は、担体の全量基準で、例えば５０質量％以上であってよく、好ましくは５５質量％以上、より好ましくは６０質量％以上である。

[0072] 脱硫・脱窒素用触媒の担体は、アルミナ以外の成分を含有するものであってもよい。脱硫・脱窒素用触媒の担体は、例えば、周期律表第２族、３族、４族、１３族、１４族又は１５族元素の酸化物を含有するものであってもよい。より具体的には、脱硫・脱窒素用触媒の担体は、例えば、シリカ、リン、マグネシア、ジルコニア、ボリア、チタニア、カルシア、亜鉛等の酸化物の少なくとも１種を含有するものであってよい。脱硫・脱窒素性能、工業製造及び触媒強度の観点からは、脱硫・脱窒素用触媒の担体は、シリカ、シリカ－アルミナ、シリカ－アルミナ－リン、シリカ－マグネシア、アルミナ－シリカ－マグネシア、アルミナ－シリカ－ジルコニア等を含むことが好ましい。なお、脱硫・脱窒素用触媒の担体は、結晶性を有していてもアモルファスな状態であってもよい。脱硫・脱窒素用触媒の担体の形状は、特に限定されず、例えば、球状、円柱状、三葉型、四葉型等であってよい。

[0073] 脱硫・脱窒素用触媒が有する活性金属としては、例えば、Ｎｉ、Ｍｏ、Ｃｏ、Ｗ、Ｐ等が挙げられる。脱硫・脱窒素用触媒は、活性金属を１種有する

ものであってよく、２種以上有するものであってもよい。脱硫・脱窒素用触媒は、優れた水素化能を実現しやすく、より効率的に脱硫・脱窒素が可能となる観点からは、少なくともＮｉを含むことが好ましく、ＮｉとＭｏ又はＷとを含むことがより好ましい。活性金属は硫化処理によって活性化されてよい。上記金属の中でも特にＮｉの硫化物が含まれることによって、脱硫・脱窒素触媒は優れた水素化能をより実現しやすい。

[0074] 高分解能触媒としては、例えば、ゼオライトを含有する担体に活性金属を担持してなる水素化分解触媒が挙げられる。このような水素化分解触媒は、小さい細孔を有し、水素化分解能に優れる傾向がある。

[0075] 高分解能触媒の担体は、ゼオライトを含有する担体であってよく、好ましくはゼオライトの含有量が１質量％以上である。高分解能触媒の担体における、ゼオライトの含有量は、担体の全量基準で、例えば２質量％以上であってよく、好ましくは３質量％以上、より好ましくは５質量％以上である。

[0076] 高分解能触媒の担体は、ゼオライト以外の成分を含有するものであってもよい。高分解能触媒の担体は、例えば、周期律表第２族、３族、４族、１３族、１４族又は１５族元素の酸化物を含むものであってよい。より具体的には、高分解能触媒の担体は、例えば、シリカ、アルミナ、リン、マグネシア、ジルコニア、ボリア、チタニア、カルシア、亜鉛等の酸化物の少なくとも１種を含むものであってよい。分解性能、脱硫・脱窒素性能、工業製造及び触媒強度の観点からは、高分解能触媒の担体は、アルミナ、シリカ、シリカ－アルミナ、シリカ－アルミナ－リン、シリカ－マグネシア、アルミナ－シリカ－マグネシア、アルミナ－シリカ－ジルコニア等を含むことが好ましい。なお、高分解能触媒の担体は、結晶性を有していてもアモルファスな状態であってもよい。高分解能触媒の担体の形状は、特に限定されず、例えば、球状、円柱状、三葉型、四葉型等であってよい。

[0077] 高分解能触媒が有する活性金属としては、例えば、Ｎｉ、Ｍｏ、Ｃｏ、Ｗ、Ｐ等が挙げられる。高分解能触媒は、活性金属を１種有するものであってよく、２種以上有するものであってもよい。高分解能触媒は、優れた水素化

能を実現しやすく、高沸点原料をより効率的に水素化分解できる観点からは、少なくともＮｉを含むことが好ましく、ＮｉとＭｏ又はWとを含むことがより好ましい。活性金属は硫化処理によって活性化されてよい。上記金属の中でも特にＮｉの硫化物が含まれることによって、脱硫・脱窒素触媒は優れた水素化能をより実現しやすい。

[0078] 低分解能触媒としては、例えば、アルミナを含有する担体に活性金属を担持してなる水素化分解触媒が挙げられる。このような水素化分解触媒は、高分解能触媒と比べて大きい細孔を多く有し、高分解能触媒と比較して温和な水素化分解能を有する傾向がある。

[0079] 低分解能触媒の担体は、アルミナを含有する担体であってよい。低分解能触媒の担体における、アルミナの含有量は、担体の全量基準で、例えば２０質量％以上であってよく、好ましくは２５質量％以上、より好ましくは３０質量％以上である。

[0080] 低分解能触媒の担体は、アルミナ以外の成分を含有するものであってもよい。低分解能触媒の担体は、例えば、周期律表第２族、３族、４族、１３族、１４族又は１５族元素の酸化物を含有するものであってもよい。より具体的には、低分解能触媒の担体は、例えば、シリカ、リン、マグネシア、ジルコニア、ボリア、チタニア、カルシア、亜鉛等の酸化物の少なくとも１種を含有するものであってもよい。分解性能、脱硫・脱窒素性能、工業製造及び触媒強度の観点からは、低分解能触媒の担体は、シリカ、シリカ－アルミナ、シリカ－アルミナ－リン、シリカ－マグネシア、アルミナ－シリカ－マグネシア、アルミナ－シリカ－ジルコニア等を含むことが好ましい。なお、低分解能触媒の担体は、結晶性を有していてもアモルファスな状態であってもよい。低分解能触媒の担体の形状は、特に限定されず、例えば、球状、円柱状、三葉型、四葉型等であってよい。

[0081] 低分解能触媒が有する活性金属としては、例えば、Ｎｉ、Ｍｏ、Ｃｏ、Ｗ、Ｐ等が挙げられる。低分解能触媒は、活性金属を１種有するものであってよく、２種以上有するものであってもよい。低分解能触媒は、高沸点原料を

より効率的に水素化分解できる観点からは、少なくともＮｉを含むことが好ましく、ＮｉとＭｏ又はWとを含むことがより好ましい。活性金属は硫化処理によって活性化されてよい。上記金属の中でも特にＮｉの硫化物が含まれることによって、脱硫・脱窒素触媒は優れた水素化能をより実現しやすい。

[0082] 水素化分解工程では、脱硫・脱窒素用触媒と分解触媒とを組み合わせて使用してよい。分解触媒は、高分解能触媒と低分解能触媒とを組み合わせて使用してもよいし、高分解能触媒のみを使用してもよいし、低分解能触媒のみを使用してもよい。また、脱硫・脱窒素用触媒は、高分解能触媒及び低分解能触媒の前段に少なくとも配置してもよいし、高分解能触媒及び低分解能触媒の前段及び後段の双方に配置してもよい。

[0083] 熱分解油が窒素分を含む場合、熱分解油中の窒素分が高分解能触媒や低分解能触媒の活性点に付着することで、高分解能触媒や低分解能触媒の分解性能を低下させる可能性がある。熱分解油が脱硫・脱窒素触媒と接触すると、熱分解油に含まれる窒素分がアンモニア等に転化されて、熱分解油に含まれる窒素分が低減される。よって、水素化分解工程においては、脱硫・脱窒素触媒を高分解能触媒や低分解能触媒よりも前段に配置することが好ましい。すなわち、脱硫・脱窒素触媒を後述の水素化分解ユニットの前段に配置することが好ましい。この配置によれば、熱分解油に窒素分が含まれる場合であっても、高分解能触媒や低分解能触媒の分解性能が低下することを抑制できる。

[0084] 水素化分解工程は、例えば、流通式反応器を用いて実施してよい。このとき、流通式反応器内には、入口側から、脱硫・脱窒素用触媒を含有する第一の触媒層、及び、分解能触媒を含有する第二の触媒層を、この順に配置することが好ましい。また、第二の触媒層の後段に、分解能力が異なる種類の分解能触媒を含有する第三の触媒層、及び、脱硫・脱窒素用触媒を含有する第四の触媒層を、更に配置してもよい。

[0085] 水素化分解工程における反応温度は、特に限定されず、例えば３００℃以上であってよく、好ましくは３２０℃以上、より好ましくは３４０℃以上で

ある。また、水素化分解工程における反応温度は、例えば４８０℃以下であってよく、好ましくは４６０℃以下、より好ましくは４４０℃以下である。

すなわち、水素化分解工程における反応温度は、例えば３００～４８０℃、３００～４６０℃、３００～４４０℃、３２０～４８０℃、３２０～４６０℃、３２０～４４０℃、３４０～４８０℃、３４０～４６０℃又は３４０～４４０℃であってもよい。

[0086] 水素化分解工程における反応圧力は、特に限定されず、例えば１ＭＰａＧ以上であってよく、好ましくは３ＭＰａＧ以上、より好ましくは５ＭＰａＧ以上である。また、水素化分解工程における反応圧力は、特に限定されず、例えば２０ＭＰａＧ以下であってよく、好ましくは１９ＭＰａＧ以下、より好ましくは１８ＭＰａＧ以下である。

すなわち、水素化分解工程における反応圧力は、例えば１～２０ＭＰａＧ、１～１９ＭＰａＧ、１～１８ＭＰａＧ、３～２０ＭＰａＧ、３～１９ＭＰａＧ、３～１８ＭＰａＧ、５～２０ＭＰａＧ、５～１９ＭＰａＧ又は５～１８ＭＰａＧであってもよい。

[0087] 水素化分解工程を流通式反応器を用いて実施する場合、原料油の重量空間速度（ＷＨＳＶ）は、例えば０．１ｈ$^{-1}$以上であってよく、好ましくは０．１５ｈ$^{-1}$以上、より好ましくは０．２ｈ$^{-1}$以上である。また、原料油の重量空間速度（ＷＨＳＶ）は、例えば５ｈ$^{-1}$以下であってよく、好ましくは４ｈ$^{-1}$以下、より好ましくは３ｈ$^{-1}$以下である。

すなわち、原料油の重量空間速度（ＷＨＳＶ）は、０．１～５ｈ$^{-1}$、０．１～４ｈ$^{-1}$、０．１～３ｈ$^{-1}$、０．１５～５ｈ$^{-1}$、０．１５～４ｈ$^{-1}$、０．１５～３ｈ$^{-1}$、０．２～５ｈ$^{-1}$、０．２～４ｈ$^{-1}$又は０．２～３ｈ$^{-1}$であってもよい。

[0088] 水素化分解工程は、水素の存在下で実施される。水素化分解工程を流通式反応器を用いて実施する場合、水素／油比は、例えば１００ＮＬ／Ｌ以上であってよく、好ましくは１５０ＮＬ／Ｌ以上、より好ましくは２００ＮＬ／Ｌ以上である。また、水素／油比は、例えば１５００ＮＬ／Ｌ以下であって

よく、好ましくは１４００ＮＬ／Ｌ以下、より好ましくは１３００ＮＬ／Ｌ以下である。

すなわち、水素／油比は、例えば１００～１５００ＮＬ／Ｌ、１００～１４００ＮＬ／Ｌ、１００～１３００ＮＬ／Ｌ、１５０～１５００ＮＬ／Ｌ、１５０～１４００ＮＬ／Ｌ、１５０～１３００ＮＬ／Ｌ、２００～１５００ＮＬ／Ｌ、２００～１４００ＮＬ／Ｌ又は２００～１３００ＮＬ／Ｌであってもよい。

[0089] 水素化分解工程では、原料油の水素化分解により、第二のガス分と、沸点３５０℃以下の軽質分と、沸点３５０℃を超える重質分とが得られる。

[0090] 第二のガス分は、例えば、水素化分解によって生成した生成物のうち、常温、２０℃で気体である成分であってよい。第二のガス分は、例えば、水素、炭素数１～４の炭化水素等を含んでいてよい。

[0091] 第二のガス分は、例えば、熱分解工程で熱分解部を加熱するための燃焼ガスやその他の工程の加熱炉の燃焼ガス等に利用してもよい。

[0092] 軽質分は、例えば、水素化分解によって生成した生成物のうち、沸点が３５０℃以下の炭化水素油であってよい。軽質分は、スチームクラッキング工程に供される。

[0093] 軽質分中の硫黄分は、例えば１５００質量ｐｐｍ以下であり、クラッキング工程で得られる化成品中の不純物量低減、クラッキング工程の後段にある触媒被毒防止や装置腐食防止の観点から、好ましくは１０００質量ｐｐｍ以下、より好ましくは９００質量ｐｐｍ以下である。

[0094] 軽質分中の窒素分は、例えば２５質量ｐｐｍ以下であり、クラッキング工程で得られる化成品中の不純物量低減、クラッキング工程の後段にある触媒被毒防止や装置腐食防止の観点から、好ましくは２０質量ｐｐｍ以下、より好ましくは１５質量ｐｐｍ以下である。

[0095] 軽質分中の塩素分は、例えば２０質量ｐｐｍ以下であり、クラッキング工程で得られる化成品中の不純物量低減、クラッキング工程の後段にある触媒被毒防止や装置腐食防止の観点から、好ましくは１５質量ｐｐｍ以下、より

好ましくは１０質量ｐｐｍ以下である。また塩素分だけでなく、他のハロゲン元素分も同様の範囲にあることが好ましい。

[0096] 重質分は、例えば、水素化分解によって生成した生成物のうち、沸点が３５０℃を超える炭化水素油であってよい。

[0097] 重質分は、例えば、水素化分解工程の原料油の一部又は全部として再利用されてよい。また、重質分は、例えば、熱分解工程で熱分解部を加熱するための燃焼油やその他の工程の加熱炉の燃焼油等に利用してもよい。

[0098]（スチームクラッキング工程）

スチームクラッキング工程は、水素化分解工程で得られた軽質分の一部を含有するスチームクラッキング原料油のスチームクラッキングにより、化成品と、１０％留出温度が１９０℃以上の重質留分からなる炭化物製造用原料と、を得る工程である。スチームクラッキング工程では、スチームクラッキング原料油をスチームと共に熱処理することで、軽質分等が分解し、化成品として有用な成分が生成する。また、スチームクラッキング工程で得られる１０％留出温度が１９０℃以上の重質留分は、炭化物製造用原料として好適に使用することができる。

[0099] スチームクラッキング工程では、水素化分解工程で得られた軽質分の一部をスチームクラッキングに供してよく、全部をスチームクラッキングに供してもよい。また、スチームクラッキング工程におけるスチームクラッキング原料油は、軽質分以外に、石油等由来のエタン、ナフサ、灯油、軽油留分を更に含有していてもよい。スチームクラッキング工程では、軽質分をそのままスチームクラッキング原料油として用いてもよい。

[0100] スチームクラッキングの条件は特に限定されず、エタン、ナフサ、灯軽油等のスチームクラッキングで採用される公知の条件から適宜選択してよい。

[0101] スチームクラッキングの反応温度は、例えば６５０℃以上であってよく、好ましくは７００℃以上、より好ましくは７５０℃以上である。また、スチームクラッキングの反応温度は、例えば１０００℃以下であってよく、好ましくは９５０℃以下、より好ましくは９００℃以下である。

すなわち、スチームクラッキングの反応温度は、例えば６５０～１０００℃、６５０～９５０℃、６５０～９００℃、７００～１０００℃、７００～９５０℃、７００～９００℃、７５０～１０００℃、７５０～９５０℃又は７５０～９００℃であってもよい。

[0102] スチームクラッキングの反応時間（滞留時間）は、例えば０．０５秒以上であってよく、好ましくは０．０６秒以上、より好ましくは０．０８秒以上である。また、スチームクラッキングの反応時間は、例えば２．０秒以下であってよく、好ましくは１．９秒以下、より好ましくは１．８秒以下である。

すなわち、スチームクラッキングの反応時間は、例えば０．０５～２．０秒、０．０５～１．９秒、０．０５～１．８秒、０．０６～２．０秒、０．０６～１．９秒、０．０６～１．８秒、０．０８～２．０秒、０．０８～１．９秒又は０．０８～１．８秒であってもよい。

[0103] スチームクラッキングにおけるスチーム／スチームクラッキング原料油の比（質量比）は、例えば０．２以上であってよく、好ましくは０．２５以上、より好ましくは０．３以上である。また、スチーム／スチームクラッキング原料油の比（質量比）は、例えば１．０以下であってよく、好ましくは０．９以下、より好ましくは０．８以下である。

すなわち、スチーム／スチームクラッキング原料油の比（質量比）は、例えば０．２～１．０、０．２～０．９、０．２～０．８、０．２５～１．０、０．２５～０．９、０．２５～０．８、０．３～１．０、０．３～０．９又は０．３～０．８であってもよい。

[0104] スチームクラッキングの出口反応圧力は、例えば０．１ＭＰａＡ以上であってよく、好ましくは０．１５ＭＰａＡ以上、より好ましくは０．２０ＭＰａＡ以上である。また、スチームクラッキングの反応圧力は、例えば１．０ＭＰａＡ以下であってよく、好ましくは０．８ＭＰａＡ以下、より好ましくは０．６ＭＰａＡ以下である。

すなわち、スチームクラッキングの出口反応圧力は、例えば０．１～１．

０ＭＰａＡ、０．１～０．８ＭＰａＡ、０．１～０．６ＭＰａＡ、０．１５～１．０ＭＰａＡ、０．１５～０．８ＭＰａＡ、０．１５～０．６ＭＰａＡ、０．２～１．０ＭＰａＡ、０．２～０．８ＭＰａＡ又は０．２～０．６ＭＰａＡであってもよい。

[0105] スチームクラッキング工程で得られる化成品としては、例えば、エチレン、プロピレン、ブタジエン、ブテン類、イソプレン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、スチレン、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン、インデンやメチルスチレン等の樹脂転換用オレフィン含有Ｃ９芳香族等が挙げられる。

[0106] スチームクラッキング工程では、化成品以外に軽質留分が更に得られていてもよい。軽質留分としては、例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン類、ペンタン、ヘキサン等が挙げられる。

[0107] スチームクラッキング工程では、化成品以外に重質留分が更に得られてもよい。本実施形態のスチームクラッキング工程で得られる重質留分は、芳香族分が多くなる傾向があり、炭化物（特にカーボンブラック）を製造するための原料として好適に用いることができる。

[0108] 上記重質留分の１０％留出温度は、例えば１９０℃以上であり、２００℃以上であってもよい。上記重質留分の１０％留出温度は、例えば２５０℃以下であってもよく、２４０℃以下であってもよい。上記重質留分の９０％留出温度は、例えば４５０℃以上であってよく、５００℃以上であってもよい。上記重質留分の９０％留出温度は、例えば７５０℃以下であってよく、７００℃以下であってもよい。

すなわち、上記重質留分の１０％留出温度は、例えば１９０～２５０℃、１９０～２４０℃、２００～２５０℃又は２００～２４０℃であってもよい。また、上記重質留分の９０％留出温度は、例えば４５０～７５０℃、４５０～７００℃、５００～７５０℃又は５００～７００℃であってもよい。

[0109] 上記重質留分の芳香族分は、例えば３０質量％以上であってよく、好ましくは３５質量％以上、より好ましくは４０質量％以上である。また、上記重

質留分の芳香族分は、例えば９０質量％以下であってもよい。

すなわち、上記重質留分の芳香族分は、例えば３０～９０質量％、３５～９０質量％又は４０～９０質量％であってもよい。

[0110] スチームクラッキング工程は、例えば、反応器を備えるスチームクラッキング装置により実施してよい。

[0111] （炭化物製造工程）

本実施形態の製造方法は、炭化物製造用原料の熱分解又は不完全燃焼により、炭化物を得る炭化物製造工程を更に含んでいてよい。

[0112] スチームクラッキング工程で得られる炭化物製造用原料は、芳香族分が多いため、生産量に優れた炭化物（特にカーボンブラック）が得られやすい傾向がある。

[0113] 炭化物製造工程における熱分解又は不完全燃焼は、例えば、特開昭６１－３４０７１号公報（出願人：旭カーボン株式会社）に開示のソフト系カーボンブラック製造装置を用い、高温の酸素を含む燃焼反応室内にスチームクラッキング工程で得られた重質留分を噴霧導入した後、水などによって急冷する方法により実施することができる。なお、不完全燃焼とは、低酸素濃度雰囲気下での燃焼ということができる。低酸素濃度とは、大気における酸素濃度（約２１体積％）よりも低い濃度である。

[0114] 炭化物製造工程における熱分解又は不完全燃焼の温度は特に限定されず、例えば１２００℃以上であってよく、１３００℃以上、１４００℃以上又は１５００℃以上であってもよい。また、炭化物製造工程における熱分解又は不完全燃焼の温度は、例えば１９００℃以下であってよく、１８００℃以下、１７００℃以下又は１６００℃以下であってもよい。

すなわち、炭化物製造工程における熱分解又は不完全燃焼の温度は、例えば１２００～１９００℃、１２００～１８００℃、１２００～１７００℃、１２００～１６００℃、１３００～１９００℃、１３００～１８００℃、１３００～１７００℃、１３００～１６００℃、１４００～１９００℃、１４００～１８００℃、１４００～１７００℃、１４００～１６００℃、１５０

０～１９００℃、１５００～１８００℃、１５００～１７００℃又は１５００～１６００℃であってもよい。

[0115] 炭化物製造工程で得られる炭化物は、例えば、カーボンブラックである。

[0116] 図２は、本実施形態の製造方法を実施するシステムの一例を示す概略図である。図２に示すシステム１００は、熱分解ユニット１１０、第一分離ユニット１１１、細粉化ユニット１１２、水素化分解ユニット１２０、第二分離ユニット１２１、スチームクラッカー１３０及び炭化物製造ユニット１４０を備える。

[0117] 上記システム１００では、まず、廃材Ｓ１が熱分解ユニット１１０に供給され、熱分解ユニット１１０で廃材Ｓ１が熱分解される。熱分解ユニット１１０では、第一のガス分Ｓ２、熱分解油Ｓ３、残渣分及び金属分の混合物Ｓ４が生じる。第一のガス分Ｓ２は、系外に排出されてもよく、熱分解ユニット１１０における無酸素ガスとして再利用されてもよい。熱分解油Ｓ３は、水素化分解ユニット１２０に供給される。混合物Ｓ４は、第一分離ユニット１１１に供給され、第一分離ユニット１１１で残渣分Ｓ５と金属分Ｓ６とに分離される。残渣分Ｓ５は、細粉化ユニット１１２で細粉化され、粉末状の炭化物Ｓ７として回収される。

[0118] 水素化分解ユニット１２０では、熱分解油Ｓ３の水素化分解により、第二のガス分Ｓ８と水素化分解油Ｓ９とが生じる。第二のガス分Ｓ８は、系外に排出されてもよく、熱分解工程で熱分解部を加熱するための燃焼ガスやその他の工程の加熱炉の燃焼ガスとして利用してもよい。水素化分解油Ｓ９は、第二分離ユニット１２１に供給され、第二分離ユニット１２１で、軽質分Ｓ１０と重質分Ｓ１１とに分留される。軽質分Ｓ１０は、スチームクラッカー１３０に供給される。重質分Ｓ１１は、重質の油分として回収されてよく、水素化分解ユニット１２０に再利用されてもよく、熱分解工程で熱分解部を加熱するための燃焼油やその他の工程の加熱炉の燃焼油として利用してもよい。

[0119] スチームクラッカー１３０では、軽質分Ｓ１０のスチームクラッキングに

より、生成ガスＳ１２、生成油Ｓ１３及び重質留分Ｓ１４が形成される。生成ガスＳ１２及び生成油Ｓ１３は、化成品として有用なエチレン、プロピレン、ブタジエン、ブテン類、イソプレン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、スチレン、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン、インデンやメチルスチレン等の樹脂転換用オレフィン含有Ｃ９芳香族分等を含み、生成ガスＳ１２及び生成油Ｓ１３を適宜、分離、回収することで化成品が得られる。重質留分Ｓ１４は、炭化物製造ユニット１４０に供給される。炭化物製造ユニット１４０では、重質留分Ｓ１４の熱分解により炭化物Ｓ１５が形成される。

[0120] 以上、本発明の好適な実施形態について説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。

## 実施例

[0121] 以下、実施例によって本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0122] 以下の実施例において、成分分析は以下の方法で行う。

・蒸留性状：ＪＩＳ　Ｋ　２２５４（石油製品－蒸留試験方法－第７部ガスクロマトグラフ法）

・窒素分：ＪＩＳ　Ｋ　２６０９（原油及び石油製品－窒素分試験方法）

・塩素分：ＪＰＩ－５Ｓ－６４（石油製品－塩素分試験方法－微量電量滴定法）

・硫黄分：ＪＩＳ　Ｋ　２５４１－７　（原油及び石油製品－硫黄分試験方法　第７部：波長分散蛍光Ｘ線法（検量線法））

・スチームクラッキング生成ガス分析：ＪＩＳ　Ｋ　２３０１：２０１１（燃料ガス及び天然ガス－分析・試験方法）

・スチームクラッキング生成油分析：油水分離後に得たスチームクラッキング生成油を２５０℃以下の留分を得るように分留した後、ＪＩＳ　Ｋ　２５３６－２（石油製品－成分試験方法　第２部：ガスクロマトグラフによる全成分の求め方）で分析を行う。

[0123] （実施例１）

（１）熱分解工程

図１に示す熱分解装置を用いて、熱分解工程を行う。

具体的には、熱分解炉２（容量０．５ｍ$^3$）内に廃トラック用タイヤの裁断品（廃材６）を約１００ｋｇ投入し、熱分解炉２内を窒素ガスで置換した後、熱分解装置内の窒素ガスを循環させながら熱交換器１によりガス温度を４００℃まで上昇させ、この温度を保持する。なお、熱分解炉２内に導入される窒素ガスのガス流量は０．００５ｍ$^3$／ｓ［ｎｔｐ］に設定し、０．００４５ｍ$^3$／ｓ［ｎｔｐ］～０．００５５ｍ$^3$／ｓ［ｎｔｐ］の範囲に制御する。また、熱分解装置の系内での酸素濃度は１容量％以下の範囲に制御する。なお、熱分解装置内の酸素濃度の測定には、ジルコニア式酸素センサーを用いる。

乾留塔１２ａの塔底から、熱分解油を得る。また、乾留塔１２ａの塔頂から、第一のガス分を得る。

なお、反応は、熱分解油の留出が停止するまで行い、留出停止後、熱交換器１を止めて約１２時間放置冷却する。その後、熱分解炉から残渣分及び金属分の混合物を取り出す。混合物から金属分をマグネットセパレーターで除去し、残渣分を得る。残渣分を、ハンマー式粉砕機で粒径１ｍｍ以下の細粉に粉砕し、回転羽を有する風力分級機により分級して粒径５０μｍ以上の粗粉を除去することにより、粒径１０μｍ以下で最頻度値４μｍの炭化物が得られる。各成分の比率及び熱分解油の性状は、表１に示すとおりである。

[0124] （２）水素化分解工程

（２－１）水素化触媒Ａ－１の製造

酸化物としてアルミナ９７質量％、シリカ３質量％の組成であるシリカ－アルミナ粉末を用いて、直径約１．６ｍｍ、長さ約３ｍｍの円柱状担体を調製する。硝酸ニッケル及びモリブデン酸アンモニウムを、予め測定した上記担体の吸水量に相当するイオン交換水に溶解して、硝酸ニッケル及びモリブデン酸アンモニウム含浸溶液を得る。この含浸溶液を、上記担体に初期湿潤

法により含浸し、上記担体の質量を基準として、酸化物換算のＮｉ含有量が４質量％、酸化物換算のＭｏ含有量が２０質量％となるように担持を行う。次に、得られた含浸物（触前駆体）を１２０℃で３時間乾燥した後、空気流通下、５００℃で１時間焼成して、水素化触媒Ａ－１を得る。

[0125] （２－２）触媒Ｂ－１の製造

酸化物としてアルミナ３０質量％、シリカ７０質量％のシリカ－アルミナ粉末０．９ｋｇと$SiO_2$／$Al_2O_3$＝３０のＵＳＹゼオライト０．１ｋｇを用いて、添加混錬、焼成により直径約１．６ｍｍ、長さ約３ｍｍの円柱状担体を調製する。硝酸ニッケル及びタングステン酸アンモニウムを、予め測定した上記担体の吸水量に相当するイオン交換水に溶解して、硝酸ニッケル及びタングステン酸アンモニウム含浸溶液を得る。この含浸溶液を、上記担体に初期湿潤法により含浸し、上記担体の質量を基準として、酸化物換算のＮｉ含有量が１０質量％、酸化物換算のW含有量が２０質量％となるように担持を行う。次に、得られた含浸物（触前駆体）を１２０℃で３時間乾燥した後、空気流通下、５００℃で１時間焼成して、水素化触媒Ｂ－１を得る。

[0126] （２－３）水素化分解

水素化触媒Ａ－１及び水素化分解触媒Ｂ－１を重量比率８：２の割合で反応管（内径２０ｍｍ）内に充填する。充填順序は、反応管の前段に水素化触媒Ａ－１、反応管の後段に水素化触媒Ｂ－１とする。軽油に二硫化炭素を１重量％溶解させた油にて硫化処理した後、反応圧力１１ＭＰａＧ、反応温度３９０℃、ＷＨＳＶ＝０．３$h^{-1}$の条件にて、熱分解油を原料とした水素化分解を行い、第二のガス分及び水素化分解油を得る。水素化分解油を軽質分と重質分とに分留し、各成分の比率を求める。結果を表２に示す。

[0127] （３）スチームクラッキング工程

管状反応器（反応管）を有する熱分解装置を用いて、水素化分解工程で得られた軽質分を、リアクター出口反応温度７９０℃、反応圧力０．１５ＭＰａＡ、反応管滞留時間０．２５秒の条件でスチームと共に反応させる。反応後の生成物（生成ガス、生成油及び炭化物製造用原料）を回収する。結果を

表３に示す。なお、重質留分の１０％留出温度は１９０℃以上に調整する。

[0128]（実施例２）

熱分解工程における熱分解温度を５００℃に変更すること以外は、実施例１と同様にして化成品の製造を行う。

[0129]（実施例３）

熱分解工程における熱分解温度を７００℃に変更すること以外は、実施例１と同様にして化成品の製造を行う。

[0130]（比較例１）

熱分解工程における熱分解温度を３００℃に変更すること以外は、実施例１と同様にして化成品の製造を行う。

[0131]（比較例２）

熱分解工程における熱分解温度を８００℃に変更すること以外は、実施例１と同様にして化成品の製造を行う。

[0132] 実施例１～３及び比較例２では、熱分解工程の残渣分から、ゴム用の添加剤、樹脂用添加剤、着色剤等の用途に好適な粉末状の炭化物が得られる。一方、比較例１では、残渣分中にゴム成分が残存しており、粉末化が困難であり、粉末状の炭化物が得られない。

[0133] 実施例１～３及び比較例１～２における、熱分解工程、水素化分解工程、スチームクラッキング工程における結果を表１～６に示す。なお、金属分を除いた熱分解生成物全量に対する化成品収率（質量％）とは、熱分解工程で得られる第一のガス分、熱分解油及び残渣分の合計量に対する、化成品（エチレン、プロピレン、ブタジエン、ブテン類、イソプレン、シクロペンタジエン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、スチレン、インデン、メチルスチレン）の合計量の割合を示す。

[0134]

[表1]

| 熱分解工程 | | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 |
|---|---|---|---|---|
| 熱分解温度 | | 400℃ | 500℃ | 700℃ |
| 生成物比率 | 第一のガス分(質量%) | 2 | 15 | 18 |
| | 熱分解油(質量%) | 59 | 50 | 48 |
| | 残渣分(質量%) | 39 | 35 | 34 |
| 熱分解油性状 | IBP(℃) | 92 | 90 | 88 |
| | T10(℃) | 163 | 164 | 143 |
| | T50(℃) | 334 | 312 | 297 |
| | T70(℃) | 407 | 384 | 369 |
| | T90(℃) | 500 | 475 | 442 |
| | EBP(℃) | 620 | 601 | 590 |
| | 窒素分(質量ppm) | 5600 | 5700 | 5700 |
| | 硫黄分(質量ppm) | 8700 | 8950 | 8800 |
| | 塩素分(質量ppm) | 17 | 17 | 17 |
| 粉末状炭化物の収率(質量%) | | 39 | 35 | 34 |

[0135] [表2]

| 水素化分解工程 | | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 |
|---|---|---|---|---|
| 原料油性状 | 高沸点原料(質量%) | 46 | 39 | 35 |
| | 低沸点原料(質量%) | 54 | 61 | 65 |
| | 窒素分(質量ppm) | 5600 | 5700 | 5700 |
| | 硫黄分(質量ppm) | 8700 | 8950 | 8800 |
| | 塩素分(質量ppm) | 17 | 17 | 17 |
| 生成物比率 | 第二のガス分(質量%) | 5 | 5 | 5 |
| | 軽質分(質量%) | 79 | 81 | 82 |
| | 重質分(質量%) | 16 | 14 | 12 |
| 軽質分性状 | 窒素分(質量ppm) | 19 | 17 | 16 |
| | 硫黄分(質量ppm) | 271 | 250 | 230 |
| | 塩素分(質量ppm) | 1 | 1 | 1 |

[0136]

[表3]

| スチームクラッキング工程 | | 実施例１ | 実施例２ | 実施例３ |
|---|---|---|---|---|
| 生成物比率 | エチレン（質量％） | １７．６ | １７．７ | １７．８ |
| | プロピレン（質量％） | １１．１ | １１．３ | １１．３ |
| | ブタジエン、ブテン類（質量％） | ８．２ | ８．３ | ８．３ |
| | イソプレン、シクロペンタジエン（質量％） | ２．７ | ２．７ | ２．７ |
| | ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、スチレン（質量％） | １７．７ | １７．６ | １７．５ |
| | インデン、メチルスチレン（質量％） | ４．０ | ３．９ | ３．９ |
| | 重質留分（質量％） | １７．０ | １６．７ | １６．５ |
| | 軽質留分（質量％） | ２１．６ | ２１．８ | ２２．０ |
| 金属分を除いた熱分解生成物全量に対する化成品収率（質量％） | | ２８．６ | ２４．９ | ２４．３ |
| 金属分を除いた熱分解生成物全量に対する炭化物製造用原料の収率（質量％） | | ７．９ | ６．８ | ６．５ |

[0137] [表4]

| 熱分解工程 | | 比較例１ | 比較例２ |
|---|---|---|---|
| 熱分解温度 | | ３００℃ | ８００℃ |
| 生成物比率 | 第一のガス分（質量％） | １ | ２３ |
| | 熱分解油（質量％） | ３１ | ４１ |
| | 残渣分（質量％） | ６８ | ３６ |
| 熱分解油性状 | IBP（℃） | ８６ | ９４ |
| | T１０（℃） | １６０ | １６８ |
| | T５０（℃） | ３０５ | ３２５ |
| | T７０（℃） | ３８６ | ３９０ |
| | T９０（℃） | ４８１ | ４８８ |
| | EBP（℃） | ５８０ | ６１２ |
| | 窒素分（質量ppm） | ３８００ | ６１００ |
| | 硫黄分（質量ppm） | ８５５０ | ９４００ |
| | 塩素分（質量ppm） | ６４ | １７ |
| 粉末状炭化物の収率（質量％） | | ０ | ３６ |

[0138]

[表5]

| 水素化分解工程 | | 比較例1 | 比較例2 |
|---|---|---|---|
| 原料油性状 | 高沸点原料(質量%) | 38 | 42 |
| | 低沸点原料(質量%) | 62 | 58 |
| | 窒素分(質量ppm) | 3800 | 6100 |
| | 硫黄分(質量ppm) | 8550 | 9400 |
| | 塩素分(質量ppm) | 64 | 17 |
| 生成物比率 | 第二のガス分(質量%) | 5 | 5 |
| | 軽質分(質量%) | 81 | 78 |
| | 重質分(質量%) | 13 | 17 |
| 軽質分性状 | 窒素分(質量ppm) | 11 | 26 |
| | 硫黄分(質量ppm) | 233 | 276 |
| | 塩素分(質量ppm) | 4 | 1 |

[0139] [表6]

| スチームクラッキング工程 | | 比較例1 | 比較例2 |
|---|---|---|---|
| 生成物比率 | エチレン(質量%) | 17.8 | 17.7 |
| | プロピレン(質量%) | 11.3 | 11.2 |
| | ブタジエン、ブテン類(質量%) | 8.3 | 8.2 |
| | イソプレン、シクロペンタジエン(質量%) | 2.7 | 2.7 |
| | ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、スチレン(質量%) | 17.5 | 17.6 |
| | インデン、メチルスチレン(質量%) | 3.9 | 3.9 |
| | 重質留分(質量%) | 16.7 | 16.8 |
| | 軽質留分(質量%) | 21.9 | 21.8 |
| 金属分を除いた熱分解生成物全量に対する化成品収率(質量%) | | 15.5 | 19.6 |
| 金属分を除いた熱分解生成物全量に対する炭化物製造用原料の収率(質量%) | | 4.2 | 5.4 |

[0140] 上記の実施例1～3から、本発明によって、優れた化成品収率を実現でき、併せて炭化物も効率良く得られることが確認される。

## 符号の説明

[0141] 1…熱交換器、2…熱分解炉、3…無酸素ガス供給源、4…循環路、5…油分回収装置、6…廃材、7…分解装置、8…外部加熱手段、9…流量計、10…ダンパ、11…送風機、12…乾留搭、13…回収タンク、14…熱

風炉、１５…排風機、１６…排ガス処理装置、１００…システム、１１０…熱分解ユニット、１１１…第一分離ユニット、１１２…微粉化ユニット、１２０…水素化分解ユニット、１２１…第二分離ユニット、１３０…スチームクラッカー、１４０…炭化物製造ユニット、Ｓ１…廃材、Ｓ２…第一のガス分、Ｓ３…熱分解油、Ｓ４…残渣分及び金属分の混合物、Ｓ５…残渣分、Ｓ６…金属分、Ｓ７…粉末状の炭化物、Ｓ８…第二のガス分、Ｓ９…水素化分解油、Ｓ１０…軽質分、Ｓ１１…重質分、Ｓ１２…生成ガス、Ｓ１３…生成油、Ｓ１４…重質留分、Ｓ１５…炭化物。

# 請求の範囲

[請求項1] 廃タイヤ類の破砕物の熱分解により、第一のガス分と、熱分解油と、残渣分とを得る熱分解工程と、

前記残渣分から炭化物を回収する炭化物回収工程と、

前記熱分解油の少なくとも一部を含有する原料油の水素化分解により、第二のガス分と、沸点３５０℃以下の軽質分と、沸点３５０℃を超える重質分と、を得る水素化分解工程と、

前記軽質分の少なくとも一部を含有するスチームクラッキング原料油のスチームクラッキングにより、化成品と、１０％留出温度が１９０℃以上の重質留分からなる炭化物製造用原料とを得るスチームクラッキング工程と、

を備え、

前記熱分解の熱分解温度が３５０～７５０℃であり、

前記水素化分解工程において、前記原料油が、沸点が３５０℃以下の低沸点原料と沸点が３５０℃を超える高沸点原料とを含有し、前記高沸点原料の含有量が、前記原料油の全量基準で１５質量％以上である、

化成品及び炭化物の製造方法。

[請求項2] 前記熱分解工程において、前記第一のガス分、前記熱分解油及び前記残渣分の合計量に対する、前記熱分解油の量が４０質量％以上である、請求項１に記載の製造方法。

[請求項3] 前記熱分解工程において、前記第一のガス分、前記熱分解油及び前記残渣分の合計量に対する、前記第一のガス分の量が２５質量％以下である、請求項１に記載の製造方法。

[請求項4] 前記熱分解工程において、前記第一のガス分、前記熱分解油及び前記残渣分の合計量に対する、前記熱分解油の量が８０質量％以下である、請求項１に記載の製造方法。

[請求項5] 前記熱分解油の１０％留出温度が９０℃以上、９０％留出温度が３

５０℃以上である、請求項１に記載の製造方法。

[請求項6] 前記水素化分解工程において、前記原料油中の前記高沸点原料の含有量が、前記原料油の全量基準で７０質量％以下である、請求項１に記載の製造方法。

[請求項7] 前記水素化分解工程が、水素化分解触媒の存在下で前記原料油を水素化分解する工程である、請求項１に記載の製造方法。

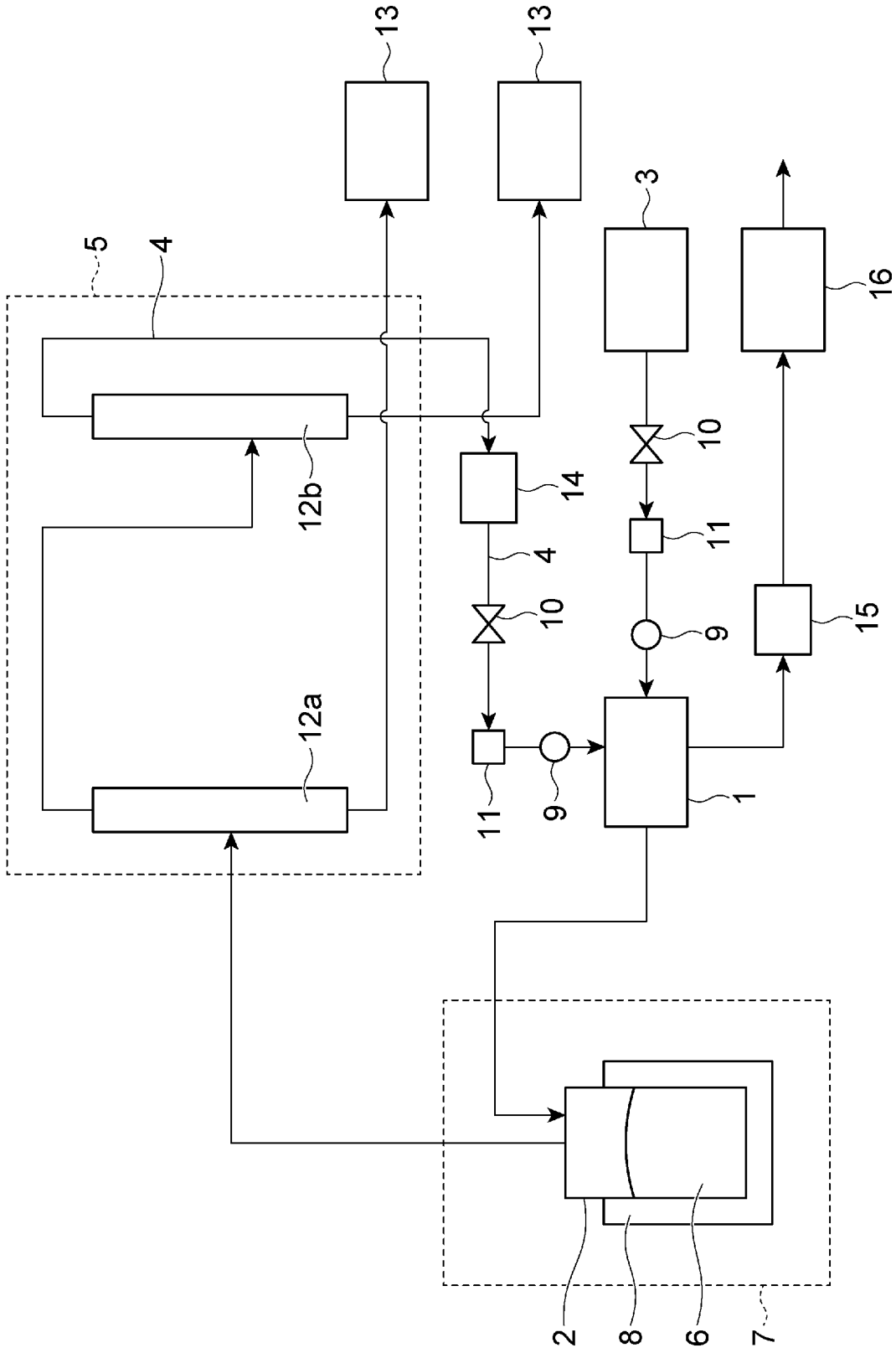
[請求項8] 前記水素化分解触媒が、Ｎｉ系触媒を含有する、請求項７に記載の製造方法。

[請求項9] 前記水素化分解工程において、前記原料油中の窒素分が２０００質量ｐｐｍ以上であり、前記軽質分中の窒素分が２５質量ｐｐｍ以下である、請求項１に記載の製造方法。

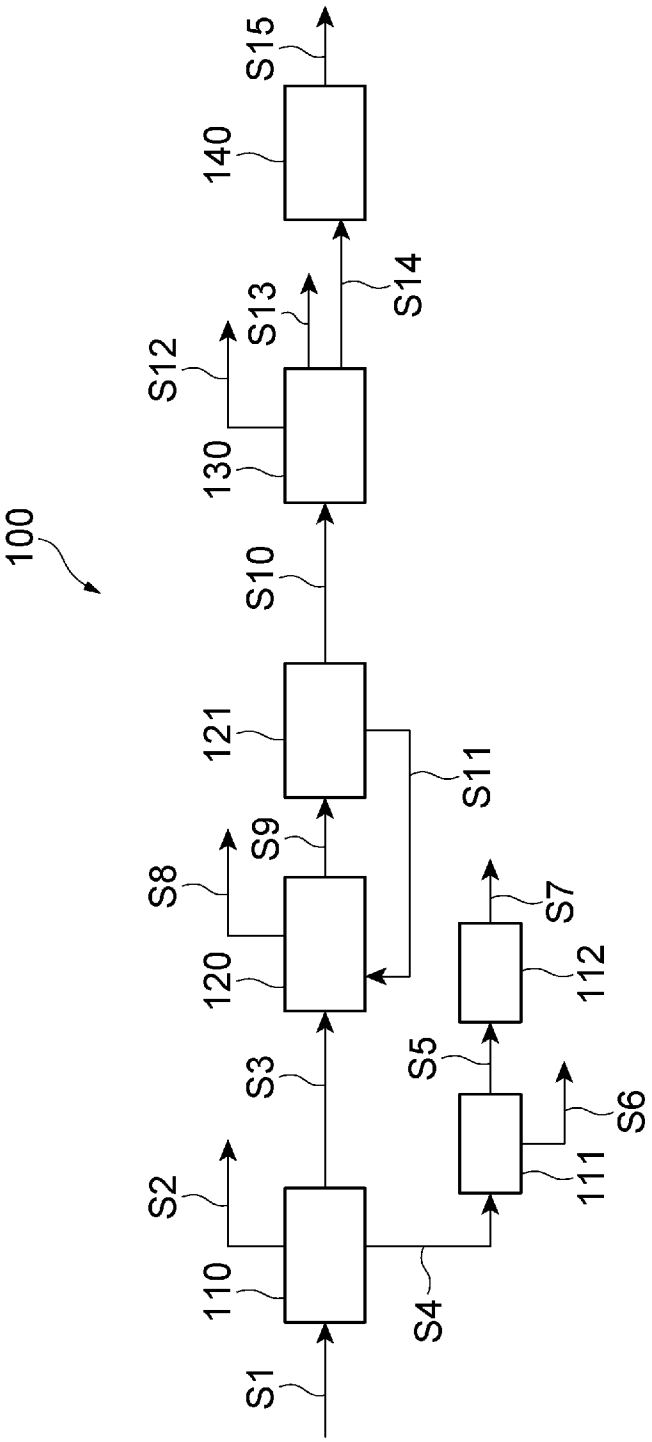
[請求項10] 前記水素化分解工程における前記原料油が、前記熱分解油である、請求項１に記載の製造方法。

[請求項11] 前記炭化物製造用原料の熱分解又は不完全燃焼により、炭化物を得る炭化物製造工程を更に含む、請求項１～１０のいずれか一項に記載の製造方法。

[図1]



[図2]


100
S1
110
S2
S3
120
S8
S9
121
S10
S11
111
S4
S5
112
S7
S6
130
S12
S13
S14
140
S15

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
**PCT/JP2023/001222**

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

***C10G 1/10***(2006.01)i; ***C08J 11/12***(2006.01)i; ***C10B 53/07***(2006.01)i; ***C10G 9/36***(2006.01)i; ***C10G 47/00***(2006.01)i; ***C10G 69/06***(2006.01)i
FI: C10G1/10; C10G69/06; C10B53/07; C08J11/12 ZAB; C10G47/00; C10G9/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C10G1/10; C08J11/12; C10B53/07; C10G9/36; C10G47/00; C10G69/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| A | JP 55-500113 A (INTENCO INC.) 28 February 1980 (1980-02-28)<br>p. 5, upper left column, lines 4-7, p. 13, lower left column, line 5 to lower right column, line 8, fig. 3A, 3B | 1-11 |
| A | JP 2020-514298 A (SABIC INNOVATIVE PLASTICS IP B.V.,) 21 May 2020 (2020-05-21)<br>claim 1, paragraph [0001], table 2 | 1-11 |
| A | JP 2003-129066 A (DER GRÜNE PUNKT – DUALES SYSTEM DEUTSCHLAND AG) 08 May 2003 (2003-05-08)<br>claims, paragraphs [0001], [0016], [0020]-[0024], fig. 1 | 1-11 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| **13 February 2023** | **28 February 2023** |
| Name and mailing address of the ISA/JP<br>**Japan Patent Office (ISA/JP)**<br>**3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915**<br>**Japan** | Authorized officer<br><br>Telephone No. |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**
**Information on patent family members**

International application No.
**PCT/JP2023/001222**

| Patent document cited in search report | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s) | Publication date (day/month/year) |
|---|---|---|---|
| JP 55-500113 A | 28 February 1980 | US 4284616 A<br>fig. 3A, 3B, column 1, lines 16-20, column 11, line 62 to column 12, line 22<br>GB 2036066 A<br>WO 1979/000625 A1<br>EP 3803 A1<br>FR 2446312 A | |
| JP 2020-514298 A | 21 May 2020 | US 2020/0017772 A1<br>paragraph [0001], table 2, claim 1<br>WO 2018/127813 A1<br>EP 3565801 A1<br>CN 110139846 A | |
| JP 2003-129066 A | 08 May 2003 | US 5849964 A<br>fig. 1, column 1, lines 6-10, column 2, line 66 to column 3, line 13, column 3, line 66 to column 4, line 39, claims 1-17<br>WO 1994/022979 A1<br>EP 692009 A1<br>CN 1120347 A<br>KR 10-1997-0706371 A | |

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/001222

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C10G 1/10(2006.01)i; C08J 11/12(2006.01)i; C10B 53/07(2006.01)i; C10G 9/36(2006.01)i; C10G 47/00(2006.01)i; C10G 69/06(2006.01)i
FI: C10G1/10; C10G69/06; C10B53/07; C08J11/12 ZAB; C10G47/00; C10G9/36

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

C10G1/10; C08J11/12; C10B53/07; C10G9/36; C10G47/00; C10G69/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

| | |
|---|---|
| 日本国実用新案公報 | １９２２－１９９６年 |
| 日本国公開実用新案公報 | １９７１－２０２３年 |
| 日本国実用新案登録公報 | １９９６－２０２３年 |
| 日本国登録実用新案公報 | １９９４－２０２３年 |

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献のカテゴリー* | 引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する請求項の番号 |
|---|---|---|
| A | JP 55-500113 A (インテンコ・インコーポレーテッド) 28.02.1980 (1980-02-28)<br>第5頁左上欄4-7行目,第13頁左下欄5行目-右下欄8行目,Fig.3A,3B | 1-11 |
| A | JP 2020-514298 A (サビック グローバル テクノロジーズ ベスローテン フェンノートシャップ) 21.05.2020 (2020-05-21)<br>[請求項1],[0001],[表2] | 1-11 |
| A | JP 2003-129066 A (デル グリューネ プンクト デュアレス システム ドイチランド アクチェンゲゼルシャフト) 08.05.2003 (2003-05-08)<br>[特許請求の範囲],[0001],[0016],[0020]-[0024],[図1] | 1-11 |

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

| 国際調査を完了した日 | 国際調査報告の発送日 |
|---|---|
| 13.02.2023 | 28.02.2023 |

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
岡田　三恵 4V 3768

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2023/001222

| 引用文献 | 公表日 | パテントファミリー文献 | 公表日 |
|---|---|---|---|
| JP 55-500113 A | 28.02.1980 | US 4284616 A<br>Fig.3A,3B,第1欄16-20行目,第11欄62行目-第12欄22行目<br>GB 2036066 A<br>WO 1979/000625 A1<br>EP 3803 A1<br>FR 2446312 A | |
| JP 2020-514298 A | 21.05.2020 | US 2020/0017772 A1<br>[0001],TABLE 2,Claim 1<br>WO 2018/127813 A1<br>EP 3565801 A1<br>CN 110139846 A | |
| JP 2003-129066 A | 08.05.2003 | US 5849964 A<br>FIG.1,第1欄6-10行目,第2欄66行目-第3欄13行目,第3欄66行目-第4欄39行目,Claims 1-17<br>WO 1994/022979 A1<br>EP 692009 A1<br>CN 1120347 A<br>KR 10-1997-0706371 A | |