(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118613567 A
(43)申请公布日 2024.09.06

(21)申请号 202380018285.9
(22)申请日 2023.01.17
(30)优先权数据
2022-010859 2022.01.27 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.07.23
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/001222 2023.01.17
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/145544 JA 2023.08.03
(71)申请人 引能仕株式会社
地址 日本
申请人 株式会社普利司通
(72)发明人 小林正英 漆迫尚子 岩本里菜 伊田领二 北條将广 田原圣一 奥野明 久野井户田毬乃
(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务所(普通合伙) 11277
专利代理师 刘新宇 闫俊萍
(51)Int.Cl.
C10G 1/10(2006.01)
C08J 11/12(2006.01)
C10B 53/07(2006.01)
C10G 9/36(2006.01)
C10G 47/00(2006.01)
C10G 69/06(2006.01)

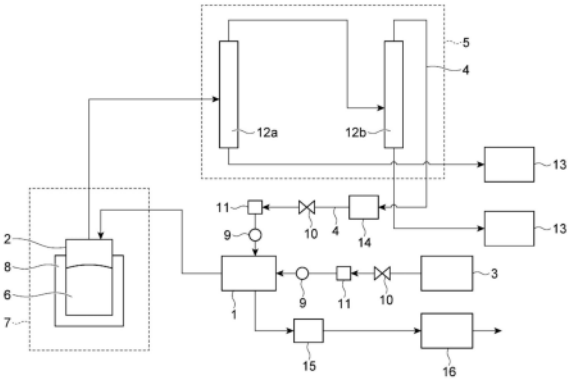
权利要求书1页 说明书22页 附图2页

(54)发明名称

化学品及碳化物的制造方法

(57)摘要

本发明涉及一种化学品及碳化物的制造方法,其包含:热裂解工序,其通过废轮胎类的破碎物的热裂解,获得第一气体成分、热裂解油、及残渣成分;碳化物回收工序,其从残渣成分中回收碳化物;加氢裂解工序,其通过含有热裂解油的至少一部分的原料油的加氢裂解,获得第二气体成分、轻质成分、及重质成分;及蒸汽裂解工序,其通过含有轻质成分的至少一部分的蒸汽裂解原料油的蒸汽裂解,获得化学品及碳化物制造用原料;热裂解的热裂解温度为350～750℃,在加氢裂解工序中,原料油含有低沸点原料及高沸点原料,且高沸点原料的含量以原料油的总量基准计为15质量%以上。



CN 118613567 A

1.一种化学品及碳化物的制造方法,其包括:

热裂解工序,其通过废轮胎类的破碎物的热裂解,获得第一气体成分、热裂解油、及残渣成分;

碳化物回收工序,其从所述残渣成分中回收碳化物;

加氢裂解工序,其通过含有所述热裂解油的至少一部分的原料油的加氢裂解,获得第二气体成分、沸点350℃以下的轻质成分、及沸点超过350℃的重质成分;及

蒸汽裂解工序,其通过含有所述轻质成分的至少一部分的蒸汽裂解原料油的蒸汽裂解,获得化学品、及包含10%馏出温度为190℃以上的重质馏分的碳化物制造用原料;

所述热裂解的热裂解温度为350~750℃,

在所述加氢裂解工序中,所述原料油含有沸点为350℃以下的低沸点原料及沸点超过350℃的高沸点原料,且所述高沸点原料的含量以所述原料油的总量基准计为15质量%以上。

2.根据权利要求1所述的制造方法,其中,在所述热裂解工序中,所述热裂解油的量相对于所述第一气体成分、所述热裂解油及所述残渣成分的总量为40质量%以上。

3.根据权利要求1所述的制造方法,其中,在所述热裂解工序中,所述第一气体成分的量相对于所述第一气体成分、所述热裂解油及所述残渣成分的总量为25质量%以下。

4.根据权利要求1所述的制造方法,其中,在所述热裂解工序中,所述热裂解油的量相对于所述第一气体成分、所述热裂解油及所述残渣成分的总量为80质量%以下。

5.根据权利要求1所述的制造方法,其中,所述热裂解油的10%馏出温度为90℃以上,90%馏出温度为350℃以上。

6.根据权利要求1所述的制造方法,其中,在所述加氢裂解工序中,所述原料油中的所述高沸点原料的含量以所述原料油的总量基准计为70质量%以下。

7.根据权利要求1所述的制造方法,其中,所述加氢裂解工序是在加氢裂解催化剂的存在下将所述原料油加氢裂解的工序。

8.根据权利要求7所述的制造方法,其中,所述加氢裂解催化剂含有Ni系催化剂。

9.根据权利要求1所述的制造方法,其中,在所述加氢裂解工序中,所述原料油中的氮成分为2000质量ppm以上,所述轻质成分中的氮成分为25质量ppm以下。

10.根据权利要求1所述的制造方法,其中,所述加氢裂解工序中的所述原料油为所述热裂解油。

11.根据权利要求1至10中任一项所述的制造方法,其还包括通过所述碳化物制造用原料的热裂解或不完全燃烧而获得碳化物的碳化物制造工序。

化学品及碳化物的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种化学品及碳化物的制造方法。

背景技术

[0002] 近年来,作为废轮胎类、废橡胶类、废塑料类等废料的再利用方法,研究了通过热裂解等向化学品的转化(例如专利文献1)。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特表2019-533041号公报

发明内容

[0006] 发明要解决的问题

[0007] 在废料的再利用中,由于废料的种类、质量等不一定固定、要求可有效利用现有设备的工艺等原因,期待开发各种工艺。

[0008] 本发明的目的在于提供一种可由废轮胎类效率良好地制造化学品并且也能效率良好地获得碳化物的新型的化学品及碳化物的制造方法。

[0009] 用于解决问题的方案

[0010] 本发明的一方式例如涉及以下的[1]~[11]。

[0011] [1]

[0012] 一种化学品及碳化物的制造方法,其包括:

[0013] 热裂解工序,其通过废轮胎类的破碎物的热裂解,获得第一气体成分、热裂解油、及残渣成分;

[0014] 碳化物回收工序,其从上述残渣成分中回收碳化物;

[0015] 加氢裂解工序,其通过含有上述热裂解油的至少一部分的原料油的加氢裂解,获得第二气体成分、沸点350℃以下的轻质成分、及沸点超过350℃的重质成分;及

[0016] 蒸汽裂解工序,其通过含有上述轻质成分的至少一部分的蒸汽裂解原料油的蒸汽裂解,获得化学品、及包含10%馏出温度为190℃以上的重质馏分的碳化物制造用原料;

[0017] 上述热裂解的热裂解温度为350~750℃,

[0018] 在上述加氢裂解工序中,上述原料油含有沸点为350℃以下的低沸点原料及沸点超过350℃的高沸点原料,且上述高沸点原料的含量以上述原料油的总量基准计为15质量%以上。

[0019] [2]

[0020] 如[1]所记载的制造方法,其中,在上述热裂解工序中,上述热裂解油的量相对于上述第一气体成分、上述热裂解油及上述残渣成分的总量为40质量%以上。

[0021] [3]

[0022] 如[1]或[2]所记载的制造方法,其中,在上述热裂解工序中,上述第一气体成分的

量相对于上述第一气体成分、上述热裂解油及上述残渣成分的总量为25质量%以下。

[0023] [4]

[0024] 如[1]至[3]中任一项所记载的制造方法,其中,在上述热裂解工序中,上述热裂解油的量相对于上述第一气体成分、上述热裂解油及上述残渣成分的总量为80质量%以下。

[0025] [5]

[0026] 如[1]至[4]中任一项所记载的制造方法,其中,上述热裂解油的10%馏出温度为90℃以上,90%馏出温度为350℃以上。

[0027] [6]

[0028] 如[1]至[5]中任一项所记载的制造方法,其中,在上述加氢裂解工序中,上述原料油中的上述高沸点原料的含量以上述原料油的总量基准计为70质量%以下。

[0029] [7]

[0030] 如[1]至[6]中任一项所记载的制造方法,其中,上述加氢裂解工序是在加氢裂解催化剂的存在下将上述原料油加氢裂解的工序。

[0031] [8]

[0032] 如[7]所记载的制造方法,其中,上述加氢裂解催化剂含有Ni系催化剂。

[0033] [9]

[0034] 如[1]至[8]中任一项所记载的制造方法,其中,在上述加氢裂解工序中,上述原料油中的氮成分为2000质量ppm以上,上述轻质成分中的氮成分为25质量ppm以下。

[0035] [10]

[0036] 如[1]至[9]中任一项所记载的制造方法,其中,上述加氢裂解工序中的上述原料油为上述热裂解油。

[0037] [11]

[0038] 如[1]至[10]中任一项所记载的制造方法,其还包括通过上述碳化物制造用原料的热裂解或不完全燃烧而获得碳化物的碳化物制造工序。

[0039] 发明的效果

[0040] 根据本发明,提供一种可由废轮胎类效率良好地制造化学品并且也能效率良好地获得碳化物的新型的化学品及碳化物的制造方法。

附图说明

[0041] 图1是表示热裂解装置的一例的概略图。

[0042] 图2是表示实施化学品及碳化物的制造方法的系统的一例的概略图。

具体实施方式

[0043] 以下,对本发明的适当的实施方式进行详细说明。

[0044] 本实施方式的化学品及碳化物的制造方法包括:热裂解工序,其通过废轮胎类的破碎物的热裂解,获得第一气体成分、热裂解油、及残渣成分;碳化物回收工序,其从残渣成分中回收碳化物;加氢裂解工序,其通过含有热裂解油的至少一部分的原料油的加氢裂解,获得第二气体成分、沸点350℃以下的轻质成分、及沸点超过350℃的重质成分;及蒸汽裂解工序,其通过含有轻质成分的至少一部分的蒸汽裂解原料油的蒸汽裂解,获得化学品、及包

含10％馏出温度为190℃以上的重质馏分的碳化物制造用原料。

[0045] 在本实施方式的热裂解工序中,热裂解的热裂解温度为350～750℃。另外,在本实施方式的加氢裂解工序中,原料油含有沸点为350℃以下的低沸点原料及沸点超过350℃的高沸点原料,且高沸点原料的含量以原料油的总量基准计为15质量％以上。

[0046] 在本实施方式的制造方法中,通过将热裂解工序中的热裂解温度设在上述特定范围内,使加氢工序中的原料包含低沸点原料及高沸点原料,从而可由废轮胎类效率良好地制造化学品。

[0047] 另外,在本实施方式的制造方法中,通过将热裂解工序中的热裂解温度设在上述特定范围内,可从热裂解工序的残渣成分中回收可应用于橡胶用添加剂、树脂用添加剂、着色剂等用途的粉末状的碳化物。另外,在本实施方式的制造方法中,通过将热裂解工序中的热裂解温度设在上述特定范围内,使加氢工序中的原料包含低沸点原料及高沸点原料,从而使蒸汽裂解工序中所获得的重质馏分适合用作碳化物(尤其是碳黑)的制造用原料。因此,在本实施方式的制造方法中,可效率良好地制造化学品,并且也效率良好地制造碳化物。

[0048] 以下,对本发明的各工序进行详细叙述。

[0049] (热裂解工序)

[0050] 热裂解工序是通过废轮胎类的破碎物(以下,也简称为废料)的热裂解而获得第一气体成分、热裂解油、及残渣成分的工序。

[0051] 废轮胎类有时含有金属成分。例如,废轮胎类也可含有作为轮胎骨料的钢丝帘线、金属丝(wire)等金属成分。

[0052] 在废轮胎类含有金属成分的情况下,本实施方式的制造方法也可进而具备从废轮胎类或其破碎物中将金属成分去除的去除工序。从废轮胎类或其破碎物中将金属成分去除的方法并无特别限定,例如可列举使用磁铁、筛子等去除的方法。

[0053] 另外,废轮胎类中的金属成分不一定必须在热裂解工序前去除。例如,在废轮胎类含有金属成分的情况下,在热裂解工序中,获得第一气体成分、热裂解油、残渣成分及金属成分的混合物。本实施方式的制造方法也可进而具备从该混合物中将金属成分去除的去除工序。从混合物中将金属成分去除的方法并无特别限定,例如可列举使用磁铁、筛子等去除的方法。

[0054] 废轮胎类的破碎方法并无特别限定,例如可为利用单轴粉碎机或双轴粉碎机进行的机械粉碎、利用喷水进行的粉碎、冷冻粉碎、激光粉碎等方法。

[0055] 废轮胎类的破碎物的热裂解例如可通过如下方式进行,即,将废轮胎类的破碎物收容在热裂解炉中并向该热裂解炉供给高温气体,使废轮胎类的破碎物与高温气体接触。高温气体优选为实质上不含氧的无氧气体(例如氧含量为1体积％以下的气体)。高温气体为除氧气及氧化物以外的气体即可,例如可为氮气、氩气、氦气等非活性气体、氢气、碳数1～4的烃等。热裂解炉并无特别限定,例如可为釜式热裂解炉、流化床式热裂解炉、窑式热裂解炉等。

[0056] 热裂解工序中的热裂解温度(高温气体的温度)为350℃以上,就化学品产率进一步提高的观点、更容易从残渣成分中获得粉末状的碳化物的观点、将所获得的粉末状的碳化物添加至树脂、弹性体等时的分散性进一步提高的观点、及蒸汽裂解工序中所获得的重

质馏分更适合作为碳化物制造用原料(尤其是碳黑制造用原料)的观点而言,优选为370℃以上,更优选为390℃以上。另外,热裂解工序中的热裂解温度(高温气体的温度)例如可为750℃以下,就化学品产率进一步提高的观点、更容易从残渣成分中获得粉末状的碳化物的观点、及蒸汽裂解工序中所获得的重质馏分更适合作为碳化物制造用原料(尤其是碳黑制造用原料)的观点而言,优选为730℃以下,更优选为710℃以下。另外,若为这样的温度范围,则有如下倾向:容易满足下述适当的产物(第一气体成分、热裂解油及残渣成分)的量,且容易获得高沸点原料的含量处在适当范围内的原料油。

[0057] 即,热裂解工序中的热裂解温度(高温气体的温度)例如可为350~750℃、350~730℃、350~710℃、370~750℃、370~730℃、370~710℃、390~750℃、390~730℃或390~710℃。

[0058] 热裂解可在存在热裂解催化剂的条件下实施,也可在不存在热裂解催化剂的条件下实施。热裂解催化剂可使用在通常的石油化学的热裂解中所使用的催化剂,并无特别限制。热裂解催化剂可为酸性催化剂,也可为碱性催化剂。酸性催化剂例如可列举包含铝硅酸盐的催化剂。铝硅酸盐例如可列举沸石、蒙脱石等膨润石类。包含蒙脱石的催化剂例如可列举活性白土、酸性白土、膨润土等粘土类或矿物。另外,碱性催化剂例如可使用碳酸钠等碳酸盐。

[0059] 热裂解的各条件例如可以按照所获得的成分比、所获得的热裂解油的性状等落入下述适当的范围内的方式适当进行调整。

[0060] 在热裂解工序中,获得第一气体成分、热裂解油及残渣成分。另外,如上所述,残渣成分也可以以与金属成分的混合物的形式获得。在热裂解工序中,例如可通过在热裂解炉中生成热裂解气体并将该热裂解气体冷却从而以油分的形式回收热裂解油。另外,在热裂解工序中,例如可以将热裂解气体冷却而回收油分后的剩余气体的形式回收第一气体成分。另外,在热裂解工序中,例如可以在热裂解后残留在热裂解炉的固体成分的形式回收残渣成分。

[0061] 在热裂解工序中,热裂解油的量相对于第一气体成分、热裂解油及残渣成分的总量例如可为40质量%以上。就提高经由加氢裂解工序及蒸汽裂解工序而获得的化学品的产率的观点而言,在热裂解工序中,热裂解油的量相对于第一气体成分、热裂解油及残渣成分的总量优选为45质量%以上,更优选为48质量%以上,进而优选为50质量%以上,也可为51质量%以上或52质量%以上。另外,在热裂解工序中,热裂解油的量相对于第一气体成分、热裂解油及残渣成分的总量例如可为80质量%以下,优选为75质量%以下,更优选为70质量%以下,进而优选为65质量%以下,也可为60质量%以下。

[0062] 即,在热裂解工序中,热裂解油的量相对于第一气体成分、热裂解油及残渣成分的总量例如可为40~80质量%、40~75质量%、40~70质量%、40~65质量%、40~60质量%、45~80质量%、45~75质量%、45~70质量%、45~65质量%、45~60质量%、48~80质量%、48~75质量%、48~70质量%、48~65质量%、48~60质量%、50~80质量%、50~75质量%、50~70质量%、50~65质量%、50~60质量%、51~80质量%、51~75质量%、51~70质量%、51~65质量%、51~60质量%、52~80质量%、52~75质量%、52~70质量%、52~65质量%或52~60质量%。

[0063] 另外,以往在废料的处理方法中,从要对尽可能多的量的废料进行处理的观点出

发,主要研究了在残渣成分少、气体成分多的条件下实施热裂解的情况(例如专利文献1)。与此相对,在本实施方式的制造方法中,通过反而在热裂解油的量处在上述范围内的条件下进行热裂解,经由加氢裂解工序及蒸汽裂解工序而获得的化学品的产率进一步提高,更容易从残渣成分中获得粉末状的碳化物,且蒸汽裂解工序中所获得的重质馏分更适合作为碳化物制造用原料。

[0064] 在热裂解工序中,第一气体成分的量相对于第一气体成分、热裂解油及残渣成分的总量例如为25质量%以下。就提高经由加氢裂解工序及蒸汽裂解工序而获得的化学品的产率的观点而言,在热裂解工序中,第一气体成分的量相对于第一气体成分、热裂解油及残渣成分的总量优选为20质量%以下,更优选为15质量%以下,也可为13质量%以下或10质量%以下。若为第一气体成分的量成为25质量%以下的热裂解条件,则可抑制因破碎物的热裂解过度进行而导致的热裂解油产率降低。即,若为上述热裂解条件,则可抑制因破碎物的热裂解而产生的热裂解油进一步热裂解而成为气体成分的情况,可进一步提高可经由加氢裂解工序及蒸汽裂解工序而成为化学品的热裂解油的产率,进而,化学品的产率进一步提高。

[0065] 另外,第一气体成分的量相对于第一气体成分、热裂解油及残渣成分的总量例如可为0.1质量%以上,也可为0.5质量%以上、0.7质量%以上、1质量%以上、1.3质量%以上或1.5质量%以上。在破碎物中包含例如氯成分的情况下,破碎物中的氯成分的一部分因热裂解而以氯气等形式气化。即,破碎物所含的氯成分的一部分成为第一气体成分的一部分而被去除。由此,在热裂解工序中产生特定量的第一气体成分的情况下,与热裂解工序中不产生第一气体成分的情形相比,可减少热裂解油所含的氯成分。因此,通过设为产生特定量的第一气体成分的热裂解条件,经由对热裂解油进行的加氢裂解工序及对蒸汽裂解原料油进行的蒸汽裂解工序而获得的化学品的纯度进一步提高。另外,在加氢裂解工序中使用催化剂的情况下,可抑制因氯成分引起的催化剂中毒,可抑制催化剂的劣化。另外,上文虽例示了氯成分,但在破碎物中包含氮成分、硫成分、除氯成分以外的卤族元素成分等的情况下也同样如此。

[0066] 即,第一气体成分的量相对于第一气体成分、热裂解油及残渣成分的总量例如可为0.1~25质量%、0.1~20质量%、0.1~15质量%、0.1~13质量%、0.1~10质量%、0.5~25质量%、0.5~20质量%、0.5~15质量%、0.5~13质量%、0.5~10质量%、0.7~25质量%、0.7~20质量%、0.7~15质量%、0.7~13质量%、0.7~10质量%、1~25质量%、1~20质量%、1~15质量%、1~13质量%、1~10质量%、1.3~25质量%、1.3~20质量%、1.3~15质量%、1.3~13质量%、1.3~10质量%、1.5~25质量%、1.5~20质量%、1.5~15质量%、1.5~13质量%或1.5~10质量%。

[0067] 在热裂解工序中,残渣成分的量相对于第一气体成分、热裂解油及残渣成分的总量例如可为10质量%以上,就提高经由加氢裂解工序及蒸汽裂解工序而获得的化学品的产率的观点、及提高以残渣成分的形式回收的碳化物的产率的观点而言,优选为15质量%以上,更优选为20质量%以上。若为残渣成分的量成为10质量%以上的热裂解条件,则可抑制因破碎物的热裂解过度进行而导致的热裂解油产率降低。即,若为上述热裂解条件,则可抑制因破碎物的热裂解而产生的热裂解油进一步热裂解而成为气体成分的情况,可进一步提高可经由加氢裂解工序及蒸汽裂解工序而成为化学品的热裂解油的产率,进而,化学品的

产率进一步提高。另外,就回收更多碳化物的观点而言,上述范围也优选。

[0068] 另外,残渣成分的量相对于第一气体成分、热裂解油及残渣成分的总量例如可为60质量%以下,就提高经由加氢裂解工序及蒸汽裂解工序而获得的化学品的产率的观点、及更容易从残渣成分中获得粉末状的碳化物的观点而言,优选为55质量%以下,更优选为50质量%以下,进而优选为45质量%以下,也可为40质量%以下。随着残渣成分的量相对于第一气体成分、热裂解油及残渣成分的总量增大,第一气体成分及热裂解油的量相对于第一气体成分、热裂解油及残渣成分的总量减小。由此,若为残渣成分的量成为60质量%以下的热裂解条件,则可抑制应成为热裂解油的破碎物以残渣成分的形式残留,可提高可经由加氢裂解工序及蒸汽裂解工序而成为化学品的热裂解油的产率,进而,化学品的产率进一步提高。

[0069] 即,残渣成分的量相对于第一气体成分、热裂解油及残渣成分的总量例如可为10~60质量%、10~55质量%、10~50质量%、10~45质量%、10~40质量%、15~60质量%、15~55质量%、15~50质量%、15~45质量%、15~40质量%、20~60质量%、20~55质量%、20~50质量%、20~45质量%或20~40质量%。

[0070] 第一气体成分例如可为通过热裂解而生成的产物中在常压、20℃下为气体的成分。第一气体成分例如可包含氢气、碳数1~4的烃等。

[0071] 第一气体成分的回收方法并无特别限定。第一气体成分例如可以以将通过热裂解而生成的热裂解气体冷却并回收油分(热裂解油)后的剩余气体的形式进行回收。

[0072] 第一气体成分例如可作为热裂解中的高温气体(无氧气体)进行再利用。即,第一气体成分可经加热并作为高温气体(无氧气体)的一部分(或全部)供给至热裂解炉。另外,第一气体成分例如可作为用以在热裂解工序中对热裂解部进行加热的燃烧气体、其他工序的加热炉的燃烧气体来利用。

[0073] 热裂解油例如可为通过热裂解而生成的产物中在常压、20℃下为液体的成分。热裂解油的回收方法并无特别限定。热裂解油例如可以以从热裂解炉中馏出的油分的形式回收。即,热裂解油例如可以以通过利用热裂解而生成的热裂解气体的冷却而冷凝成的油分的形式回收。

[0074] 热裂解油的蒸馏性状并无特别限定,例如,只要为可作为加氢裂解工序中的原料油使用的性状即可。

[0075] 热裂解油的10%馏出温度(T10)例如可为90℃以上,就更适合作为加氢裂解工序中的原料油的观点而言,优选为140℃以上,更优选为150℃以上,进而优选为155℃以上。另外,热裂解油的10%馏出温度例如可为200℃以下,也可为190℃以下或180℃以下。

[0076] 即,热裂解油的10%馏出温度(T10)例如可为90~200℃、90~190℃、90~180℃、140~200℃、140~190℃、140~180℃、150~200℃、150~190℃、150~180℃、155~200℃、155~190℃或155~180℃。

[0077] 热裂解油的90%馏出温度(T90)例如可为350℃以上,就更适合作为加氢裂解工序中的原料油的观点而言,优选为370℃以上,更优选为390℃以上,进而优选为400℃以上,也可为410℃以上、420℃以上、430℃以上、440℃以上或450℃以上。另外,热裂解油的90%馏出温度(T90)例如也可为650℃以下,可优选为600℃以下,更优选为550℃以下。

[0078] 即,热裂解油的90%馏出温度(T90)例如可为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℃或450～550℃。

[0079] 热裂解油优选含有沸点为350℃以下的低沸点油及沸点超过350℃的高沸点油。

[0080] 热裂解油中的高沸点油的含量以热裂解油的总量基准计例如可为10质量%以上，就更适合作为加氢裂解工序中的原料油的观点而言，优选为15质量%以上，更优选为20质量%以上，也可为25质量%以上、30质量%以上或35质量%以上。在本实施方式中，通过反而以热裂解油中存在较多高沸点油的方式调整热裂解工序的条件，有如下倾向：热裂解油更适合作为加氢裂解工序中的原料油，化学品的产率进一步提高。更详细而言，本实施方式中，在后述加氢裂解工序中，热裂解油裂解而获得第二气体成分、沸点350℃以下的轻质成分、及沸点超过350℃的重质成分。而且，在加氢裂解工序中，可降低高沸点油的沸点而使高沸点油成为轻质成分。轻质成分是在后述蒸汽裂解工序中作为用以生成化学品的原料而供给的物质。因此，通过反而以热裂解油中存在较多高沸点油的方式调整热裂解工序的条件，有如下倾向：热裂解油更适合作为加氢裂解工序中的原料油，化学品的产率进一步提高。另外，由此，有蒸汽裂解工序中所获得的重质馏分更适合作为碳化物制造用原料的倾向。

[0081] 热裂解油中的高沸点油的含量以热裂解油的总量基准计例如可为70质量%以下，也可为65质量%以下、60质量%以下、55质量%以下或50质量%以下。

[0082] 即，热裂解油中的高沸点油的含量以热裂解油的总量基准计例如可为10～70质量%、10～65质量%、10～60质量%、10～55质量%、10～50质量%、15～70质量%、15～65质量%、15～60质量%、15～55质量%、15～50质量%、20～70质量%、20～65质量%、20～60质量%、20～55质量%、20～50质量%、25～70质量%、25～65质量%、25～60质量%、25～55质量%、25～50质量%、30～70质量%、30～65质量%、30～60质量%、30～55质量%、30～50质量%、35～70质量%、35～65质量%、35～60质量%、35～55质量%或35～50质量%。

[0083] 热裂解油也可含有氮成分、硫成分、氯成分、卤族元素等。

[0084] 热裂解油的氮成分例如可为100质量ppm以上，也可为2000质量ppm以上、2500质量ppm以上或3000质量ppm以上。在本实施方式中，即便热裂解油中存在较多氮成分，加氢裂解工序中氮成分也因氢化而转化成氨等气体成分，可容易地与液体产物分离。而且，通过将氮成分大幅减少的液体产物供给至蒸汽裂解工序，可容易地获得高纯度的化学品(混入较少氮成分的化学品)。热裂解油的氮成分例如可为20000质量ppm以下，也可为15000质量ppm以下或10000质量ppm以下。若氮成分为20000质量ppm以下，则可更明显地减少加氢裂解工序后的液体产物的氮成分。

[0085] 即，热裂解油的氮成分例如可为100～20000质量ppm、100～15000质量ppm、100～10000质量ppm、2000～20000质量ppm、2000～15000质量ppm、2000～10000质量ppm、2500～20000质量ppm、2500～15000质量ppm、2500～10000质量ppm、3000～20000质量ppm、3000～15000质量ppm或3000～10000质量ppm。

[0086] 热裂解油的硫成分例如可为10质量ppm以上，也可为100质量ppm以上、500质量ppm以上或1000质量ppm以上。在本实施方式中，即便热裂解油中存在较多硫成分，加氢裂解工

序中硫成分也因氢化而转化成硫化氢等气体成分,可容易地与液体产物分离。而且,通过将硫成分大幅减少的液体产物供给至蒸汽裂解工序,可容易地获得高纯度的化学品(混入较少硫成分的化学品)。热裂解油的硫成分例如可为30000质量ppm以下,也可为20000质量ppm以下或10000质量ppm以下。由此,可更明显地减少加氢裂解工序后的液体产物的硫成分。

[0087] 即,热裂解油的硫成分例如可为10~30000质量ppm、10~20000质量ppm、10~10000质量ppm、100~30000质量ppm、100~20000质量ppm、100~10000质量ppm、500~30000质量ppm、500~20000质量ppm、500~10000质量ppm、1000~30000质量ppm、1000~20000质量ppm或1000~10000质量ppm。

[0088] 热裂解油的氯成分例如可为10质量ppm以上,也可为30质量ppm以上、50质量ppm以上或100质量ppm以上。在本实施方式中,即便热裂解油中存在较多氯成分,加氢裂解工序中氯成分也因氢化而转化成氯化氢等气体成分,可容易地与液体产物分离。而且,通过将氯成分大幅减少的液体产物供给至蒸汽裂解工序,可容易地获得高纯度的化学品(混入较少氯成分的化学品)。热裂解油的氯成分例如可为2000质量ppm以下,也可为1500质量ppm以下或1000质量ppm以下。若氯成分为1000质量ppm以下,则可更明显地减少加氢裂解工序后的液体产物的氯成分。另外,不仅氯成分,其他卤族元素成分也可处在相同的范围。

[0089] 即,热裂解油的氯成分例如可为10~2000质量ppm、10~1500质量ppm、10~1000质量ppm、30~2000质量ppm、30~1500质量ppm、30~1000质量ppm、50~2000质量ppm、50~1500质量ppm、50~1000质量ppm、100~2000质量ppm、100~1500质量ppm或100~1000质量ppm。

[0090] 残渣成分例如可为通过热裂解而生成的产物中未作为热裂解气体回收的固体成分。残渣成分的回收方法并无特别限定。残渣成分例如可以以残存在热裂解炉中的固体成分(未作为热裂解气体排出至反应体系外的固体成分)的形式回收。

[0091] 残渣成分可为通过废轮胎类的破碎物的热裂解而形成的碳化物。在实施方式中,残渣成分可以以碳化物的形式回收(碳化物回收工序)。

[0092] 碳化物为碳占大部分的成分。碳化物例如可为以碳黑为主成分的碳浓缩物。碳化物有时会具有在热裂解过程中凝聚的块状部分。在此情形时,通过使用破碎机等将凝聚的碳化物粉碎而获得粉末状的碳化物。

[0093] 即,本实施方式的制造方法的碳化物回收工序可为将残渣成分粉碎而获得粉末状的碳化物的工序。

[0094] 粉末状的碳化物例如可适合用于橡胶用添加剂、树脂用添加剂、着色剂等用途。

[0095] 另外,视热裂解条件的不同,残渣成分有时会包含例如热裂解不完全的废料的橡胶成分。在此情形时,由于橡胶成分具有粘合性,故而以碳黑与橡胶成分混合的块状体的形式回收碳化物。关于这样的碳化物,由于橡胶成分的粘合性会阻碍碳化物的粉末化,故而使用粉碎机等的粉末化是困难的。而且,块状的碳化物与母材中的分散不良相关,故而难以用于橡胶用添加剂、树脂用添加剂、着色剂等用途。与此相对,在本实施方式的热裂解工序中,通过采用上述热裂解条件,所回收的碳化物中残存的橡胶成分减少,可效率良好地获得适合橡胶用添加剂、树脂用添加剂、着色剂等用途的粉末状的碳化物。

[0096] 热裂解工序例如可通过具备热裂解炉的热裂解装置来实施。图1是表示热裂解装置的一例的概略图。

[0097] 图1的热裂解装置具备:热交换器1,其用于对无氧气体进行加热;裂解装置7,其具有在内部收容废料6的热裂解炉2及从外部对热裂解炉2进行加热的外部加热机构8;油分回收装置5,其用于将裂解装置7中所产生的热裂解气体冷却而回收冷凝的油分(热裂解油);循环路径4,其用于将利用油分回收装置5回收油分后的剩余气体作为无氧气体供给至热交换器1;及无氧气体供给源3,其用于向热交换器1供给无氧气体。

[0098] 另外,图1的热裂解装置在将无氧气体供给源3与热交换器1连接以从无氧气体供给源3供给无氧气体的配管中具备流量计9、风门10及送风机11,在用以使利用油分回收装置5进行回收后的剩余气体作为无氧气体循环至热交换器1的循环路径4中具备流量计9、风门10、送风机11及热风炉14。

[0099] 另外,为了将所回收的油分根据其沸点分开,油分回收装置5可具备多个干馏塔12a及12b。各干馏塔12可在其下部通过配管连接在回收槽13,可贮藏所回收的油分。另外,虽然图1的热裂解装置具备多个干馏塔12a及12b,但在本实施方式中,可将热裂解油直接用于加氢裂解工序的原料油,因此干馏塔也可为一个。另外,在图1的热裂解装置中,各干馏塔12分别连接在不同的回收槽13,但各干馏塔12也可连接在同一回收槽13。

[0100] (加氢裂解工序)

[0101] 加氢裂解工序是通过含有热裂解油的至少一部分的原料油的加氢裂解而获得第二气体成分、沸点350℃以下的轻质成分、及沸点超过350℃的重质成分的工序。

[0102] 加氢裂解工序中的原料油可含有热裂解油,也可含有将热裂解油分馏而获得的馏分的一部分。另外,加氢裂解工序中的原料油可进而含有热裂解油以外的成分,也可将热裂解油直接用作原料油。

[0103] 加氢裂解工序中的原料油含有沸点为350℃以下的低沸点原料及沸点超过350℃的高沸点原料,且高沸点原料的含量例如以原料油的总量基准计为15质量%以上。通过调整加氢裂解工序中的裂解条件,可使高沸点原料成为轻质成分。轻质成分是在后述蒸汽裂解工序中作为用以生成化学品的原料而供给的物质。因此,若高沸点原料的含量以原料油的总量基准计为15质量%以上,则有更适合作为原料油且化学品的产率进一步提高的倾向。利用这样的原料油,可效率良好地获得化学品,另外,使蒸汽裂解工序中所获得的重质馏分适合用作碳化物制造用原料。

[0104] 就化学品的产率进一步提高的观点、及蒸汽裂解工序中所获得的重质馏分更适合作为碳化物制造用原料的观点而言,原料油中的高沸点原料的含量以原料油的总量基准计优选为20质量%以上,也可为25质量%以上、30质量%以上或35质量%以上。

[0105] 原料油中的高沸点原料的含量以原料油的总量基准计例如可为70质量%以下,也可为65质量%以下、60质量%以下、55质量%以下或50质量%以下。

[0106] 即,原料油中的高沸点原料的含量以原料油的总量基准计例如可为15~70质量%、15~65质量%、15~60质量%、15~55质量%、15~50质量%、20~70质量%、20~65质量%、20~60质量%、20~55质量%、20~50质量%、25~70质量%、25~65质量%、25~60质量%、25~55质量%、25~50质量%、30~70质量%、30~65质量%、30~60质量%、30~55质量%、30~50质量%、35~70质量%、35~65质量%、35~60质量%、35~55质量%或35~50质量%。

[0107] 原料油的10%馏出温度例如可为90℃以上,优选为140℃以上,更优选为150℃以

上,进而优选为155℃以上。另外,原料油的10％馏出温度例如可为200℃以下,也可为190℃以下或180℃以下。

[0108] 即,原料油的10％馏出温度例如可为90～200℃、90～190℃、90～180℃、140～200℃、140～190℃、140～180℃、150～200℃、150～190℃、150～180℃、155～200℃、155～190℃或155～180℃。

[0109] 原料油的90％馏出温度例如可为350℃以上,优选为370℃以上,更优选为390℃以上,进而优选为400℃以上,也可为410℃以上、420℃以上、430℃以上、440℃以上或450℃以上。另外,原料油的90％馏出温度例如也可为650℃以下,可优选为600℃以下,更优选为550℃以下。

[0110] 即,原料油的90％馏出温度例如可为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℃或450～550℃。

[0111] 原料油也可含有氮成分、硫成分、氯成分、其他卤族元素等。

[0112] 原料油的氮成分例如可为100质量ppm以上,也可为2000质量ppm以上、2500质量ppm以上或3000质量ppm以上。在本实施方式中,由于经由加氢裂解工序及裂解工序制造化学品,故而即便原料油中存在较多氮成分,也可容易地获得高纯度的化学品(混入较少氮成分的化学品)。原料油的氮成分例如可为20000质量ppm以下,也可为15000质量ppm以下或10000质量ppm以下。

[0113] 即,原料油的氮成分例如可为100～20000质量ppm、100～15000质量ppm、100～10000质量ppm、2000～20000质量ppm、2000～15000质量ppm、2000～10000质量ppm、2500～20000质量ppm、2500～15000质量ppm、2500～10000质量ppm、3000～20000质量ppm、3000～15000质量ppm或3000～10000质量ppm。

[0114] 原料油的硫成分例如可为10质量ppm以上,也可为100质量ppm以上、500质量ppm以上或1000质量ppm以上。在本实施方式中,由于经由加氢裂解工序及裂解工序制造化学品,故而即便原料油中存在较多硫成分,也可容易地获得高纯度的化学品(混入较少硫成分的化学品)。原料油的硫成分例如可为30000质量ppm以下,也可为20000质量ppm以下或10000质量ppm以下。

[0115] 即,原料油的硫成分例如可为10～30000质量ppm、10～20000质量ppm、10～10000质量ppm、100～30000质量ppm、100～20000质量ppm、100～10000质量ppm、500～30000质量ppm、500～20000质量ppm、500～10000质量ppm、1000～30000质量ppm、1000～20000质量ppm或1000～10000质量ppm。

[0116] 原料油的氯成分例如可为10质量ppm以上,也可为30质量ppm以上、50质量ppm以上或100质量ppm以上。在本实施方式中,由于经由加氢裂解工序及裂解工序制造化学品,故而即便原料油中存在较多氯成分,也可容易地获得高纯度的化学品(混入较少氯成分的化学品)。原料油的氯成分例如可为2000质量ppm以下,也可为1500质量ppm以下或1000质量ppm以下。另外,不仅氯成分,其他卤族元素成分也可为相同的范围。

[0117] 即,原料油的氯成分例如可为10～2000质量ppm、10～1500质量ppm、10～1000质量

ppm、30～2000质量ppm、30～1500质量ppm、30～1000质量ppm、50～2000质量ppm、50～1500质量ppm、50～1000质量ppm、100～2000质量ppm、100～1500质量ppm或100～1000质量ppm。

[0118] 加氢裂解工序可为在存在加氢裂解催化剂的条件下将原料油加氢裂解的工序。加氢裂解例如可通过将原料油供给至配置有加氢裂解催化剂的反应器并使其在反应器内与加氢裂解催化剂接触而实施。

[0119] 加氢裂解催化剂例如可使用烃油的加氢裂解中所使用的公知的加氢裂解催化剂。

[0120] 在本实施方式中,原料油含有特定量以上的高沸点原料。因此,加氢裂解催化剂优选为具有优异的氢化能力、可有效率地将高沸点原料加氢裂解的催化剂。就氢化能力的观点而言,加氢裂解催化剂优选包含例如Ni系催化剂。Ni系催化剂是指具有Ni作为活性金属的催化剂。

[0121] 加氢裂解工序可使用1种加氢裂解催化剂来实施,也可使用多种加氢裂解催化剂来实施。例如,在加氢裂解工序中,可将后述脱硫/脱氮用催化剂、高裂解能力催化剂、低裂解能力催化剂等适当组合而用作加氢裂解催化剂。

[0122] 脱硫/脱氮用催化剂可为脱硫性能及脱氮性能优异的加氢裂解催化剂。脱硫/脱氮用催化剂例如可列举在含有氧化铝的载体上负载活性金属而成的加氢裂解催化剂。这种加氢裂解催化剂有脱硫性能及脱氮性能优异的倾向。

[0123] 脱硫/脱氮用催化剂的载体可为含有氧化铝的载体,优选氧化铝的含量为50质量%以上。脱硫/脱氮用催化剂的载体中的氧化铝的含量以载体的总量基准计例如可为50质量%以上,优选为55质量%以上,更优选为60质量%以上。

[0124] 脱硫/脱氮用催化剂的载体也可为含有氧化铝以外的成分者。脱硫/脱氮用催化剂的载体例如也可为含有周期表第2族、3族、4族、13族、14族或15族元素的氧化物者。更具体而言,脱硫/脱氮用催化剂的载体例如可为含有二氧化硅、磷、氧化镁、氧化锆、氧化硼、氧化钛、氧化钙、锌等的氧化物中的至少1种者。就脱硫/脱氮性能、工业制造及催化强度的观点而言,脱硫/脱氮用催化剂的载体优选包含二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、二氧化硅-氧化铝-磷、二氧化硅-氧化镁、氧化铝-二氧化硅-氧化镁、氧化铝-二氧化硅-氧化锆等。另外,脱硫/脱氮用催化剂的载体可具有结晶性,也可为非晶的状态。脱硫/脱氮用催化剂的载体的形状并无特别限定,例如可为球状、圆柱状、三叶形、四叶形等。

[0125] 脱硫/脱氮用催化剂所具有的活性金属例如可列举Ni、Mo、Co、W、P等。脱硫/脱氮用催化剂可为具有1种活性金属者,也可为具有2种以上的活性金属者。就容易实现优异的氢化能力、可更有效率地进行脱硫/脱氮的观点而言,脱硫/脱氮用催化剂优选至少包含Ni,更优选包含Ni且包含Mo或W。活性金属可通过硫化处理而活化。通过包含上述金属中特别是Ni的硫化物,脱硫/脱氮催化剂更容易实现优异的氢化能力。

[0126] 高裂解能力催化剂例如可列举在含有沸石的载体上负载活性金属而成的加氢裂解催化剂。这种加氢裂解催化剂往往具有较小的细孔,加氢裂解能力优异。

[0127] 高裂解能力催化剂的载体可为含有沸石的载体,优选沸石的含量为1质量%以上。高裂解能力催化剂的载体中的沸石的含量以载体的总量基准计例如可为2质量%以上,优选为3质量%以上,更优选为5质量%以上。

[0128] 高裂解能力催化剂的载体也可为含有沸石以外的成分者。高裂解能力催化剂的载体例如可为包含周期表第2族、3族、4族、13族、14族或15族元素的氧化物者。更具体而言,高

裂解能力催化剂的载体例如可为包含二氧化硅、氧化铝、磷、氧化镁、氧化锆、氧化硼、氧化钛、氧化钙、锌等的氧化物中的至少1种者。就裂解性能、脱硫/脱氮性能、工业制造及催化强度的观点而言,高裂解能力催化剂的载体优选包含氧化铝、二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、二氧化硅-氧化铝-磷、二氧化硅-氧化镁、氧化铝-二氧化硅-氧化镁、氧化铝-二氧化硅-氧化锆等。另外,高裂解能力催化剂的载体可具有结晶性,也可为非晶的状态。高裂解能力催化剂的载体的形状并无特别限定,例如可为球状、圆柱状、三叶形、四叶形等。

[0129] 高裂解能力催化剂所具有的活性金属例如可列举Ni、Mo、Co、W、P等。高裂解能力催化剂可为具有1种活性金属者,也可为具有2种以上活性金属者。就容易实现优异的氢化能力、可更有效率地将高沸点原料加氢裂解的观点而言,高裂解能力催化剂优选至少包含Ni,更优选包含Ni且包含Mo或W。活性金属可通过硫化处理而活化。通过包含上述金属中特别是Ni的硫化物,脱硫/脱氮催化剂更容易实现优异的氢化能力。

[0130] 低裂解能力催化剂例如可列举在含有氧化铝的载体上负载活性金属而成的加氢裂解催化剂。这种加氢裂解催化剂往往具有较多比高裂解能力催化剂大的细孔,且具有比高裂解能力催化剂温和的加氢裂解能力。

[0131] 低裂解能力催化剂的载体可为含有氧化铝的载体。低裂解能力催化剂的载体中的氧化铝的含量以载体的总量基准计例如可为20质量%以上,优选为25质量%以上,更优选为30质量%以上。

[0132] 低裂解能力催化剂的载体也可为含有氧化铝以外的成分者。低裂解能力催化剂的载体例如也可为含有周期表第2族、3族、4族、13族、14族或15族元素的氧化物者。更具体而言,低裂解能力催化剂的载体例如也可为含有二氧化硅、磷、氧化镁、氧化锆、氧化硼、氧化钛、氧化钙、锌等的氧化物中的至少1种者。就裂解性能、脱硫/脱氮性能、工业制造及催化强度的观点而言,低裂解能力催化剂的载体优选包含二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、二氧化硅-氧化铝-磷、二氧化硅-氧化镁、氧化铝-二氧化硅-氧化镁、氧化铝-二氧化硅-氧化锆等。另外,低裂解能力催化剂的载体可具有结晶性,也可为非晶的状态。低裂解能力催化剂的载体的形状并无特别限定,例如可为球状、圆柱状、三叶形、四叶形等。

[0133] 低裂解能力催化剂所具有的活性金属例如可列举Ni、Mo、Co、W、P等。低裂解能力催化剂可为具有1种活性金属者,也可为具有2种以上的活性金属者。就可更有效率地将高沸点原料加氢裂解的观点而言,低裂解能力催化剂优选至少包含Ni,更优选包含Ni且包含Mo或W。活性金属可通过硫化处理而活化。通过包含上述金属中特别是Ni的硫化物,脱硫/脱氮催化剂更容易实现优异的氢化能力。

[0134] 在加氢裂解工序中,可将脱硫/脱氮用催化剂与裂解催化剂组合而使用。裂解催化剂可将高裂解能力催化剂与低裂解能力催化剂组合而使用,可仅使用高裂解能力催化剂,也可仅使用低裂解能力催化剂。另外,脱硫/脱氮用催化剂可至少配置在高裂解能力催化剂及低裂解能力催化剂的前段,也可配置在高裂解能力催化剂及低裂解能力催化剂的前段及后段两者。

[0135] 在热裂解油包含氮成分的情况下,可能会因热裂解油中的氮成分附着在高裂解能力催化剂、低裂解能力催化剂的活性部位而使高裂解能力催化剂、低裂解能力催化剂的裂解性能降低。若热裂解油与脱硫/脱氮催化剂接触,则热裂解油所含的氮成分会转化成氨等,从而减少热裂解油所含的氮成分。由此,在加氢裂解工序中,优选将脱硫/脱氮催化剂配

置在比高裂解能力催化剂、低裂解能力催化剂更前段。即,优选将脱硫/脱氮催化剂配置在后述加氢裂解单元的前段。利用该配置,即便在热裂解油中包含氮成分的情况下,也可抑制高裂解能力催化剂、低裂解能力催化剂的裂解性能降低。

[0136] 加氢裂解工序例如可使用流通式反应器来实施。此时,优选在流通式反应器内从入口侧起依序配置含有脱硫/脱氮用催化剂的第一催化剂层、及含有裂解能力催化剂的第二催化剂层。另外,也可在第二催化剂层的后段进而配置含有裂解能力不同的种类的裂解能力催化剂的第三催化剂层、及含有脱硫/脱氮用催化剂的第四催化剂层。

[0137] 加氢裂解工序中的反应温度并无特别限定,例如可为300℃以上,优选为320℃以上,更优选为340℃以上。另外,加氢裂解工序中的反应温度例如可为480℃以下,优选为460℃以下,更优选为440℃以下。

[0138] 即,加氢裂解工序中的反应温度例如可为300～480℃、300～460℃、300～440℃、320～480℃、320～460℃、320～440℃、340～480℃、340～460℃或340～440℃。

[0139] 加氢裂解工序中的反应压力并无特别限定,例如可为1MPaG以上,优选为3MPaG以上,更优选为5MPaG以上。另外,加氢裂解工序中的反应压力并无特别限定,例如可为20MPaG以下,优选为19MPaG以下,更优选为18MPaG以下。

[0140] 即,加氢裂解工序中的反应压力例如可为1～20MPaG、1～19MPaG、1～18MPaG、3～20MPaG、3～19MPaG、3～18MPaG、5～20MPaG、5～19MPaG或5～18MPaG。

[0141] 在使用流通式反应器来实施加氢裂解工序的情况下,原料油的重量空间速度(WHSV)例如可为0.1h^{-1}以上,优选为0.15h^{-1}以上,更优选为0.2h^{-1}以上。另外,原料油的重量空间速度(WHSV)例如可为5h^{-1}以下,优选为4h^{-1}以下,更优选为3h^{-1}以下。

[0142] 即,原料油的重量空间速度(WHSV)可为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}或0.2～3h^{-1}。

[0143] 加氢裂解工序是在氢的存在下实施的。在使用流通式反应器来实施加氢裂解工序的情况下,氢/油比例如可为100NL/L以上,优选为150NL/L以上,更优选为200NL/L以上。另外,氢/油比例如可为1500NL/L以下,优选为1400NL/L以下,更优选为1300NL/L以下。

[0144] 即,氢/油比例如可为100～1500NL/L、100～1400NL/L、100～1300NL/L、150～1500NL/L、150～1400NL/L、150～1300NL/L、200～1500NL/L、200～1400NL/L或200～1300NL/L。

[0145] 在加氢裂解工序中,通过原料油的加氢裂解,获得第二气体成分、沸点350℃以下的轻质成分、及沸点超过350℃的重质成分。

[0146] 第二气体成分例如可为通过加氢裂解所生成的产物中在常温、20℃下为气体的成分。第二气体成分例如可包含氢气、碳数1～4的烃等。

[0147] 第二气体成分例如可用于用以在热裂解工序中对热裂解部进行加热的燃烧气体、其他工序的加热炉的燃烧气体等。

[0148] 轻质成分例如可为通过加氢裂解所生成的产物中沸点为350℃以下的烃油。轻质成分是供于蒸汽裂解工序者。

[0149] 轻质成分中的硫成分例如为1500质量ppm以下,就减少裂解工序中所获得的化学品中的杂质量、防止处在裂解工序后段的催化剂中毒、防止装置腐蚀的观点而言,优选为1000质量ppm以下,更优选为900质量ppm以下。

[0150] 轻质成分中的氮成分例如为25质量ppm以下,就减少裂解工序中所获得的化学品中的杂质量、防止处在裂解工序后段的催化剂中毒、防止装置腐蚀的观点而言,优选为20质量ppm以下,更优选为15质量ppm以下。

[0151] 轻质成分中的氯成分例如为20质量ppm以下,就减少裂解工序中所获得的化学品中的杂质量、防止处在裂解工序后段的催化剂中毒、防止装置腐蚀的观点而言,优选为15质量ppm以下,更优选为10质量ppm以下。另外,优选为不仅氯成分,其他卤族元素成分也处在相同的范围。

[0152] 重质成分例如可为通过加氢裂解所生成的产物中沸点超过350℃的烃油。

[0153] 重质成分例如可作为加氢裂解工序的原料油的一部分或全部进行再利用。另外,重质成分也可用于例如用以在热裂解工序中对热裂解部进行加热的燃烧油、其他工序的加热炉的燃烧油等。

[0154] (蒸汽裂解工序)

[0155] 蒸汽裂解工序是通过含有加氢裂解工序中所获得的轻质成分的一部分的蒸汽裂解原料油的蒸汽裂解而获得化学品、及包含10%馏出温度为190℃以上的重质馏分的碳化物制造用原料的工序。在蒸汽裂解工序中,通过对蒸汽裂解原料油与蒸汽一起进行热处理,轻质成分等裂解,生成作为化学品有用的成分。另外,蒸汽裂解工序中所获得的10%馏出温度为190℃以上的重质馏分可适当地用作碳化物制造用原料。

[0156] 在蒸汽裂解工序中,可将加氢裂解工序中所获得的轻质成分的一部分供于蒸汽裂解,也可将全部轻质成分供于蒸汽裂解。另外,蒸汽裂解工序中的蒸汽裂解原料油除轻质成分以外,也可进而含有来自石油等的乙烷、石脑油、煤油、轻油馏分。在蒸汽裂解工序中,也可将轻质成分直接用作蒸汽裂解原料油。

[0157] 蒸汽裂解的条件并无特别限定,可从乙烷、石脑油、煤油轻油等的蒸汽裂解所采用的公知的条件适当选择。

[0158] 蒸汽裂解的反应温度例如可为650℃以上,优选为700℃以上,更优选为750℃以上。另外,蒸汽裂解的反应温度例如可为1000℃以下,优选为950℃以下,更优选为900℃以下。

[0159] 即,蒸汽裂解的反应温度例如可为650~1000℃、650~950℃、650~900℃、700~1000℃、700~950℃、700~900℃、750~1000℃、750~950℃或750~900℃。

[0160] 蒸汽裂解的反应时间(滞留时间)例如可为0.05秒钟以上,优选为0.06秒钟以上,更优选为0.08秒钟以上。另外,蒸汽裂解的反应时间例如可为2.0秒钟以下,优选为1.9秒钟以下,更优选为1.8秒钟以下。

[0161] 即,蒸汽裂解的反应时间例如可为0.05~2.0秒钟、0.05~1.9秒钟、0.05~1.8秒钟、0.06~2.0秒钟、0.06~1.9秒钟、0.06~1.8秒钟、0.08~2.0秒钟、0.08~1.9秒钟或0.08~1.8秒钟。

[0162] 蒸汽裂解中的蒸汽/蒸汽裂解原料油的比(质量比)例如可为0.2以上,优选为0.25以上,更优选为0.3以上。另外,蒸汽/蒸汽裂解原料油的比(质量比)例如可为1.0以下,优选为0.9以下,更优选为0.8以下。

[0163] 即,蒸汽/蒸汽裂解原料油的比(质量比)例如可为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或0.3~0.8。

[0164] 蒸汽裂解的出口反应压力例如可为0.1MPaA以上,优选为0.15MPaA以上,更优选为0.20MPaA以上。另外,蒸汽裂解的反应压力例如可为1.0MPaA以下,优选为0.8MPaA以下,更优选为0.6MPaA以下。

[0165] 即,蒸汽裂解的出口反应压力例如可为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或0.2～0.6MPaA。

[0166] 蒸汽裂解工序中所获得的化学品例如可列举:乙烯、丙烯、丁二烯、丁烯类、异戊二烯、苯、甲苯、二甲苯、乙基苯、苯乙烯、环戊二烯、二环戊二烯、茚、甲基苯乙烯等含树脂转化用烯烃的C9芳香族等。

[0167] 在蒸汽裂解工序中,除化学品以外也可进而获得轻质馏分。轻质馏分例如可列举甲烷、乙烷、丙烷、丁烷类、戊烷、己烷等。

[0168] 在蒸汽裂解工序中,除化学品以外也可进而获得重质馏分。本实施方式的蒸汽裂解工序中所获得的重质馏分往往具有较多的芳香族成分,可适当地作为用以制造碳化物(尤其是碳黑)的原料来利用。

[0169] 上述重质馏分的10%馏出温度例如可为190℃以上,也可为200℃以上。上述重质馏分的10%馏出温度例如可为250℃以下,也可为240℃以下。上述重质馏分的90%馏出温度例如可为450℃以上,也可为500℃以上。上述重质馏分的90%馏出温度例如可为750℃以下,也可为700℃以下。

[0170] 即,上述重质馏分的10%馏出温度例如可为190～250℃、190～240℃、200～250℃或200～240℃。另外,上述重质馏分的90%馏出温度例如可为450～750℃、450～700℃、500～750℃或500～700℃。

[0171] 上述重质馏分的芳香族成分例如可为30质量%以上,优选为35质量%以上,更优选为40质量%以上。另外,上述重质馏分的芳香族成分例如可为90质量%以下。

[0172] 即,上述重质馏分的芳香族成分例如可为30～90质量%、35～90质量%或40～90质量%。

[0173] 蒸汽裂解工序例如可通过具备反应器的蒸汽裂解装置来实施。

[0174] (碳化物制造工序)

[0175] 本实施方式的制造方法可进而包括通过碳化物制造用原料的热裂解或不完全燃烧而获得碳化物的碳化物制造工序。

[0176] 蒸汽裂解工序中所获得的碳化物制造用原料具有较多芳香族成分,因此有容易获得生产量优异的碳化物(尤其是碳黑)的倾向。

[0177] 碳化物制造工序中的热裂解或不完全燃烧例如可通过如下方法来实施:使用日本特开昭61-34071号公报(申请人:Asahi Carbon股份有限公司)所公开的软碳黑制造装置将蒸汽裂解工序中所获得的重质馏分喷雾导入至包含高温氧气的燃烧反应室内,随后利用水等进行骤冷。另外,不完全燃烧可指在低氧浓度气氛下的燃烧。低氧浓度是指比大气中的氧浓度(约21体积%)低的浓度。

[0178] 碳化物制造工序中的热裂解或不完全燃烧的温度并无特别限定,例如可为1200℃以上,也可为1300℃以上、1400℃以上或1500℃以上。另外,碳化物制造工序中的热裂解或不完全燃烧的温度例如可为1900℃以下,也可为1800℃以下、1700℃以下或1600℃以下。

[0179] 即,碳化物制造工序中的热裂解或不完全燃烧的温度例如可为1200～1900℃、1200～1800℃、1200～1700℃、1200～1600℃、1300～1900℃、1300～1800℃、1300～1700℃、1300～1600℃、1400～1900℃、1400～1800℃、1400～1700℃、1400～1600℃、1500～1900℃、1500～1800℃、1500～1700℃或1500～1600℃。

[0180] 碳化物制造工序中所获得的碳化物例如为碳黑。

[0181] 图2是表示实施本实施方式的制造方法的系统的一例的概略图。图2所示的系统100具备热裂解单元110、第一分离单元111、细粉化单元112、加氢裂解单元120、第二分离单元121、蒸汽裂解器130及碳化物制造单元140。

[0182] 在上述系统100中,首先,将废料S1供给至热裂解单元110,废料S1在热裂解单元110中热裂解。在热裂解单元110中,产生第一气体成分S2、热裂解油S3、残渣成分及金属成分的混合物S4。第一气体成分S2可排出至系统外,也可作为热裂解单元110中的无氧气体进行再利用。热裂解油S3被供给至加氢裂解单元120。混合物S4被供给至第一分离单元111,并在第一分离单元111中分离成残渣成分S5及金属成分S6。残渣成分S5在细粉化单元112中被细粉化,以粉末状的碳化物S7的形式被回收。

[0183] 在加氢裂解单元120中,通过热裂解油S3的加氢裂解,产生第二气体成分S8及加氢裂解油S9。第二气体成分S8可排出至系统外,也可作为用以在热裂解工序中对热裂解部进行加热的燃烧气体、其他工序的加热炉的燃烧气体来利用。加氢裂解油S9被供给至第二分离单元121,并在第二分离单元121中分馏成轻质成分S10及重质成分S11。轻质成分S10被供给至蒸汽裂解器130。重质成分S11可以以重质油分的形式回收,可以再利用于加氢裂解单元120,也可作为用以在热裂解工序中对热裂解部进行加热的燃烧油、其他工序的加热炉的燃烧油来利用。

[0184] 在蒸汽裂解器130中,通过轻质成分S10的蒸汽裂解,形成产品气体S12、产品油S13及重质馏分S14。产品气体S12及产品油S13包含用作化学品的乙烯、丙烯、丁二烯、丁烯类、异戊二烯、苯、甲苯、二甲苯、乙基苯、苯乙烯、环戊二烯、二环戊二烯、茚、甲基苯乙烯等含树脂转化用烯烃的C9芳香族成分等,通过适当对产品气体S12及产品油S13进行分离、回收而获得化学品。重质馏分S14被供给至碳化物制造单元140。在碳化物制造单元140中,通过重质馏分S14的热裂解而形成碳化物S15。

[0185] 以上,对本发明的适当的实施方式进行了说明,但本发明并不限定于上述实施方式。

[0186] 实施例

[0187] 以下,通过实施例对本发明进行更详细的说明,但本发明并不限定于这些实施例。

[0188] 在以下实施例中,利用以下方法进行成分分析。

[0189] • 蒸馏性状:JIS K 2254(石油制品-蒸馏试验方法-第7部分:气相层析法)

[0190] • 氮成分:JIS K 2609(原油及石油制品-氮成分试验方法)

[0191] • 氯成分:JPI-5S-64(石油制品-氯成分试验方法-微量电量滴定法)

[0192] • 硫成分:JIS K 2541-7(原油及石油制品-硫成分试验方法第7部分:波长色散荧光X射线法(校准曲线法))

[0193] • 蒸汽裂解产品气体分析:JIS K 2301:2011

[0194] (燃料气体及天然气-分析·试验方法)

[0195] • 蒸汽裂解产品油分析:将在油水分离后获得的蒸汽裂解产品油以获得250℃以下的馏分的方式进行分馏,随后以JIS K 2536-2(石油制品-成分试验方法第2部分:利用气相层析仪进行的总成分的求法)进行分析。

[0196] (实施例1)

[0197] (1)热裂解工序

[0198] 使用图1所示的热裂解装置进行热裂解工序。

[0199] 具体而言,向热裂解炉2(容量0.5m^3)内投入约100kg的废弃卡车用轮胎的切割物(废料6),并在热裂解炉2内进行氮气置换,随后使热裂解装置内的氮气循环并且通过热交换器1使气体温度上升至400℃,并保持该温度。另外,导入至热裂解炉2内的氮气的气体流量设定为0.005m^3/s[ntp],并控制在0.0045m^3/s[ntp]~0.0055m^3/s[ntp]的范围。另外,热裂解装置的系统内的氧浓度控制在1容量%以下的范围。另外,热裂解装置内的氧浓度的测定使用氧化锆式氧传感器。

[0200] 从干馏塔12a的塔底获得热裂解油。另外,从干馏塔12a的塔顶获得第一气体成分。

[0201] 另外,反应进行至热裂解油的馏出停止为止,馏出停止后,停止热交换器1并放置约12小时进行冷却。其后,从热裂解炉中取出残渣成分及金属成分的混合物。利用磁分离器从混合物中将金属成分去除,获得残渣成分。利用锤式粉碎机将残渣成分粉碎成粒径1mm以下的细粉,并通过具有旋转叶片的风力分级机进行分级而去除粒径50μm以上的粗粉,由此获得粒径10μm以下且众数4μm的碳化物。各成分的比率及热裂解油的性状如表1所示。

[0202] (2)加氢裂解工序

[0203] (2-1)氢化催化剂A-1的制造

[0204] 使用作为氧化物的氧化铝97质量%、二氧化硅3质量%的组成的二氧化硅-氧化铝粉末,制备直径约1.6mm、长度约3mm的圆柱状载体。将硝酸镍及钼酸铵溶解在相当于预先测定的上述载体的吸水量的离子交换水中,获得硝酸镍及钼酸铵浸渗溶液。通过初始湿润法将该浸渗溶液浸渗在上述载体,并以将上述载体的质量为基准的氧化物换算的Ni含量为4质量%、氧化物换算的Mo含量为20质量%的方式进行负载。接着,将所获得的浸渗物(催化剂前体)在120℃干燥3小时后,在空气流通下以500℃焙烧1小时而获得氢化催化剂A-1。

[0205] (2-2)催化剂B-1的制造

[0206] 使用作为氧化物的氧化铝30质量%、二氧化硅70质量%的二氧化硅-氧化铝粉末0.9kg及SiO_2/Al_2O_3=30的USY沸石0.1kg,通过添加混炼、焙烧而制备直径约1.6mm、长度约3mm的圆柱状载体。将硝酸镍及钨酸铵溶解在相当于预先测定的上述载体的吸水量的离子交换水,获得硝酸镍及钨酸铵浸渗溶液。通过初始湿润法将该浸渗溶液浸渗在上述载体,并以将上述载体的质量作为基准的氧化物换算的Ni含量为10质量%、氧化物换算的W含量为20质量%的方式进行负载。接着,将所获得的浸渗物(催化剂前体)在120℃干燥3小时后,在空气流通下以500℃焙烧1小时而获得氢化催化剂B-1。

[0207] (2-3)加氢裂解

[0208] 将氢化催化剂A-1及加氢裂解催化剂B-1以重量比率8:2的比率填充至反应管(内径20mm)内。填充顺序是将氢化催化剂A-1填充在反应管的前段,将氢化催化剂B-1填充在反应管的后段。使二硫化碳以1重量%溶解在轻油而成的油进行硫化处理后,在反应压力11MPaG、反应温度390℃、WHSV=0.3h^{-1}的条件下进行以热裂解油为原料的加氢裂解,获得第

二气体成分及加氢裂解油。将加氢裂解油分馏为轻质成分及重质成分并求出各成分的比率。将结果示于表2。

[0209] (3)蒸汽裂解工序

[0210] 使用具有管状反应器(反应管)的热裂解装置,在反应器出口反应温度790℃、反应压力0.15MPaA、反应管滞留时间0.25秒的条件下,使加氢裂解工序中所获得的轻质成分与蒸汽一起进行反应。回收反应后的产物(产品气体、产品油及碳化物制造用原料)。将结果示于表3。另外,重质馏分的10%馏出温度调整为190℃以上。

[0211] (实施例2)

[0212] 除将热裂解工序中的热裂解温度变更为500℃以外,以与实施例1相同的方式制造化学品。

[0213] (实施例3)

[0214] 除将热裂解工序中的热裂解温度变更为700℃以外,以与实施例1相同的方式制造化学品。

[0215] (比较例1)

[0216] 除将热裂解工序中的热裂解温度变更为300℃以外,以与实施例1相同的方式制造化学品。

[0217] (比较例2)

[0218] 除将热裂解工序中的热裂解温度变更为800℃以外,以与实施例1相同的方式制造化学品。

[0219] 在实施例1~3及比较例2中,从热裂解工序的残渣成分中获得适合橡胶用添加剂、树脂用添加剂、着色剂等用途的粉末状的碳化物。另一方面,在比较例1中,橡胶成分残存在残渣成分中,难以实现粉末化,无法获得粉末状的碳化物。

[0220] 将实施例1~3及比较例1~2中的热裂解工序、加氢裂解工序、蒸汽裂解工序中的结果示于表1~6。另外,相对于除金属成分以外的热裂解产物总量的化学品产率(质量%)是指化学品(乙烯、丙烯、丁二烯、丁烯类、异戊二烯、环戊二烯、苯、甲苯、二甲苯、乙基苯、苯乙烯、茚、甲基苯乙烯)的总量相对于热裂解工序中所获得的第一气体成分、热裂解油及残渣成分的总量的比率。

[0221] [表1]

[0222]

热裂解工序		实施例1	实施例2	实施例3
热裂解温度		400℃	500℃	700℃
产物比率	第一气体成分(质量%)	2	15	18
	热裂解油(质量%)	59	50	48
	残渣成分(质量%)	39	35	34
热裂解油性状	IBP(℃)	92	90	88
	T10(℃)	163	164	143
	T50(℃)	334	312	297
	T70(℃)	407	384	369
	T90(℃)	500	475	442
	EBP(℃)	620	601	590
	氮成分(质量ppm)	5600	5700	5700
	硫成分(质量ppm)	8700	8950	8800
	氯成分(质量ppm)	17	17	17
粉末状碳化物的产率(质量%)		39	35	34

[0223] [表2]

[0224]

加氢裂解工序		实施例1	实施例2	实施例3
原料油性状	高沸点原料(质量%)	46	39	35
	低沸点原料(质量%)	54	61	65
	氮成分(质量ppm)	5600	5700	5700
	硫成分(质量ppm)	8700	8950	8800
	氯成分(质量ppm)	17	17	17
产物比率	第二气体成分(质量%)	5	5	5
	轻质成分(质量%)	79	81	82
	重质成分(质量%)	16	14	12
轻质成分性状	氮成分(质量ppm)	19	17	16
	硫成分(质量ppm)	271	250	230
	氯成分(质量ppm)	1	1	1

[0225] [表3]

[0226]

蒸汽裂解工序		实施例1	实施例2	实施例3
产物比率	乙烯(质量%)	17.6	17.7	17.8
	丙烯(质量%)	11.1	11.3	11.3
	丁二烯、丁烯类(质量%)	8.2	8.3	8.3
	异戊二烯、环戊二烯(质量%)	2.7	2.7	2.7
	苯、甲苯、二甲苯、乙基苯、苯乙烯(质量%)	17.7	17.6	17.5
	茚、甲基苯乙烯(质量%)	4.0	3.9	3.9
	重质馏分(质量%)	17.0	16.7	16.5
	轻质馏分(质量%)	21.6	21.8	220
相对于除金属成分以外的热裂解产物总量的化学品产率(质量%)		28.6	24.9	24.3
碳化物制造用原料相对于除金属成分以外的热裂解产物总量的产率(质量%)		7.9	6.8	6.5

[0227] [表4]

[0228]

热裂解工序		比较例1	比较例2
热裂解温度		300℃	800℃
产物比率	第一气体成分(质量%)	1	23
	热裂解油(质量%)	31	41
	残渣成分(质量%)	68	36
热裂解油性状	IBP(℃)	86	94
	T10(℃)	160	168
	T50(℃)	305	325
	T70(℃)	386	390
	T90(℃)	481	488
	EBP(℃)	580	612
	氮成分(质量ppm)	3800	6100
	硫成分(质量ppm)	8550	9400
	氯成分(质量ppm)	64	17
粉末状碳化物的产率(质量%)		0	36

[0229] [表5]

[0230]

加氢裂解工序		比较例1	比较例2
原料油性状	高沸点原料(质量%)	38	42
	低沸点原料(质量%)	62	58
	氮成分(质量ppm)	3800	6100
	硫成分(质量ppm)	8550	9400
	氯成分(质量ppm)	64	17
产物比率	第二气体成分(质量%)	5	5
	轻质成分(质量%)	81	78
	重质成分(质量%)	13	17
轻质成分性状	氮成分(质量ppm)	11	26
	硫成分(质量ppm)	233	276
	氯成分(质量ppm)	4	1

[0231] [表6]

[0232]

蒸汽裂解工序		比较例1	比较例2
产物比率	乙烯(质量%)	17.8	17.7
	丙烯(质量%)	11.3	11.2
	丁二烯、丁烯类(质量%)	8.3	8.2
	异戊二烯、环戊二烯(质量%)	2.7	2.7
	苯、甲苯、二甲苯、乙基苯、苯乙烯(质量%)	17.5	17.6
	茚、甲基苯乙烯(质量%)	3.9	3.9
	重质馏分(质量%)	16.7	16.8
	轻质馏分(质量%)	21.9	21.8
相对于除金属成分以外的热裂解产物总量的化学品产率(质量%)		15.5	19.6
碳化物制造用原料相对于除金属成分以外的热裂解产物总量的产率(质量%)		4.2	5.4

[0233] 由上述实施例1～3可确认,根据本发明,可实现优异的化学品产率,并且效率良好地获得碳化物。

[0234] 附图标记说明

[0235] 1:热交换器

[0236] 2:热裂解炉

[0237] 3:无氧气体供给源

[0238] 4:循环路径

[0239] 5:油分回收装置

[0240] 6:废料

[0241] 7:裂解装置

[0242] 8:外部加热机构

[0243] 9:流量计

[0244] 10:风门

[0245] 11:送风机

[0246] 12:干馏塔

[0247] 13:回收槽

[0248] 14:热风炉

[0249] 15:排风机

[0250] 16:废气处理装置

[0251] 100:系统

[0252] 110:热裂解单元

[0253] 111:第一分离单元

[0254] 112:细粉化单元

[0255] 120:加氢裂解单元

[0256] 121:第二分离单元

[0257] 130:蒸汽裂解器

[0258] 140:碳化物制造单元

[0259] S1:废料

[0260] S2:第一气体成分

[0261] S3:热裂解油

[0262] S4:残渣成分及金属成分的混合物

[0263] S5:残渣成分

[0264] S6:金属成分

[0265] S7:粉末状的碳化物

[0266] S8:第二气体成分

[0267] S9:加氢裂解油

[0268] S10:轻质成分

[0269] S11:重质成分

[0270] S12:产品气体

[0271] S13:产品油

[0272] S14:重质馏分

[0273] S15:碳化物

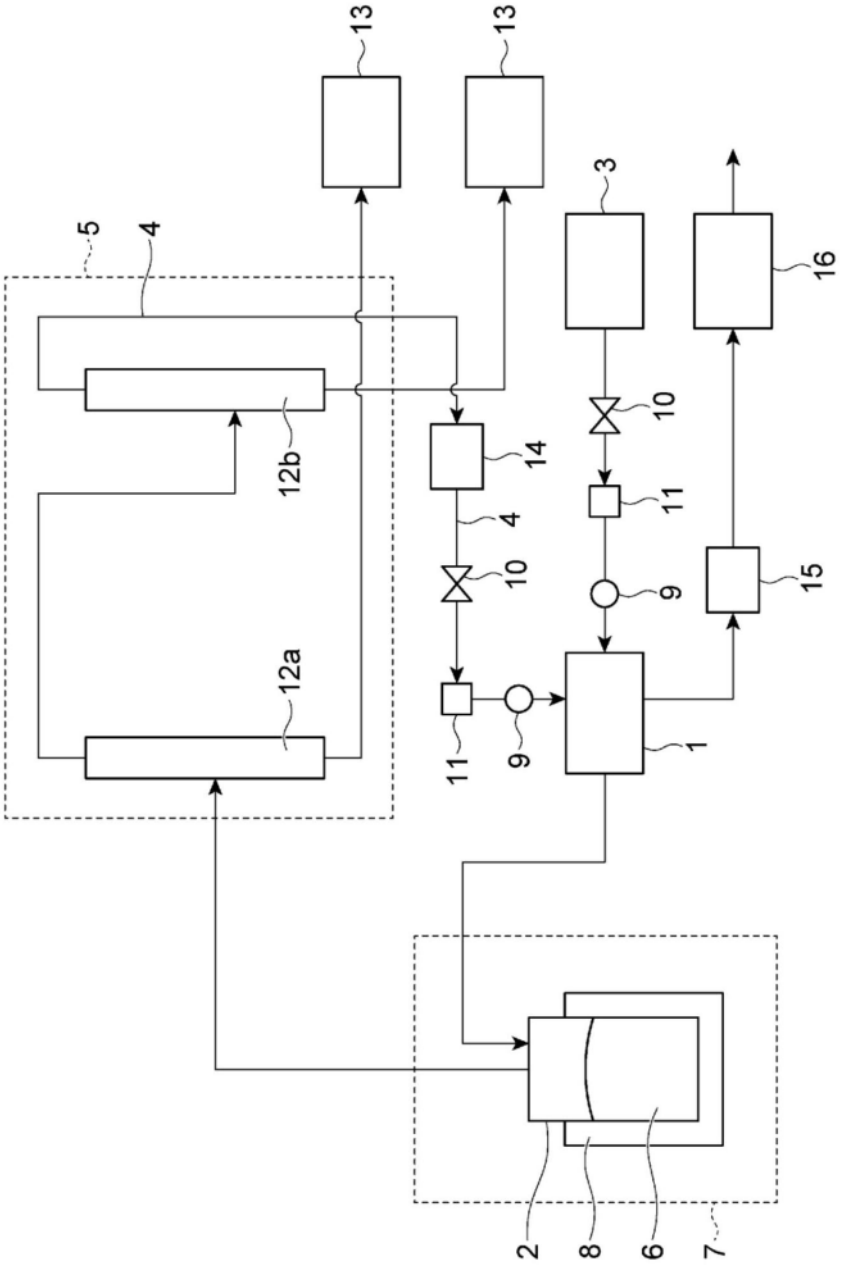


图1

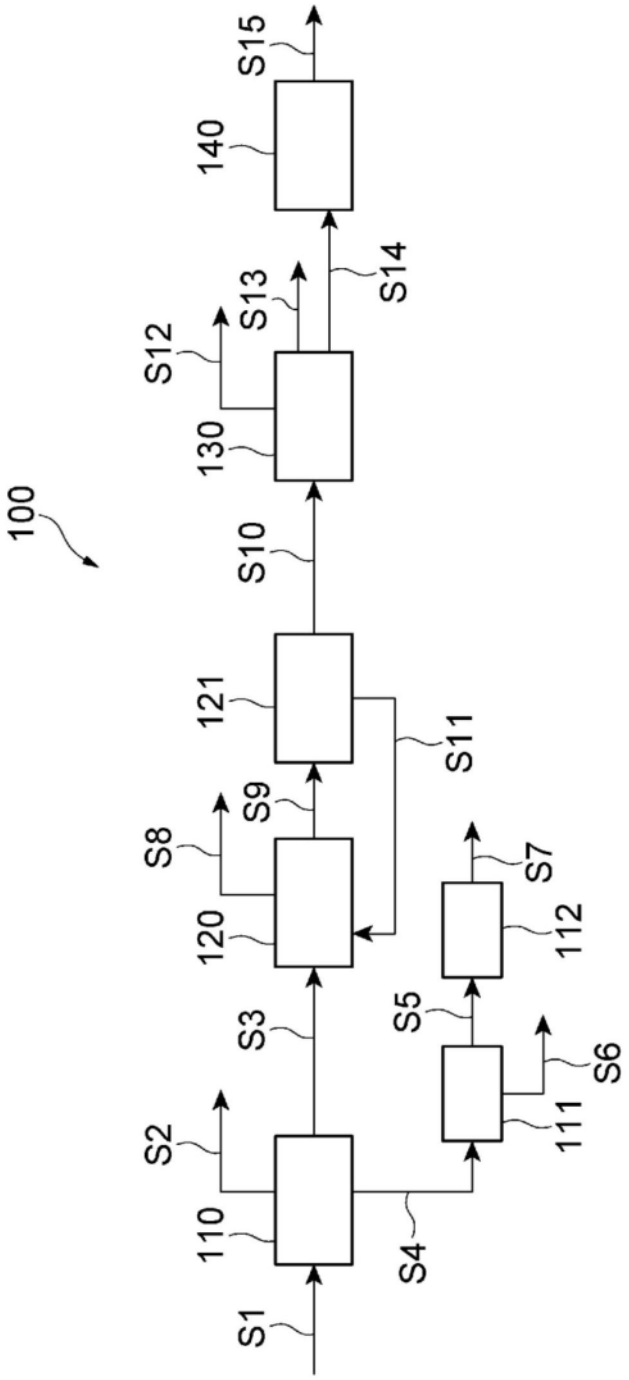

100
S1
110
S2
S3
120
S8
S9
121
S10
130
S12
S13
140
S15
S4
S5
111
S6
112
S7
S11
S14

图2