(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)公表番号
特表2025-514270
(P2025-514270A)
(43)公表日　令和7年5月2日(2025.5.2)

(51)国際特許分類			FI		テーマコード（参考）
Ｃ１０Ｇ	*67/04*	*(2006.01)*	Ｃ１０Ｇ	67/04	４Ｇ１６９
Ｃ１０Ｇ	*65/12*	*(2006.01)*	Ｃ１０Ｇ	65/12	４Ｈ１２９
Ｃ１０Ｇ	*47/00*	*(2006.01)*	Ｃ１０Ｇ	47/00	
Ｃ１０Ｇ	*45/32*	*(2006.01)*	Ｃ１０Ｇ	45/32	
Ｃ１０Ｇ	*45/02*	*(2006.01)*	Ｃ１０Ｇ	45/02	

審査請求　未請求　予備審査請求　未請求　（全54頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2024-563492(P2024-563492)
(86)(22)出願日　令和5年4月17日(2023.4.17)
(85)翻訳文提出日　令和6年12月27日(2024.12.27)
(86)国際出願番号　PCT/EP2023/059938
(87)国際公開番号　WO2023/208636
(87)国際公開日　令和5年11月2日(2023.11.2)
(31)優先権主張番号　2204107
(32)優先日　令和4年4月29日(2022.4.29)
(33)優先権主張国・地域又は機関
フランス(FR)
(81)指定国・地域　AP(BW,CV,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV
最終頁に続く

(71)出願人　591007826
イエフペ エネルジ ヌヴェル
ＩＦＰ ＥＮＥＲＧＩＥＳ ＮＯＵＶＥＬＬＥＳ
フランス国 ９２５００ リュエイユ－マルメゾン アヴニュ ド ボワ プレオ １エ４
(71)出願人　518035983
レプソル・エセ・ア
ＲＥＰＳＯＬ， Ｓ．Ａ．
スペイン ２８０４５ マドリード カジェ・メンデス・アルヴァロ ４４
Ｃ／ ＭＥＮＤＥＺ ＡＬＶＡＲＯ， ４４， ２８０４５ ＭＡＤＲＩＤ， ＳＰＡＩＮ
(74)代理人　100106091
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　Ｈ２Ｓリサイクル工程を含むプラスチック熱分解油の処理方法

(57)【要約】
本発明は、プラスチック熱分解油を処理するための方法に関し、当該方法は、以下の段階を含んでいる：－ 水素および触媒の存在中で供給原料を水素化処理する段階；－ 水溶液の存在中で水素化処理済み流出物を分離／洗浄する段階；第１の水性流出物と、水素化処理済み炭化水素流出物とを得る；－ 第１の水性流出物中に含有されるＨ$_2$Ｓを分離する段階；Ｈ$_2$Ｓを含有している気相と、第２の水性流出物とを得る；Ｈ$_2$Ｓを含有している気相は、少なくとも部分的に、工程ｂ）の上流にリサイクルされ得る；－ 第２の水性流出物中に含有されるＮＨ$_3$を分離する段階；ＮＨ$_3$を含有している気相と、第３の水性流出物とを得る。本発明により、当該方法から生じるＨ$_2$Ｓをリサイクルすることによって、硫黄含有率の低い供給原料中の触媒を硫化物の形態に維持するための硫化剤の消費量を減らすことが可能になる。

【特許請求の範囲】
【請求項１】
プラスチック熱分解油を含んでいる供給原料の処理のための方法であって、以下の段階を含む、方法：
ａ）　場合による、水素化反応セクションにおいて行う水素化段階；ｎ個の触媒床を有している少なくとも１基の固定床反応器を使用し、ｎは、１以上の整数であり、それぞれ、少なくとも１種の水素化触媒を含み、前記水素化反応セクションに、前記供給原料と、水素を含んでいるガス流とを少なくとも給送し、前記水素化反応セクションを使用する際の平均温度は、１４０～４００℃であり、水素分圧は、１．０～１０．０絶対ＭＰａであり、時空間速度は、０．１～１０．０h^{-1}である；水素化済み流出物を得る、
ｂ）　少なくとも１種の水素化処理触媒を含んでいる水素化処理反応セクションにおいて行う水素化処理段階；前記水素化処理反応セクションに、供給原料または段階ａ）から生じた前記水素化済み流出物と、水素を含んでいるガス流とを少なくとも給送し、前記水素化処理反応セクションを使用する際の平均温度は、２５０～４３０℃であり、水素分圧は、１．０～１０．０絶対ＭＰａであり、時空間速度は、０．１～１０．０h^{-1}である；水素化処理済み流出物を得る、
ｃ）　分離段階；段階ｂ）から生じた水素化処理済み流出物と、場合による、段階ｇ）から生じた水素化分解済み流出物と、水溶液とを給送する；ガス状流出物と、第１の水性流出物と、炭化水素流出物とを少なくとも得る、
ｄ）　第１の水性流出物中に含有されるH_2Sの分離の段階；H_2Sを含有している気相と、第２の水性流出物とを得る；H_2Sを含有している前記気相を、場合によっては、少なくとも部分的に、段階ａ）および／または段階ｂ）および／または段階ｇ）の上流にリサイクルする、
ｅ）　第２の水性流出物中に含有されるNH_3の分離の段階；NH_3を含有している気相と、第３の水性流出物とを得る；NH_3を含有している前記気相を、場合によっては、少なくとも一部、段階ａ）および／または段階ｂ）および／または段階ｇ）の上流にリサイクルする、
ｆ）　場合による、段階ｃ）から生じた炭化水素流出物の全部または一部の分画の段階；少なくともガス状流出物と、沸点が１７５℃以下である化合物を含んでいる少なくとも第１の炭化水素留分と、沸点が１７５℃超である化合物を含んでいる第２の炭化水素留分とを得る、
ｇ）　場合による、水素化分解反応セクションにおいて行う水素化分解段階；ｎ個の触媒床を有している少なくとも１基の固定床反応器を使用し、ｎは、１以上の整数であり、それぞれ、少なくとも１種の水素化分解触媒を含み、前記水素化分解反応セクションに、段階ｃ）から生じた前記炭化水素流出物の少なくとも一部および／または段階ｆ）から生じた沸点が１７５℃超である化合物を含んでいる第２の炭化水素留分の少なくとも一部と、水素を含んでいるガス流とを給送し、前記水素化分解反応セクションを使用する際の平均温度は、２５０～４５０℃であり、水素分圧は、１．５～２０．０絶対ＭＰａであり、時空間速は、０．１～１０．０h^{-1}である；第１の水素化分解済み流出物を得る。
【請求項２】
段階ｄ）から生じたH_2Sを含有している前記気相を、少なくとも部分的に、段階ａ）および／または段階ｂ）および／または段階ｇ）の上流にリサイクルする、請求項１に記載の方法。
【請求項３】
水素化段階ａ）を含む、請求項１または２に記載の方法。
【請求項４】
分画段階ｆ）を含む、請求項１～３のいずれか１つに記載の方法。
【請求項５】
水素化分解段階ｇ）を含む、請求項１～４のいずれか１つに記載の方法。
【請求項６】

第１の水性流出物中に含有されるＨ$_2$Ｓの分離の段階ｄ）を、水蒸気を含有している流れにより前記流出物をストリッピングすることによって行い、その際の圧力は、０．５～１ＭＰａであり、温度は、８０～１５０℃である、請求項１～５のいずれか１つに記載の方法。

【請求項７】

第２の水性流出物中に含有されるＮＨ$_3$の分離の段階ｅ）を、水蒸気を含有している流れにより前記流出物をストリッピングすることによって行い、その際の圧力は、０．１～０．５ＭＰａであり、温度は、８０～１５０℃である、請求項１～６のいずれか１つに記載の方法。

【請求項８】

分離段階ｃ）は、以下の段階を含む、請求項１～７のいずれか１つに記載の方法：

ｃ１）　分離段階；段階ｂ）から生じた水素化処理済み流出物を給送する；前記段階を行う際の温度は、２００～４５０℃であり、その際の圧力は、段階ｂ）の圧力と実質的に同一である；ガス状流出物と、液状流出物とを少なくとも得る；液状流出物の一部を、場合によっては、段階ａ）および／または段階ｂ）の上流にリサイクルする、

ｃ２）　分離段階；段階ｃ１）から生じたガス状流出物と、段階ｃ１）から生じた液状流出物の別の部分と、水溶液とを給送する；前記段階を行う際の温度は、２０℃と２００℃未満との間であり、その際の圧力は、段階ｂ）の圧力と実質的に同一またはそれ未満である；ガス状流出物と、第１の水性流出物と、炭化水素流出物とを少なくとも得る。

【請求項９】

プラスチック熱分解油を含んでいる供給原料の、場合によっては、段階ｃ）から生じた炭化水素流出物との混合物としての前処理の少なくとも１回の段階ａ０）を含み、前記前処理段階を、段階ａ）の上流および／または段階ｂ）の上流で行い、ろ過段階および／または遠心分離段階および／または静電分離段階および／または水溶液によるスクラブ洗浄の段階および／または吸着段階および／または選択的水素化段階を含む、請求項１～８のいずれか１つに記載の方法。

【請求項１０】

分離段階ｃ）から生じた炭化水素流出物、または段階ｆ）から生じた２つの液状炭化水素留分の少なくとも一方を、完全にまたは部分的に、水蒸気分解段階ｈ）に送り、当該工程ｈ）を、少なくとも１基の熱分解炉において行い、その際の温度は、７００～９００℃であり、その際の圧力は、０．０５～０．３相対ＭＰａである、請求項１～９のいずれか１つに記載の方法。

【請求項１１】

段階ｅ）から生じたＮＨ$_3$を含有している前記気相を、少なくとも部分的に、段階ａ）および／または段階ｂ）および／または段階ｇ）の上流にリサイクルする、請求項１～１０のいずれか１つに記載の方法。

【請求項１２】

窒素化合物および／または硫黄化合物を含有している流れを、段階ａ）の上流および／または段階ｂ）の上流に注入する、請求項１～１１のいずれか１つに記載の方法。

【請求項１３】

前記水素化触媒は、アルミナ、シリカ、シリカ－アルミナ、マグネシア、粘土およびそれらの混合物から選ばれる担体と、第ＶＩＩＩ族からの少なくとも１種の元素および第ＶＩＢ族からの少なくとも１種の元素、または第ＶＩＩＩ族からの少なくとも１種の元素のいずれかを含んでいる水素化脱水素機能基とを含む、請求項１～１２のいずれか１つに記載の方法。

【請求項１４】

前記水素化処理触媒は、アルミナ、シリカ、シリカ－アルミナ、マグネシア、粘土およびそれらの混合物からなる群から選ばれる担体と、第ＶＩＩＩ族からの少なくとも１種の元素および／または第ＶＩＢ族からの少なくとも１種の元素を含んでいる水素化脱水素機能基とを含む、請求項１～１３のいずれか１つに記載の方法。

【請求項１５】
水素化分解反応セクションにおいて行う第２の水素化分解段階ｇ’）をさらに含み、ｎ個の触媒床を有している少なくとも１基の固定床反応器を使用し、ｎは、１以上の整数であり、それぞれ、少なくとも１種の水素化分解触媒を含み、前記水素化分解反応セクションに、第１の水素化分解段階ｇ）から生じた第１の水素化分解済み流出物の少なくとも一部と、水素を含んでいるガス流とを給送し、前記水素化分解反応セクションを使用する際の温度は、２５０～４５０℃であり、水素分圧は、１．５～２０．０絶対ＭＰａであり、時空間速度は、０．１～１０．０h^{-1}であり、第２の水素化分解済み流出物を得る、請求項１～１４のいずれか１つに記載の方法。
【請求項１６】
前記水素化分解触媒は、ハロゲン化アルミナ、ホウ素およびアルミニウムの酸化物の組み合わせ、無定形シリカ－アルミナおよびゼオライトから選ばれる担体と、クロム、モリブデンおよびタングステンから単独でもしくは混合物として選ばれる第ＶＩＢ族からの少なくとも１種の金属、ならびに／または鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウムおよび白金から選ばれる第ＶＩＩＩ族からの少なくとも１種の金属を含んでいる水素化脱水素機能基とを含む、請求項１～１５のいずれか１つに記載の方法。
【請求項１７】
請求項１～１６のいずれか１つに記載の方法によって得られた生成物。
【請求項１８】
請求項１７に記載の生成物であって、生成物の総重量に対して、以下のものを含む、生成物：
－　金属元素；総含有率は、１０．０重量ｐｐｍ以下である、
－　鉄元素を含んでいる：含有率は、２００重量ｐｐｂ以下である、および／または
－　ケイ素元素；含有率は、５．０重量ｐｐｍ以下である、および／または
－　硫黄；含有率は、１００重量ｐｐｍ以下である、および／または
－　窒素；含有率は、１００重量ｐｐｍ以下である、および／または
－　塩素元素；含有率は、１０重量ｐｐｍ以下である、および／または
－　水銀；含有率は、５重量ｐｐｂ以下である。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、プラスチック熱分解油を処理して、石油、ジェットまたはガスオイルの燃料を貯蔵するためのユニットにおいて、または水蒸気分解ユニットの供給原料としてアップグレードされることができる炭化水素流出物を得るための方法に関する。より詳細には、本発明は、本方法から生じるH_2Sを含有している気相をリサイクルすることを可能にするプラスチック廃棄物の熱分解から生じる供給原料の処理のための方法に関し、この方法の触媒段階において触媒を硫化物の形態に保ち、それ故に、添加される硫化剤の消費を低減させる。
【背景技術】
【０００２】
回収および選別のチャネルから得られたプラスチックは、熱分解の段階を経て、とりわけ熱分解油を得ることができる。これらのプラスチック熱分解油は、一般に、発電のために焼却され、および／または工業用または都市用加熱ボイラーの燃料として用いられる。
【０００３】
プラスチック熱分解油をアップグレードするための別のルートは、水蒸気分解ユニットの供給原料としてこれらのプラスチック熱分解油を使用して、オレフィンを（再）創造することであり、このものは、一定のポリマーの構成モノマーである。しかしながら、プラスチック廃棄物は、一般に、いくつかのポリマーの混合物、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタラート、ポリ塩化ビニルまたはポリスチレンの混合物である。さらに、用途に応じて、プラスチックは、ポリマーに加えて、他の化合物、例え

ば、可塑剤、顔料、染料あるいはまたポリマー化触媒の残渣を含有する場合がある。プラスチック廃棄物は、少量で、家庭廃棄物に例えば由来するバイオマスをさらに含有する場合がある。廃棄物の処理、一方では特に貯蔵、機械的処理、選別または熱分解、およびまた他方では熱分解油の貯蔵および輸送は、腐食を引き起こす可能性もある。この結果、プラスチック廃棄物の熱分解から生じる油は、多くの不純物、特にジオレフィン、金属、特に鉄、ケイ素、またはハロゲン化合物、特に塩素系化合物、ヘテロ元素、例えば、硫黄、酸素および窒素、および不溶性材料を多くの場合高含有率で含み、水蒸気分解ユニットまたは水蒸気分解ユニットの下流に位置するユニット、特にポリマー化方法および選択的水素化方法と適合しない。これらの不純物は、操作性の問題、特に腐食、コーキングまたは触媒失活の問題、または標的ポリマーの用途における不適合性の問題を引き起こす可能性がある。ジオレフィンの存在は、ガム状物の形成を特徴とする熱分解油の不安定性の問題をもたらす可能性もある。熱分解油中に存在する可能性のあるガム状物および不溶性材料は、処理中に目詰まりの問題を引き起こす可能性がある。

【０００４】

さらに、水蒸気分解段階中、石油化学産業に求められる軽質オレフィン、特にエチレンおよびプロピレンの収率は、水蒸気分解に送られる供給原料の品質に強く依存する。炭化水素留分を特徴付けるために、ＢＭＣＩ（米国鉱山局指数：Bureau of Mines Correlation Index）がしばしば用いられる。この指数は、原油から生じた炭化水素生成物について開発されたものであり、密度および平均沸点の測定値から計算される：それは、直鎖パラフィンについて０に等しく、ベンゼンについて１００に等しい。その値は、それ故に、分析された生成物が縮合芳香族構造を有するにつれて比例して増加し、ナフテンは、パラフィンと芳香族との間のＢＭＣＩ中間値を有する。全体として、軽質オレフィンの収率が高くなるのはパラフィン含有率が高くなる場合であり、それ故にＢＭＣＩが減少する場合である。逆に、望ましくない重質化合物および／またはコークの収率が高くなるのは、ＢＭＣＩが増加する場合である。

【０００５】

特許文献１には、プラスチック廃棄物のリサイクルのための全体的な方法が提供されており、これは、非常に一般的でありかつ比較的複雑であり、プラスチック廃棄物の熱分解のまさにその段階から水蒸気分解段階までに及ぶ。特許文献１の方法は、とりわけ、熱分解から直接的に生じた液相を、好ましくは極めてストリジェントな条件下に、特に温度に関してストリジェントな条件下に、例えば２６０℃～３００℃の温度で水素化処理する段階と、水素化処理流出物の分離の段階と、次いで分離された重質流出物の好ましくは高温、例えば２６０℃～４００℃での水素化脱アルキルの段階とを含む。

【０００６】

未公開の特許出願FR 21/00.026には、熱分解油中に含有される不純物を低減および／または除去することを目的としてプラスチック熱分解油を処理して、水蒸気分解器に適合する流出物を得るための方法が記載されている。本方法は、以下の段階を含む：

ａ）　少なくとも水素および少なくとも１種の水素化触媒の存在中、１４０～３４０℃の平均温度での前記供給原料の水素化；段階ａ）の出口温度は、段階ａ）の入口温度よりも少なくとも１５℃高い：水素化済み流出物を得る；

ｂ）　少なくとも水素および少なくとも１種の水素化処理触媒の存在中での前記水素化済み流出物の水素化処理；水素化処理済み流出物を得る；段階ｂ）の平均温度は、段階ａ）の平均温度よりも高い；

ｃ）　水性流れの存在中、５０～３７０℃の温度での水素化処理済み流出物の分離；少なくともガス状流出物、水性液状流出物および炭化水素液状流出物を得る。

【０００７】

プラスチック外（ex-plastics）熱分解油中に含有される不純物を除去するための１つのルートは、それ故に、硫化物の形態で活性な触媒の存在中で水素化処理を行うことである。

【０００８】

プラスチック熱分解油を含有している供給原料のコンテクストにおいて、利用可能な供給原料は、一般に、硫黄がかなり少ない。実際には、水素化処理反応器内で最小のpH_2Sが必要であるのは、触媒を硫化物の形態に保持し、このためにそれらを還元しないためである。反応器内で十分なpH_2Sを維持するために、供給原料が十分な硫黄を含有しないという事実を考慮して、硫化剤、典型的にはＤＭＤＳ（ジメチルジスルフィド）は、一般に、実際に必然的に、連続的に供給原料に添加される。硫化剤は、反応器入口での温度および水素の作用によって非常に急速に分解してH_2Sを与え、それ故に、最小かつ十分なpH_2Sを確保するのに必要な量のH_2Sを提供する。

【０００９】

水素化処理の後に、流出物中に含有されるH_2Sの少なくとも一部は、水素化処理中に窒素化合物の水素化によって生じたNH_3と硫化アンモニウム塩（$(NH_4)_2S$）を形成する。化石タイプの従来の供給原料とは異なり、プラスチック外熱分解油は、一般に、硫黄の含有率よりも大きい含有率の窒素を含有する。これらの塩は、一般に、水によりスクラブ洗浄し、続いて水性流出物の（単一の）段階の蒸気ストリッピングによって除去され、これにより、精製済み水性流出物と、H_2SおよびNH_3を含有している気相とを得ることが可能となり、当該気相は、一般に、ストリッピング塔の頂部のところで一緒に排出される。その後、H_2SおよびNH_3を含有している気相は、一般に焼却されてSO_x（硫黄酸化物）およびN_2またはNO_x（窒素酸化物）を形成する。

【００１０】

H_2SおよびNH_3を含有している気相は、回収され、水素化処理ユニットの入口に戻されてよく、硫化剤を添加することなく反応器内のpH_2Sを維持する。しかしながら、この気相中に含有されるNH_3は、これがなされるのを妨げる。ユニットの操作を妨げるリサイクルループにおいてNH_3の濃縮があるためである。さらに、NH_3の存在により、pH_2は低下する。H_2SおよびNH_3を含有している気相は、それ故に、触媒を硫化物の形態に保持するためのH_2Sの供給源として直接的に再利用されることができない。

【００１１】

本発明は、プラスチック熱分解油を含んでいる供給原料の処理のための方法であって、H_2SおよびNH_3を分離することを可能にする、一般的にはストリッピングによる分離を２段階で行うことによって、H_2Sのみを含有している相のリサイクルを可能にしてそれを本方法の触媒ユニットの入口のところでH_2Sの供給源として用いる方法を提供する。これは、異なる操作条件下に操作する２つのストリッピング塔の使用により、H_2SをNH_3から分離し、それ故に、以下のものを回収することが可能になるからである：

－　H_2Sを含有している気相；水素化処理ユニットの入口のところにリサイクルされることができる；および

－　NH_3を含有している気相；焼却されることができるか、または、水素化処理ユニットの入口のところにリサイクルされることもできる。

【００１２】

H_2SをNH_3から分離することを可能にする２段階ストリッピングは、それ故に、以下の利点を示す：

－　H_2Sのみを含有している相からのNH_3の除去により、本方法の触媒ユニットの入口のところでのH_2Sのリサイクルが可能となる；

－　硫化剤消費の最小化率が高い；

－　NH_3を含有している気相を焼却することによるそれの排除は、SO_xタイプの汚染物質を形成するH_2Sをもはや含有しないため、より容易である；

－　NH_3を含有している気相は、触媒ユニットの入口のところに、有利には分離／スクラブ洗浄段階ｃ）中の塩の形成に適した化学量論量でリサイクルされることもできる；

－　SO_xに関する環境上の制約のより良好な観察；H_2Sの大部分が焼却されない（しかし、逆に、ループ内でリサイクルされる）ため；

－　水素化処理ユニットにおける水素の消費量の低下；硫化剤（ＤＭＤＳ）が水素を消費

して、分解するため；
－　水素および／または軽質炭化水素を含んでいるガス状流出物中のＮＨ$_3$の、分離／スクラブ洗浄セクション（下記の段階ｃ））の頂部からの完全な除去。これは、ＮＨ$_3$が、リサイクルされた過剰のＨ$_2$Ｓによって水性流出物中に硫化アンモニウムの形態で捕捉されたためである。ガス状流出物は、こうしてＮＨ$_3$からフリーであり、それ故に、水蒸気分解器に送られて、オレフィンの全体的な収率を高めることができる。
【先行技術文献】
【特許文献】
【００１３】
【特許文献１】国際公開第２０１８／０５５５５５号
【発明の概要】
【課題を解決するための手段】
【００１４】
（発明の概要）
より具体的には、本発明は、プラスチック熱分解油を含んでいる供給原料の処理のための方法であって、以下の段階を含む、方法に関する：
ａ）　場合による、水素化反応セクションにおいて行われる水素化段階；ｎ個の触媒床を有している少なくとも１基の固定床反応器を使用し、ｎは、１以上の整数であり、それぞれ、少なくとも１種の水素化触媒を含み、前記水素化反応セクションは、前記供給原料と、水素を含んでいるガス流とを少なくとも給送され、前記水素化反応セクションが使用される際の平均温度は、１４０～４００℃であり、水素分圧は、１．０～１０．０絶対ＭＰａであり、時空間速度は、０．１～１０．０ｈ$^{-1}$である；水素化済み流出物を得る、
ｂ）　少なくとも１種の水素化処理触媒を含んでいる水素化処理反応セクションにおいて行われる水素化処理段階；前記水素化処理反応セクションは、供給原料または段階ａ）から生じた前記水素化済み流出物と、水素を含んでいるガス流とを少なくとも給送され、前記水素化処理反応セクションが使用される際の平均温度は、２５０～４３０℃であり、水素分圧は、１．０～１０．０絶対ＭＰａであり、時空間速度は、０．１～１０．０ｈ$^{-1}$である；水素化処理済み流出物を得る、
ｃ）　分離段階；段階ｂ）から生じた水素化処理済み流出物と、場合による、段階ｇ）から生じた水素化分解済み流出物と、水溶液とを給送される；ガス状流出物と、第１の水性流出物と、炭化水素流出物とを少なくとも得る、
ｄ）　第１の水性流出物中に含有されるＨ$_2$Ｓの分離の段階；Ｈ$_2$Ｓを含有している気相と、第２の水性流出物とを得る；Ｈ$_2$Ｓを含有している前記気相は、場合によっては、少なくとも部分的に、段階ａ）および／または段階ｂ）および／または段階ｇ）の上流にリサイクルされる、
ｅ）　第２の水性流出物中に含有されるＮＨ$_3$の分離の段階；ＮＨ$_3$を含有している気相と、第３の水性流出物とを得る；ＮＨ$_3$を含有している前記気相は、場合によっては、少なくとも部分的に、段階ａ）および／または段階ｂ）および／または段階ｇ）の上流にリサイクルされる、
ｆ）　場合による、段階ｃ）から生じた炭化水素流出物の全部または一部の分画の段階；少なくともガス状流出物と、沸点が１７５℃以下である化合物を含んでいる少なくとも第１の炭化水素留分と、沸点が１７５℃超である化合物を含んでいる第２の炭化水素留分とを得る、
ｇ）　場合による、水素化分解反応セクションにおいて行われる水素化分解段階；ｎ個の触媒床を有している少なくとも１基の固定床反応器を使用し、ｎは、１以上の整数であり、それぞれ、少なくとも１種の水素化分解触媒を含み、前記水素化分解反応セクションは、段階ｃ）から生じた前記炭化水素流出物の少なくとも一部ならびに／または段階ｆ）から生じた沸点が１７５℃超である化合物を含んでいる第２の炭化水素留分の少なくとも一部と、水素を含んでいるガス流とを給送され、前記水素化分解反応セクションが使用される際の平均温度は、２５０～４５０℃であり、水素分圧は、１．５～２０．０絶対ＭＰａ

であり、時空間速は、０．１～１０．０h^{-1}である；第１の水素化分解済み流出物を得る。

【００１５】

本発明は、それ故に、プラスチック廃棄物の熱分解から生じた油から不純物の少なくとも一部を精製することを可能にする方法に関し、それを水素化することによって、それ故に、特に燃料貯蔵ユニットに直接的にそれを組み込むことによって、または、水蒸気分解ユニットにおける処理にそれを適合させることによって、それをアップグレードすることができることが可能となる一方で、本方法から生じたH_2Sを連続的にリサイクルして、硫化剤の消費を最小限に抑えることができる。硫化剤の注入は、触媒サイクルの開始時、H_2Sが形成されて段階ｄ）で分離され、段階ａ）および／または段階ｂ）および／または段階ｇ）の上流、および／または選択的水素化段階ａ０）の上流でリサイクルされる時間に特に必要なままである。天然の損失を補償するために、触媒サイクル全体にわたる追加の注入が必要な場合がある。しかしながら、本発明によってNH_3を含まずにH_2Sを含有している気相をリサイクルできるという事実により、硫化剤の消費を大幅に低減させることが可能となる。

【００１６】

別の利点は、水性流出物中の硫化アンモニウムの形態にあるリサイクルされた過剰のH_2Sとの反応による、分離／スクラブ洗浄セクション（段階ｃ））の頂部からの水素および／または軽質炭化水素を含んでいるガス状流出物中のNH_3の除去にある。言い換えれば、NH_3は、水性流出物中に塩の形態で残る。

【００１７】

本発明の別の利点は、本発明の方法が行われる処理ユニットの目詰まりおよび／または腐食のリスクを防止することにあり、このリスクは、プラスチック熱分解油中にジオレフィン、金属およびハロゲン化合物が多くの場合大量に存在することによって悪化する。

【００１８】

本発明の方法により、炭化水素流出物を得ることがこのように可能となり、これは、プラスチック熱分解油から生じ、少なくとも部分的に出発プラスチック熱分解油の不純物からフリーであり、それ故に、これらの不純物によって、特に水蒸気分解ユニットおよび／または水蒸気分解ユニットの下流に位置するユニット、特に重合および水素化ユニットにおいて引き起こされる場合がある操作性の問題、例えば、腐食、コーキングまたは触媒失活の問題を制限する。プラスチック廃棄物の熱分解から生じた油の不純物の少なくとも一部の除去により、標的ポリマーの適用の範囲を増加させることも可能になり、使用の非適合性が低減される。

【００１９】

代わりの形態によると、段階ｄ）から生じたH_2Sを含有している前記気相は、少なくとも部分的に、段階ａ）および／または段階ｂ）および／または段階ｇ）の上流にリサイクルされる。

【００２０】

代わりの形態によると、本方法は、水素化段階ａ）を含む。

【００２１】

代わりの形態によると、本方法は、分画段階ｆ）を含む。

【００２２】

代わりの形態によると、本方法は、水素化分解段階ｇ）を含む。

【００２３】

代わりの形態によると、第１の水性流出物中に含有されるH_2Sの分離の段階ｄ）は、水蒸気を含有している流れにより前記流出物をストリッピングすることによって行われ、その際の圧力は、０．５～１ＭＰａであり、温度は、８０～１５０℃である。

【００２４】

代わりの形態によると、第２の水性流出物中に含有されるNH_3の分離の段階ｅ）は、０．１～０．５ＭＰａの圧力および８０～１５０℃の温度で水蒸気を含有している流れに

より前記流出物をストリッピングすることによって行われる。

【００２５】

代わりの形態によると、分離段階ｃ）は、以下の段階を含む：

ｃ１）　分離段階；段階ｂ）から生じた水素化処理済み流出物を給送される；前記段階が行われる際の温度は、２００～４５０℃であり、その際の圧力は、段階ｂ）の圧力と実質的に同一である；ガス状流出物と、液状流出物とを少なくとも得る；液状流出物の一部は、場合によっては、段階ａ）および／または段階ｂ）の上流にリサイクルされる、

ｃ２）　分離段階；段階ｃ１）から生じたガス状流出物、ならびに段階ｃ１）から生じた液状流出物の別の部分および水溶液を給送される；前記段階が行われる際の温度は、２０℃と２００℃未満との間であり、その際の圧力は、段階ｂ）の圧力と実質的に同一またはそれ未満である；ガス状流出物と、第１の水性流出物と、炭化水素流出物とを少なくとも得る。

【００２６】

代わりの形態によると、本方法は、プラスチック熱分解油を含んでいる供給原料の、場合によっては、段階ｃ）から生じた炭化水素流出物との混合物としての前処理の少なくとも１回の段階ａ０）を含み、前記前処理段階は、段階ａ）の上流および／または段階ｂ）の上流で行われ、ろ過段階および／または遠心分離段階および／または静電分離段階および／または水溶液によるスクラブ洗浄の段階および／または吸着段階および／または選択的水素化段階を含む。

【００２７】

代わりの形態によると、分離段階ｃ）から生じた炭化水素流出物、または段階ｆ）から生じた２つの液体炭化水素留分の少なくとも一方は、完全にまたは部分的に、水蒸気分解段階ｈ）に送られ、当該工程ｈ）は、少なくとも１基の熱分解炉において行われ、その際の温度は、７００～９００℃であり、その際の圧力は、０．０５～０．３相対ＭＰａである。

【００２８】

代わりの形態によると、段階ｅ）から生じたNH_3を含有している前記気相は、少なくとも部分的に、段階ａ）および／または段階ｂ）および／または段階ｇ）の上流にリサイクルされる。

【００２９】

代わりの形態によると、窒素化合物および／または硫黄化合物を含有している流れは、段階ａ）の上流および／または段階ｂ）の上流に注入される。

【００３０】

代わりの形態によると、前記水素化触媒は、アルミナ、シリカ、シリカ－アルミナ、マグネシア、粘土およびそれらの混合物から選ばれる担体と、第ＶＩＩＩ族からの少なくとも１種の元素および第ＶＩＢ族からの少なくとも１種の元素、または第ＶＩＩＩ族からの少なくとも１種の元素のいずれかを含んでいる水素化脱水素機能基とを含む。

【００３１】

代わりの形態によると、前記水素化処理触媒は、アルミナ、シリカ、シリカ－アルミナ、マグネシア、粘土およびそれらの混合物からなる群から選ばれる担体と、第ＶＩＩＩ族からの少なくとも１種の元素および／または第ＶＩＢ族からの少なくとも１種の元素を含んでいる水素化脱水素機能基とを含む。

【００３２】

代わりの形態によると、本方法は、第２の水素化分解段階ｇ’）をさらに含み、当該段階ｇ’）は、水素化分解反応セクションにおいて行われ、ｎ個の触媒床を有している少なくとも１基の固定床反応器を使用し、ｎは、１以上の整数であり、それぞれ、少なくとも１種の水素化分解触媒を含み、前記水素化分解反応セクションは、第１の水素化分解段階ｇ）から生じた第１の水素化分解済み流出物の少なくとも一部と、水素を含んでいるガス流とを給送され、前記水素化分解反応セクションが使用される際の温度は、２５０～４５０℃であり、水素分圧は、１．５～２０．０絶対ＭＰａであり、時空間速度は、０．１～

１０．０ｈ$^{-1}$であり、第２の水素化分解済み流出物を得る。
【００３３】
代わりの形態によると、前記水素化分解触媒は、ハロゲン化アルミナ、ホウ素およびアルミニウムの酸化物の組み合わせ、無定形シリカ－アルミナおよびゼオライトから選ばれる担体と、クロム、モリブデンおよびタングステンから単独でもしくは混合物として選ばれる第ＶＩＢ族からの少なくとも１種の金属、ならびに／または鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウムおよび白金から選ばれる第ＶＩＩＩ族からの少なくとも１種の金属を含んでいる水素化脱水素機能基とを含む。
【００３４】
本発明は、本発明による方法によって得られやすい、好ましくは得られる生成物にも関する。
【００３５】
この代わりの形態によると、生成物は、生成物の総重量に対して、以下のものを含む：
－ 金属元素；総含有率は、１０．０重量ｐｐｍ以下である、
－ 鉄元素を含んでいる：含有率は、２００重量ｐｐｂ以下である、および／または
－ ケイ素元素；含有率は、５．０重量ｐｐｍ以下である、および／または
－ 硫黄；含有率は、１００重量ｐｐｍ以下である、および／または
－ 窒素；含有率は、１００重量ｐｐｍ以下である、および／または
－ 塩素元素；含有率は、１０重量ｐｐｍ以下である、および／または
－ 水銀；含有率は、５重量ｐｐｂ以下である。
【００３６】
本発明によると、圧力は、絶対圧力であり、ａｂｓ（絶対）とも示され、特に明記しない限り、ＭＰａ（絶対）（MPa absolute）または絶対ＭＰａ（MPa abs.）で与えられる。
【００３７】
本発明によると、表現「ＡとＢとの間の、またはＡ～Ｂの（of between A and B）」および「ＡとＢとの間、またはＡ～Ｂ（between A and B）」は、同義であり、その間隔の両限界値（Ａ、Ｂ）は、記載された値の範囲に含まれることを意味する。そのようになっていない場合および両限界値が記載された範囲に含まれていなかった場合、そのような情報が本発明によって明らかになる。
【００３８】
本発明の意味の範囲内で、所与の段階についての種々のパラメータの範囲、例えば、圧力範囲および温度範囲は、単独でまたは組み合わせで用いられることができる。例えば、本発明の意味の範囲内で、好適な圧力値の範囲は、より好適な温度値の範囲と組み合わされることができる。
【００３９】
続いて、本発明の特定のおよび／または好適な実施形態が記載される。それらは、組み合わせが技術的に実現可能である場合、これを制限することなく、別々にまたは一緒に組み合わされて使用されることができる。
【００４０】
続いて、化学元素の族は、ＣＡＳ分類に従って与えられる（CRC Handbook of Chemistry and Physics、出版元CRC Press、編集長D.R. Lide、第81版、2000-2001）。例えば、ＣＡＳ分類による第ＶＩＩＩ族（または第ＶＩＩＩＢ族）は、新ＩＵＰＡＣ分類による第８、９および１０列の金属に対応する。
【００４１】
金属の含有率は、蛍光Ｘ線によって測定される。
【発明を実施するための形態】
【００４２】
（詳細な説明）
（供給原料）

本発明によると、「プラスチック熱分解油」は、油、有利には周囲温度で液状の形態の油であり、プラスチック、好ましくは収集および選別のチャネルを特に起源とするプラスチック廃棄物の熱分解から生じたものである。それは、摩耗したタイヤの熱分解から生じることもできる。

【００４３】

それは、炭化水素化合物、特にパラフィン、モノ－および／またはジ－オレフィン、ナフテンおよび芳香族化合物の混合物を特に含む。これらの炭化水素化合物の最低８０重量％の沸点は、好ましくは７００℃未満、好ましくは５５０℃未満である。特に、熱分解油の起源に応じて、このものは、最高７０重量％のパラフィン、最高９０重量％のオレフィンおよび最高９０重量％の芳香族化合物を含むことができ、パラフィン、オレフィンおよび芳香族化合物の合計は、炭化水素化合物の１００重量％であることが理解される。

【００４４】

熱分解油の密度は、ASTM D4052法に従って１５℃で測定されて、一般に０．７５～０．９９ｇ／ｃｍ^3、好ましくは０．７５～０．９５ｇ／ｃｍ^{3}である。

【００４５】

プラスチック熱分解油は、不純物、例えば、金属、特に鉄、ケイ素またはハロゲン化合物、特に塩素化合物をさらに含む可能性があり、通常はそれらを含む。これらの不純物は、プラスチック熱分解油中に高含有率で、例えば、ハロゲン化合物によってもたらされるハロゲン元素（特に塩素）の重量で最高３５０重量ｐｐｍ、あるいはまた最高７００重量ｐｐｍ、実際にはさらに最高１０００重量ｐｐｍ、および金属または半金属の元素の重量で最高１００重量ｐｐｍ、実際にはさらに最高２００重量ｐｐｍで存在する可能性がある。アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、ポスト遷移金属およびメタロイドは、金属または金属または半金属の元素と呼ばれる金属性の汚染物質と同じカテゴリに入れられることができる。特に、プラスチック廃棄物の熱分解から生じた油中に含有される可能性のある金属または金属または半金属の元素は、ケイ素、鉄またはこれらの両方を含む。プラスチック熱分解油は、他の不純物、例えば、硫黄化合物、酸素化合物および／または窒素化合物によって特に寄与されるヘテロ元素を、一般にヘテロ元素の重量で２７，０００重量ｐｐｍ未満、好ましくはヘテロ元素の重量で１５，５００重量ｐｐｍ未満の含有率で含むこともできる。硫黄化合物は、一般に、２０００重量ｐｐｍ未満、好ましくは５００重量ｐｐｍ未満の含有率で存在する。酸素化合物は、一般に、１５，０００重量ｐｐｍ未満、好ましくは１０，０００重量ｐｐｍ未満の含有率で存在する。窒素化合物は、一般に、１０，０００重量ｐｐｍ未満、好ましくは５０００重量ｐｐｍ未満の含有率で存在する。プラスチック熱分解油は、他の不純物、例えば、重金属、例えば水銀、ヒ素、亜鉛および鉛、例えば最高１００重量ｐｐｂまたは最高２００重量ｐｐｂの水銀を含むこともできる。

【００４６】

本発明による方法の供給原料は、少なくとも１種のプラスチック熱分解油を含む。前記供給原料は、１種または複数種のプラスチック熱分解油のみからなることができる。好ましくは、前記供給原料は、供給原料の総重量に対して、最低５０重量％、好ましくは７０重量％～１００重量％のプラスチック熱分解油、すなわち好ましくは５０重量％～１００重量％、好適には７０重量％～１００重量％のプラスチック熱分解油を含む。

【００４７】

本発明による方法の供給原料は、１種または複数種プラスチック熱分解油に加えて、従来の石油供給原料またはバイオマスの転化から生じた供給原料を含むことができ、次いで、供給原料のプラスチック熱分解油と共処理される。

【００４８】

従来の石油供給原料は、有利には、ナフサ、ガスオイルまたは減圧ガスオイルのタイプの留分または留分の混合物であり得る。

【００４９】

バイオマスの転化から生じた供給原料は、有利には、植物油、藻類からの油もしくは藻

類油、魚油、廃食用油、および植物もしくは動物の起源の脂肪、またはそのような供給原料の混合物から選ばれることができる。前記植物油は、有利には、完全にまたは部分的に、粗製であるかまたは精製され得て、ナタネ、ヒマワリ、大豆、パーム、オリーブ、ココナッツ、コプラ、ヒマシ油植物、綿植物、ピーナッツ油、亜麻仁油およびシーケール（sea kale）油から選ばれる植物、ならびに例えば、遺伝子改変またはハイブリダイゼーションによってヒマワリまたはナタネから得られる全ての油から得ることができるが、このリストは、限定的ではない。前記動物性脂肪は、有利には、脂身（blubber）および脂肪から選ばれ、食品産業からの残留物から構成されるか、またはケータリング産業から生じる。フライ油、種々の動物油、例えば、魚油、獣脂またはラードが用いられることもできる。バイオマスの転化から生じた供給原料は、有利には、植物および／または動物の起源の脂肪酸のメチルエステル、または廃食用植物油の脂肪酸のメチルエステルからも選ばれることもできる。

【００５０】

バイオマスの転化から生じた供給原料は、種々の液化方法、例えば、水熱液化または熱分解により、バイオマスの熱転化または接触転化のための方法を起源とする供給原料、例えば、バイオマス、特にリグノセルロース系バイオマスから生じる油から選ばれることもできる。用語「バイオマス」は、最近まで生きていた生物に由来する材料を指し、植物、動物およびそれらの副生成物を含む。用語「リグノセルロース系バイオマス」は、植物またはその副生成物に由来するバイオマスを意味する。リグノセルロース系バイオマスは、炭水化物ポリマー（セルロース、ヘミセルロース）および芳香族ポリマー（リグニン）から構成される。

【００５１】

バイオマスの転化から生じた供給原料は、有利には、製紙産業から生じた供給原料から選ばれることもできる。

【００５２】

プラスチック熱分解油は、熱的または触媒的な熱分解処理から生じたか、または水素化熱分解（触媒および水素の存在中での熱分解）によって調製されることもできる。

【００５３】

（前処理（任意選択））

プラスチック熱分解油を含んでいる前記供給原料は、水素化段階ａ）および／または水素化処理段階ｂ）の前に、場合によっては、段階ｃ）からの炭化水素流出物との混合物として、有利には、少なくとも１回の任意選択の前処理段階ａ０）において前処理されることができ、前処理された供給原料を得て、これは、段階ａ）および／または段階ｂ）に給送する。

【００５４】

代わりの形態によると、この任意選択の前処理段階ａ０）により、プラスチック熱分解油を含んでいる供給原料中に存在する可能性がある汚染物質および固体粒子の量、特に鉄および／またはケイ素および／または塩素の量を減少させることが可能となる。この任意選択の段階ａ０）により、熱分解油の不安定な性質および／または２つの異なる供給原料間の適合性の問題の結果として形成され得るセジメントの除去が特に可能になる。それ故に、プラスチック熱分解油を含んでいる供給原料の前処理の任意選択の段階ａ０）が有利に行われるのは、特に、前記供給原料が１０重量ｐｐｍ超、特に２０重量ｐｐｍ超、より詳細には５０重量ｐｐｍ超の金属元素および／または固体粒子を含む場合、ならびに特に前記供給原料が５重量ｐｐｍ超のケイ素、より詳細には１０重量ｐｐｍ超、実際にはさらに２０重量ｐｐｍ超のケイ素を含む場合である。同様に、プラスチック熱分解油を含んでいる供給原料の任意選択の前処理の段階ａ０）が有利に行われるのは、特に、前記供給原料が１０重量ｐｐｍ超、特に２０重量ｐｐｍ超、より詳細には５０重量ｐｐｍ超の塩素を含む場合である。

【００５５】

前記任意選択の前処理段階ａ０）は、汚染物質の量を減らすことを可能にする当業者に

知られている任意の方法によって行われることができる。それは、特に、ろ過段階および／または遠心分離段階および／または静電分離段階および／または水溶液によるスクラブ洗浄の段階および／または吸着段階および／または選択的水素化段階を含むことができる。

【００５６】

任意選択の前処理段階ａ０）がろ過段階および／または遠心分離段階および／または静電分離段階および／または水溶液によるスクラブ洗浄の段階および／または吸着段階を含む場合、それが有利に行われる際の温度は、２０～４００℃、好ましくは４０～３５０℃であり、その際の圧力は、０．１５～１０．０絶対ＭＰａ、好ましくは０．２～７．０絶対ＭＰａである。

【００５７】

代わりの形態によると、前記任意選択の前処理段階ａ０）は、吸着セクションにおいて行われ、当該吸着セクションは、少なくとも１種の吸着剤の存在中で操作され、当該吸着セクションは、好ましくはアルミナタイプのものであり、その比表面積は、１００m^2／ｇ以上、好ましくは２００m^2／ｇ以上である。前記少なくとも１種の吸着剤の比表面積は、有利には６００m^2／ｇ以下、特に４００m^2／ｇ以下である。吸着剤の比表面積は、ＢＥＴ法によって測定される表面積、すなわち、定期刊行物The Journal of the American Chemical Society,60,309(1938)に記載されているBrunauer-Emmett-Teller法から確立された規格ASTM D 3663-78に従う窒素吸着によって決定される比表面積である。

【００５８】

有利には、前記吸着剤は、１重量％未満の金属元素を含み、好ましくは金属元素を含まない。用語「吸着剤の金属元素」は、元素周期表（新ＩＵＰＡＣ分類）の列６から１０の元素を意味すると理解されるべきである。吸着セクション中の供給原料の滞留時間は、一般に１～１８０分である。

【００５９】

任意選択の段階ａ０）の前記吸着セクションは、少なくとも１基の吸着カラムを含み、好ましくは少なくとも２基の吸着カラム、優先的には２～４基の吸着カラムを含み、前記吸着剤を収容する。吸着セクションが２基の吸着カラムを含む場合、一方の操作モードは、「スイング」操作であることができ、カラムの一方は、オンラインであり、すなわち操作中である一方で、他方のカラムはインリザーブである。オンラインカラムの吸着剤が消費されると、このカラムは、隔離される一方で、インリザーブのカラムは、オンラインに、すなわち操作中に置かれる。使用済み吸着剤は、その後、現場内（in situ）で再生されることができ、および／またはフレッシュな吸着剤と交換されることができ、その結果、他のカラムが隔離されたところで、それを収容しているカラムは、再びオンラインに戻されることができる。

【００６０】

別の操作モードは、直列で操作する少なくとも２基のカラムを有することである。先頭に配置されたカラムの吸着剤が消費されると、この第１のカラムは、隔離され、使用済み吸着剤は、現場内（in situ）再生されるかまたはフレッシュな吸着剤と交換されるかのいずれかがなされる。カラムは、その後、最後の位置でオンラインに戻され、以下同様である。この操作は、配列可変モードとして、またはPermutable Reactor System（配列可変反応器システム）についての用語ＰＲＳに従って、または「リード・ラグ」としても知られている。少なくとも２基の吸着カラムの組み合わせにより、処理されることになるプラスチック熱分解油中に存在する場合がある金属汚染物質、ジオレフィン、ジオレフィンから生じたガム状物および不溶性物質の複合作用による吸着剤の可能性のある、潜在的に迅速な被毒および／または目詰まりを克服することが可能となる。これについての理由は、少なくとも２基の吸着カラムが存在することにより、有利には前処理ユニットの運転停止なく、実際には方法の停止さえもなく、吸着剤の交換および／または再生が容易になり、それ故に、目詰まりのリスクを低減させ、それ故に目詰まりによるユニットの運転

停止を回避し、コストをコントロールし、吸着剤の消費量を制限することが可能になるからである。

【００６１】

別の代わりの形態によると、前記任意選択の前処理段階ａ０）は、水溶液、例えば水、または酸性もしくは塩基性の溶液によりスクラブ洗浄するためのセクションにおいて行われる。このスクラブ洗浄セクションは、供給原料を水溶液と接触させ、一方では前処理された供給原料、他方では不純物を含んでいる水溶液を得るように相を分離することを可能にする機器を収容することができる。これらの機器は、例えば、撹拌型反応器、デカンタ、ミキサーデカンタおよび／または並流または向流のスクラブ洗浄カラムを含むことができる。

【００６２】

別の代わりの形態によると、前記任意選択の前処理段階ａ０）は、ろ過によって行われる。ろ過段階により、供給原料中に含有される無機固体、セジメントおよび／または微粒子、特に金属、金属酸化物および金属塩化物を除去することが可能になる。使用が一般になされるのは、フィルタであり、その細孔のサイズ（例えば、径または等価径）は、２５μｍ未満、好ましくは１０μｍ以下、さらにより好適には５μｍ以下である。別の代わりの形態によると、使用がなされてよいのはフィルタであり、その細孔のサイズは、２５μｍ未満であるが５μｍを超える。使用がなされてもよいのは、異なる細孔径を有する一連のフィルタ、特に供給原料の流通の方向に減少する細孔径を有する一連のフィルタである。これらのろ過媒体は、産業用途のために周知である。例えば、カートリッジフィルタまたはセルフクリーニングフィルタが適している。固形分は、例えば、ヘプタン不溶物試験、ＡＳＴＭ Ｄ-３２７９法によって測定されることができる。ヘプタン中の不溶物の含有率は、０．５重量％未満、好ましくは０．１重量％未満に低下させられる必要がある。

【００６３】

特定の実施形態によると、ろ過による前処理の段階ａ０）は、少なくとも１つのフィルタを含み、その細孔のサイズは、１０μｍ未満、かつ好ましくは５μｍ超であり、ろ過システムがこれに続けられ、その細孔のサイズは、２μｍ未満、好ましくは１μｍ未満である。

【００６４】

別の特定の実施形態によると、ろ過による前処理の段階ａ０）は、少なくとも１つのフィルタを含み、その細孔のサイズは、１０μｍ未満、かつ好ましくは５μｍ超であり、静電沈殿システムがこれに続けられる。

【００６５】

別の特定の実施形態によると、ろ過による前処理の段階ａ０）は、少なくとも１つのフィルタを含み、その細孔のサイズは、１０μｍ未満、かつ好ましくは５μｍ超であり、ろ過助剤、例えば、砂または珪藻土を用いる１つまたは複数のフィルタのシステムがこれに続けられる。

【００６６】

別の代わりの形態によると、前記任意選択の前処理段階ａ０）は、遠心分離によって行われる。別の代わりの形態によると、前処理段階ａ０）は、遠心分離およびろ過を含む。

【００６７】

別の代わりの形態によると、前記任意選択の前処理段階ａ０）は、選択的水素化段階を含む。この選択的水素化段階は、有利には、前記供給原料、場合によっては、１回または複数回の上記の前処理によって前処理された供給原料と、水素を含んでいるガス流とを給送される反応セクションにおいて、少なくとも１種の選択的水素化触媒の存在中で行われ、その際の温度は、１００～２８０℃であり、水素分圧は、１．０～１０．０絶対ＭＰａであり、時空間速度は、０．３～１０．０h^{-1}であり、水素化済み流出物を得る。

【００６８】

この選択的水素化段階は、前記供給原料を液相に維持することを可能にする水素圧力および温度の条件下に、熱分解油中に存在するジオレフィンの選択的水素化にちょうど必要

な量の可溶性水素を用いて行われる。それは、有利には、水素化段階ａ）よりも穏やかな条件下に行われる。液相中のジオレフィンの選択的水素化により、「ガム状物」の形成、すなわちジオレフィンのポリマー化、それ故に、下流の１個または複数個の反応セクションを詰まらせる可能性があるオリゴマーおよびポリマーの形成を回避または少なくとも制限することがこのように可能となる。供給原料中に存在する可能性があるスチレン化合物、特にスチレンは、ビニル基の二重結合が芳香核と共役しているという事実により、ガム状物の形成に関してジオレフィンと同様に挙動することもできる。前記選択的水素化段階により、選択的に水素化された流出物、すなわち、オレフィン、特にジオレフィンおよび場合によりスチレン化合物の含有率が低減した流出物を得ることが可能となる。

【００６９】

前記反応セクションは、少なくとも１種の選択的水素化触媒の存在中での、好ましくは固定床における選択的水素化を使用し、その際の平均温度（または水素化段階ａ）のために以下に定義されるようなＷＡＢＴ）は、有利には１００～２８０℃、好ましくは１２０～２６０℃、好適には１３０～２５０℃であり、水素分圧は、１．０～１０．０絶対ＭＰａ、好ましくは２．０～８．０絶対ＭＰａであり、時空間速度（ＨＳＶ）は、０．３～１０．０h^{-1}、好ましくは０．５～５．０h^{-1}である。

【００７０】

選択的水素化段階の前記反応セクションに給送する水素（H_2）を含んでいるガス流の量は、有利には、水素被覆率が供給原料の容積（m^3）当たり水素１～２００Sm^3（Sm^3/m^3）、好ましくは供給原料の容積（m^3）当たり水素１～５０Sm^3（Sm^3/m^3）、好適には供給原料の容積（m^3）当たり水素５～２０Sm^3（Sm^3/m^3）になるようになされる。

【００７１】

時空間速度（ＨＳＶ）および水素被覆率は、水素化段階ａ）のために以下に定義される通りである。

【００７２】

選択的水素化段階は、好ましくは固定床において行われる。それは、沸騰床または移動床において行われることもできる。

【００７３】

有利には、前記選択的水素化段階の反応セクションは、１～５基の反応器を含む。本発明の特定の実施形態によると、反応セクションは、２～５基の反応器を含み、それらは、水素化段階ａ）において記載されるようなPermutable Reactor System（配列可変反応器システム）についてのＰＲＳとしてまたは「リード・ラグ」としても知られている配列可変モードで操作する。特に好適な代わりの形態によると、選択的水素化反応セクションは、配列可変モードで操作する２基の反応器を含む。

【００７４】

前記選択的水素化触媒は、一般に、水素化段階ａ）に記載されるような触媒である。それは、水素化段階ａ）の触媒と同一または異なることができる。

【００７５】

選択的水素化段階の終結の際に得られた水素化済み流出物の不純物、特にジオレフィンの含有率は、本方法の供給原料中に含まれる同じ不純物、特にジオレフィンの含有率に対して低減させられる。選択的水素化段階により、一般に、初期供給原料中に含有されるジオレフィンの最低２０％、好ましくは最低３０％を転化することが可能となる。

【００７６】

有利には、前記任意選択の前処理段階ａ０）は、ろ過段階および／または遠心分離段階および／または静電分離段階および／または水溶液によるスクラブ洗浄の段階および／または吸着段階を含み、選択的水素化段階がこれに続けられる。

【００７７】

前記任意選択の前処理段階ａ０）は、場合によっては、本方法の段階ｃ）から生じた炭化水素流出物の少なくとも一部および／または段階ｆ）から生じた沸点が１７５℃以下で

ある化合物を含んでいる第１の炭化水留分の一部および／または段階ｆ）から生じた沸点が１７５℃超である化合物を含んでいる第２の炭化水素留分の一部を、プラスチック熱分解油を含んでいる供給原料との混合物として、または別個に給送されることもできる。段階ｃ）から生じた液状流出物の少なくとも一部および／または段階ｆ）から生じた１種または複数種の炭化水素流出物の少なくとも一部のリサイクルにより、特に沈降を増加させることが特に可能になり、それ故に、任意選択のろ過の後に、供給原料の前処理を改善することが可能になる。

【００７８】

前記任意選択の前処理段階ａ０）により、それ故に、前処理された供給原料を得ることが可能になり、これは、その後、段階ｂ）および／または水素化段階ａ）が存在する場合にはそれに給送する。

【００７９】

（水素化段階ａ）（任意選択））

本発明によると、本方法は、場合によっては、水素化反応セクションにおいて行われる水素化段階ａ）を含み、ｎ個の触媒床を有している少なくとも１基の固定床反応器を使用し、ｎは、１以上の整数であり、それぞれ、少なくとも１種の水素化触媒を含み、前記水素化反応セクションは、前記供給原料、場合によっては、前処理された前記供給原料と、水素を含んでいるガス流とを少なくとも給送され、前記水素化反応セクションが使用される際の平均温度は、１４０～４００℃であり、水素分圧は、１．０～１０．０絶対ＭＰａであり、時空間速度は、０．１～１０．０h^{-1}であり、水素化済み流出物を得る。

【００８０】

段階ａ）は、特に、任意選択の選択的水素化段階の後に残る可能性があるジオレフィン、および水素化反応セクションの開始時のオレフィンの水素化を行うことを可能にする温度および水素圧力の条件下に行われる一方で、温度のプロファイルを増加させることによって、特に水素化反応セクションの終わりに、水素化脱金属および水素化脱塩素を行うことを可能にする。プラスチック熱分解油中に存在するジオレフィンおよびオレフィンの少なくとも一部の水素化、金属の少なくとも一部の水素化脱金属、特にケイ素の保持、および塩素の少なくとも一部の転化（ＨＣｌを与える）を可能にするために、必要な量の水素が注入される。ジオレフィンおよびオレフィンの水素化により、それ故に、「ガム状物」の形成、すなわち、ジオレフィンおよびオレフィンのポリマー化、それ故に、水素化処理段階ｂ）の反応セクションを詰まらせる可能性があるオリゴマーおよびポリマーの形成を回避または少なくとも制限することが可能になる。水素化と並行して、水素化脱金属、特に段階ａ）中のケイ素の保持により、水素化処理段階ｂ）の反応セクションの触媒失活を制限することが可能になる。さらに、段階ａ）の条件により、塩素の少なくとも一部を転化することが可能になる。

【００８１】

温度のコントロールは、この段階において重要であり、拮抗的制約を満たさなければならない。一方で、入口温度および水素化反応セクション全体にわたる温度は、水素化反応セクションの開始時にジオレフィンおよびオレフィンの水素化を可能にするために十分に高くなければならない。他方で、水素化反応セクションの入口温度は、触媒の失活を回避するために十分に低くなければならない。水素化反応、特にオレフィンおよびジオレフィンの一部の水素化のための水素化反応は、非常に発熱性であるため、水素化反応セクションにおいて上昇する温度プロファイルが、したがって、観察される。前記セクションの終わりにおけるこのより高い温度により、水素化脱金属および水素化脱塩素の反応を行うことが可能になる。それ故に、段階ａ）の反応セクションの出口温度は、段階ａ）の反応セクションの入口温度よりも、一般に最低３℃、好ましくは最低５℃高い。

【００８２】

段階ａ）における温度は、これが平均温度（ＷＡＢＴ）であるか、反応セクションの入口温度であるか、または反応セクションの入口と出口との間の段階ａ）における温度の上昇であるかはどうであれ、段階ａ）における希釈剤の注入、好ましくは段階ｃ）から生じ

た液状流出物の一部のリサイクルおよび／または段階ｆ）から生じた１つまたは複数の炭化水素流出物の少なくとも一部のリサイクル、特にリサイクル比および／またはリサイクルされた流出物の温度によって特にコントロールされることができる。

【００８３】

段階ａ）の反応セクションの入口と出口との間の温度差は、ガス状（水素）または液状の冷却流、特に段階ｃ）から生じた液状炭化水素流出物の一部の注入に適合する。

【００８４】

段階ａ）の反応セクションの入口と出口との間の温度差は、もっぱら反応セクションにおいて行われる化学反応の発熱性によるものであり、それ故に、加熱手段（オーブン、熱交換器等）の使用を含まない。

【００８５】

段階ａ）の反応セクションの入口温度は、１３５～３９７℃、好ましくは２４０～３４７℃である。

【００８６】

段階ａ）の反応セクションの出口温度は、１３８～４００℃、好ましくは２４３～３５０℃である。

【００８７】

本発明によると、ジオレフィンの水素化および水素化脱金属反応の一部を、１つの同じ段階で、ジオレフィンの転化率の低下によって現れる段階ａ）の触媒の失活を制限するのに十分な温度で行うことが有利である。この同じ段階により、水素化反応、特にオレフィンおよびジオレフィンの一部の水素化のための反応からの熱から利益を得ることも可能となり、この段階における温度プロファイルを増加させ、それ故に、接触水素化セクションと接触水素化処理セクションとの間の加熱デバイスの必要性を排除することができる。

【００８８】

前記反応セクションは、少なくとも１種の水素化触媒の存在中で水素化を行い、その際の平均温度（または以下に定義するＷＡＢＴ）は、有利には１４０～４００℃、好ましくは２４０～３５０℃、特に好ましくは２６０～３３０℃であり、水素分圧は、１．０～１０．０絶対ＭＰａ、好ましくは１．５～８．０絶対ＭＰａであり、時空間速度（ＨＳＶ）は、０．１～１０．０h^{-1}、好ましくは０．２～５．０h^{-1}、大いに好ましくは０．３～３．０h^{-1}である。

【００８９】

本発明によると、反応セクションの「平均温度」は、重量平均床温度（weight-average bed temperature：ＷＡＢＴ）に対応し、当業者に周知である。平均温度は、有利には、用いられる触媒系、機器、これらの構成に応じて決定される。平均温度（またはＷＡＢＴ）は、以下の方法で計算される：

【００９０】

【数１】

$$WABT = (T_{入口} + T_{出口})/2$$

式中、T_{inlet}：反応セクションの入口における流出物の温度、T_{outlet}：反応セクションの出口における流出物の温度。特記しない限り、反応セクションの「平均温度」はサイクル開始条件で与えられる。

【００９１】

時空間速度（ＨＳＶ）は、ここでは、場合によっては前処理されたプラスチック熱分解油を含んでいる供給原料の毎時の容積流量の触媒の容積に対する比として定義される。

【００９２】

水素被覆率は、標準の温度および圧力の条件下に得られた水素の容積流量の、「フレッシュな」供給原料、すなわち、リサイクルされたフラクションを考慮せずに、特に段階ｃ）から生じたリサイクルされた液状流出物および／または段階ｆ）から生じた液状流出物

を考慮せずに、１５℃（供給原料の容積（m^3）当たりのH_2の標準m^3（Sm^3と表記））で、場合によっては前処理された、処理されるべき供給原料の容積流量に対する比として定義される。

【００９３】

段階ａ）の前記反応セクションに給送する水素（H_2）を含んでいるガス流の量は、有利には、水素被覆率が供給原料の容積（m^3）当たり水素１００～１５００Sm^3（Sm^3／m^3）、好ましくは供給原料の容積（m^3）当たり水素２００～１０００Sm^3（Sm^3／m^3）、好適には供給原料の容積（m^3）当たり水素２５０～８００Sm^3（Sm^3／m^3）になるようにされる。

【００９４】

水素は、化石源から、または再生可能な供給源から、例えばプラスチック廃棄物のガス化から得られることができるか、または電気分解によって生じされられることができる。

【００９５】

有利には、前記段階ａ）の反応セクションは、１～５基の反応器、好ましくは２～５基の反応器を含み、特に好ましくはそれは、２基の反応器を含む。いくつかの反応器を含んでいる水素化反応セクションの利点は、１個または複数個の触媒床の目詰まりのリスクを低減させ、それ故に、目詰まりによるユニットの運転停止を回避することを可能にしながら、供給原料の最適化された処理にある。

【００９６】

好適な代わりの形態によると、これらの反応器は、ＰＲＳ（Permutable Reactor System：配列可変システム）として知られている配列可変モード、または「リード・ラグ」で操作する。ＰＲＳモードにおける少なくとも２基の反応器の組み合わせにより、反応器を隔離し、使用済み触媒を排出し、反応器にフレッシュな触媒を再充填し、前記反応器を稼働状態に戻すことが本処理を運転停止することなく可能になる。ＰＲＳ技術は、特許FR 2 681 871に、特に記載されている。

【００９７】

特に好適な代わりの形態によると、段階ａ）の水素化反応セクションは、配列可変モードで操作する２基の反応器を含む。

【００９８】

有利には、反応器内部構造物、例えばフィルタプレートタイプのものは、１基または複数基の反応器の詰まりを防止するために用いられることができる。フィルタプレートの例は、特許FR 3 051 375に記載されている。

【００９９】

有利には、前記水素化触媒は、担体、好ましくは無機担体と、水素化脱水素機能基とを含む。

【０１００】

代わりの形態によると、水素化脱水素機能基は、第ＶＩＩＩ族からの少なくとも１種の元素と、第ＶＩＢ族からの少なくとも１種の元素とを特に含む。第ＶＩＩＩ族からの少なくとも１種の元素は、好ましくはニッケルおよびコバルトから選ばれ、第ＶＩＢ族からの少なくとも１種の元素は、好ましくはモリブデンおよびタングステンから選ばれる。この代わりの形態によると、第ＶＩＢ族および第ＶＩＩＩ族の金属元素の総含有率は、酸化物として表されて、触媒の総重量に対して、好ましくは１重量％～４０重量％、優先的には５重量％～３０重量％である。金属がコバルトまたはニッケルである場合、金属含有率は、それぞれに、ＣｏＯおよびＮｉＯとして表される。金属がモリブデンまたはタングステンである場合、金属含有率は、それぞれに、MoO_3およびWO_3として表される。

【０１０１】

第ＶＩＢ族からの１種または複数種の金属の第ＶＩＩＩ族からの１種または複数種の金属に対する重量比は、金属酸化物として表されて、好ましくは１～２０、好適には２～１０である。

【０１０２】

この代わりの形態によると、前記段階ａ）の反応セクションが例えば含む水素化触媒は、０．５重量％～１２重量％のニッケル、好ましくは０．９重量％～１０重量％のニッケル（前記触媒の重量に対する酸化ニッケルＮｉＯとして表される）、および１重量％～３０重量％のモリブデン、好ましくは３重量％～２０重量％のモリブデン（前記触媒の重量に対する酸化モリブデンMoO_3として表される）を、好ましくは無機担体、好ましくはアルミナ担体上に含んでいる。

【０１０３】

別の代わりの形態によると、水素化脱水素機能基は、第ＶＩＩＩ族からの少なくとも１種の元素、好ましくはニッケルを含み、好ましくはそれからなる。この代わりの形態によると、酸化ニッケルの含有率は、前記触媒の重量に対して、好ましくは１重量％～５０重量％、好ましくは１０重量％～３０重量％である。このタイプの触媒は、好ましくは還元型で、好ましくは無機担体上に、好ましくはアルミナ担体上に用いられる。

【０１０４】

前記水素化触媒の担体は、好ましくは、アルミナ、シリカ、シリカ－アルミナ、マグネシア、粘土およびそれらの混合物から選ばれる。前記担体は、ドーパント化合物、特に、酸化ホウ素、特に三酸化ホウ素、ジルコニア、セリア、酸化チタン、五酸化リンおよびこれらの酸化物の混合物から選ばれる酸化物を含むことができる。好ましくは、前記水素化触媒は、アルミナ担体を含み、場合によっては、リンおよび任意選択にホウ素をドープされる。五酸化リンP_2O_5が存在する場合、その濃度は、アルミナの重量に対して１０重量％未満、かつ、有利にはアルミナの総重量に対して最低０．００１重量％である。三酸化ホウ素B_2O_3が存在する場合、その濃度は、アルミナの重量に対して１０重量％未満、かつ、有利にはアルミナの総重量に対して最低０．００１重量％である。用いられるアルミナは、例えば、γ（ガンマ）またはη（エータ）のアルミナであり得る。

【０１０５】

前記水素化触媒は、例えば、押出成形物の形態にある。

【０１０６】

大いに好ましくは、段階ａ）は、上記の１種または複数種の水素化触媒に加えて、さらに、段階ａ）において用いられる少なくとも１種の水素化触媒を使用することができ、当該触媒は、前記触媒の重量に対して酸化ニッケルＮｉＯとして表される１重量％未満のニッケルかつ最低０．１重量％のニッケル、好ましくは０．５重量％のニッケル、ならびに前記触媒の重量に対して酸化モリブデンMoO_3として表される５重量％未満のモリブデンかつ最低０．１重量％のモリブデン、好ましくは０．５重量％のモリブデンをアルミナ担体上に含んでいる。この触媒は、金属を高度には含んでおらず、このものは、好ましくは上記の１種または複数種の水素化触媒の上流または下流、好ましくは上流に配置されることができる。

【０１０７】

好ましくは、段階ａ）は、１種または複数種の水素化触媒の上流で、アルミナ、シリカ－アルミナ、ゼオライトおよび／または活性炭のタイプの吸着剤を収容している少なくとも１つのガード床を使用することができ、場合によっては、第ＶＩＢ族および／または第ＶＩＩＩ族からの金属を含有している。使用がなされてもよいのは、異なる径の粒子を有する一連のガード床、特に供給原料の流通の方向に減少していく（「分粒（grading）」とも呼ばれる）径を有する一連のガード床である。

【０１０８】

前記水素化段階ａ）により、水素化された流出物、すなわち、オレフィン、特にジオレフィン、および金属、特にケイ素の含有率が低低下した流出物を得ることが可能となる。段階ａ）の終結の際に得られた水素化済み流出物の不純物、特にジオレフィンの含有率は、本方法の供給原料に含まれる同じ不純物、特にジオレフィンの含有率に対して低下する。水素化段階ａ）により、一般に、初期供給原料中に含有されるジオレフィンの最低４０％、好ましくは最低６０％、およびまたオレフィンの最低４０％、好ましくは最低６０％を転化することが可能になる。二重結合の飽和によって放出される熱により、反応媒体の

温度を上昇させ、水素化処理反応、特に、他の汚染物質、例えば、ケイ素および塩素の少なくとも部分的な除去を開始することが可能になる。好ましくは、初期供給原料の塩素およびケイ素の最低５０％、より優先的には最低７５％が段階ａ）の間に除去される。水素化段階ａ）の終結の際に得られた水素化済み流出物は、好ましくは直接的に、水素化処理段階ｂ）に送られる。

【０１０９】

（水素化処理段階ｂ））

本発明によると、本処理方法は、水素化処理段階ｂ）を含み、当該段階ｂ）は、少なくとも１種の水素化処理触媒を含んでいる水素化処理反応セクションにおいて行われ、前記水素化処理反応セクションは、供給原料、場合によっては、段階ａ０）において前処理された供給原料、または段階ａ）から生じた前記水素化済み流出物と、水素を含んでいるガス流とを少なくとも給送され、前記水素化処理反応セクションが使用される際の平均温度は、２５０～４３０℃であり、水素分圧は、１．０～１０．０絶対ＭＰａであり、時空間速度は、０．１～１０．０h^{-1}であり、水素化処理された流出物を得る。

【０１１０】

有利には、段階ｂ）は、当業者に周知の水素化処理反応、より詳細には芳香族化合物の水素化、水素化脱硫および水素化脱窒等の水素化処理反応を行う。さらに、オレフィンおよび残留ハロゲン化合物の水素化、ならびに水素化脱金属が継続される。

【０１１１】

前記水素化処理反応セクションは、有利には、水素化段階ａ）の反応セクションにおいて用いられる圧力と同等の圧力で、および一般に水素化段階ａ）の反応セクションの平均温度よりも高い平均温度で使用される。それ故に、前記水素化処理反応セクションが有利に行われる際の平均水素化処理温度は、２５０～４３０℃、好ましくは２８０～３８０℃であり、その際の水素分圧は、１．０～１０．０絶対ＭＰａであり、その際の時空間速度（ＨＳＶ）は、０．１～１０．０h^{-1}、好ましくは０．１～５．０h^{-1}、優先的には０．２～２．０h^{-1}、好適には０．２～１h^{-1}である。段階ｂ）における水素被覆率は、有利には、フレッシュな供給原料の容積（m^3）当たり水素１００～１５００Sm^3、好ましくはフレッシュな供給原料容積（m^3）当たり水素２００～１０００Sm^3、好適には、フレッシュな供給原料容積（m^3）当たり水素２５０～８００Sm^3である。平均温度（ＷＡＢＴ）、ＨＳＶおよび水素被覆率の定義は、上述のものに対応する。

【０１１２】

水素化処理段階は、好ましくは固定床において行われる。それは、沸騰床、噴流床または移動床において行われることもできる。水素化処理段階が沸騰床、噴流床または移動床において行われる場合、固定床における水素化処理の追加の段階が、同じ範囲の操作条件下で、沸騰床、噴流床または移動床における水素化処理の後に、ガス流の中間分離を行ってまたは行わずに、行われることができる。

【０１１３】

好ましくは、本処理方法が含む水素化処理段階ｂ）は、水素化処理反応セクションにおいて行われ、ｎ個の触媒床を有する少なくとも１基の固定床反応器を使用し、ｎは、１以上の整数であり、それぞれ、少なくとも１種の水素化処理触媒を含んでいる。

【０１１４】

前記水素化処理反応セクションは、供給原料または段階ａ）から生じた前記水素化済み流出物と、水素を含んでいるガス流とを、有利には、操作中の第１の反応器の第１の触媒床のところに、少なくとも給送される。供給原料または段階ａ）から生じた水素化済み流出物の少なくとも一部および／または異なる触媒床の間の水素の少なくとも一部の注入も可能である。場合によっては、前記段階ｂ）の反応セクションは、段階ｃ）から生じた液状流出物の少なくとも一部および／または段階ｆ）からの流出物の１つの少なくとも一部をさらに給送されることもできる。

【０１１５】

有利には、前記段階ｂ）は、ｎ個の触媒床を有している少なくとも１個、好ましくは１

～５個の固定床反応器を含んでいる水素化処理反応セクションにおいて行われ、ｎは、１以上、好ましくは１～１０、好適には２～５の整数であり、前記１個または複数個の床は、それぞれ、少なくとも１種、かつ好ましくは１０種以下の水素化処理触媒を含んでいる。反応器がいくつかの触媒床、すなわち少なくとも２個、好ましくは２～１０個、好適には２～５個の触媒床を含む場合、前記触媒床は、好ましくは前記反応器内に直列に配置される。

【０１１６】

段階ｂ）が、いくつかの反応器、好ましくは２基の反応器を含んでいる水素化処理反応セクションにおいて行われる場合、これらの反応器は、直列および／または並列および／または配列可変（またはＰＲＳ）モードおよび／またはスイングモードで操作することができる。種々の任意選択の操作モード、ＰＲＳ（またはリード・ラグ）モードおよびスイングモードは、当業者に周知であり、有利には上記で定義されている。

【０１１７】

本発明の別の実施形態において、前記水素化処理反応セクションは、ｎ個の触媒床を収容している単一の固定床反応器を含み、ｎは、１以上、好ましくは１～１０、好ましくは２～５の整数である。

【０１１８】

特に好適な実施形態において、段階ａ）の水素化反応セクションは、配列可変モードで操作する２基の反応器を含み、段階ｂ）の水素化処理反応セクションがこれに続けられ、これは、単一の固定床反応器を含む。

【０１１９】

有利には、前記段階ｂ）において用いられる前記水素化処理触媒は、石油留分の処理に特に用いられる既知の水素化脱金属、水素化処理またはケイ素スカビンズ触媒、およびそれらの組み合わせから選ばれることができる。既知の水素化脱金属触媒は、例えば、特許EP 0 113 297、EP 0 113 284、US 5 221 656、US 5 827 421、US 7 119 045、US 5 622 616およびUS 5 089 463に記載されているものである。既知の水素化処理触媒は、例えば、特許EP 0 113 297、EP 0 113 284、US 6 589 908、US 4 818 743またはUS 6 332 976に記載されているものである。既知のケイ素スカベンジング触媒は、例えば、特許出願CN 102051202およびUS 2007/080099に記載されているものである。

【０１２０】

特に、前記水素化処理触媒は、担体、好ましくは無機担体と、水素化脱水素機能基を有している少なくとも１種の金属元素とを含む。水素化脱水素機能基を有している前記金属元素は、有利には、第ＶＩＩＩ族からの少なくとも１種の元素、および／または第ＶＩＢ族からの少なくとも１種の元素を含み、第ＶＩＩＩ族からの少なくとも１種の元素は。好ましくはニッケルおよびコバルトからなる群から選ばれ、第ＶＩＢ族からの少なくとも１種の元素は、好ましくはモリブデンおよびタングステンからなる群から選ばれる。酸化物として表される、第ＶＩＢ族および第ＶＩＩＩ族の金属元素の総含有率は、触媒の総重量に対して、好ましくは０．１重量％～４０重量％、優先的には５重量％～３５重量％である。金属がコバルトまたはニッケルである場合、金属含有率は、それぞれに、ＣｏＯおよびＮｉＯとして表される。金属がモリブデンまたはタングステンである場合、金属含有率は、それぞれに、MoO_3およびWO_3として表される。第ＶＩＢ族からの１種または複数種の金属の第ＶＩＩＩ族からの１種または複数種の金属に対する重量比は、金属酸化物として表されて、好ましくは１．０～２０、好適には２．０～１０である。例えば、本方法の段階ｂ）の水素化処理反応セクションが含む水素化処理触媒は、水素化処理触媒の総重量に対して０．５重量％～１０重量％のニッケル、好ましくは１重量％～８重量％のニッケル（酸化ニッケルＮｉＯとして表される）、および水素化処理触媒の総重量に対して１．０重量％～３０重量％のモリブデン、好ましくは３．０重量％～２９重量％のモリブデン（酸化モリブデンMoO_3として表される）を、無機担体、好ましくはアルミナ担体上に含んでいる。

【０１２１】
前記水素化処理触媒の担体は、有利には、アルミナ、シリカ、シリカ－アルミナ、マグネシア、粘土およびそれらの混合物から選ばれる。前記担体は、ドーパント化合物、特に酸化ホウ素、特に三酸化ホウ素、ジルコニア、セリア、酸化チタン、五酸化リンおよびこれらの酸化物の混合物から選ばれる酸化物をさらに含むことができる。好ましくは、前記水素化処理触媒は、アルミナ担体、好ましくはリンおよび任意選択にホウ素をドープされたアルミナ担体を含む。五酸化リンP_2O_5が存在する場合、その濃度は、アルミナの重量に対して１０重量％未満、かつ有利にはアルミナの総重量に対して最低０．００１重量％である。三酸化ホウ素B_2O_3が存在する場合、その濃度は、アルミナの重量に対して１０重量％未満、かつ有利にはアルミナの総重量に対して最低０．００１重量％である。用いられるアルミナは、例えば、γ（ガンマ）またはη（エータ）のアルミナであり得る。

【０１２２】
前記水素化処理触媒は、例えば、押出成形物の形態にある。

【０１２３】
有利には、本方法の段階ｂ）において用いられる前記水素化処理触媒の比表面積は、２５０m^2／ｇ以上、好ましくは３００m^2／ｇ以上である。前記水素化処理触媒の比表面積は、有利には８００m^2／ｇ以下、好ましくは６００m^2／ｇ以下、特に４００m^2／ｇ以下である。水素化処理触媒の比表面積は、ＢＥＴ法によって測定される、すなわち、比表面積は、定期刊行物The Journal of the American Chemical Society, 60, 309 (1938)に記載されているBrunauer-Emmett-Teller法から確立された規格ASTM D 3663-78に従って窒素吸着によって決定される。そのような比表面積により、汚染物質、特に金属、例えば、ケイ素の除去をさらに改善することが可能になる。

【０１２４】
本発明の別の態様によると、上記の水素化処理触媒は、酸素および／または窒素および／または硫黄を含有している１種または複数種の有機化合物をさらに含む。そのような触媒は、しばしば、用語「添加型触媒（additivated catalyst）」で示される。一般に、有機化合物は、カルボン酸、アルコール、チオール、チオエーテル、スルホン、スルホキシド、エーテル、アルデヒド、ケトン、エステル、カルボナート、アミン、ニトリル、イミド、オキシム、尿素およびアミドの官能基から選ばれる１または複数の化学官能基を含んでいる化合物、またはフラン環を含む化合物もしくは糖から選ばれる。

【０１２５】
好適には、段階ｂ）は、１種または複数種の水素化触媒の上流で、段階ａ）について上述したように、少なくとも１つのガード床または「段階的」タイプの一連のガード床を使用することができる。

【０１２６】
有利には、水素化処理段階ｂ）により、水素化段階ａ）の後に残っているオレフィンの最低８０％、好ましくは全ての水素化が可能になるが、供給原料中に存在する他の不純物、例えば芳香族化合物、金属化合物、硫黄化合物、窒素化合物、ハロゲン化合物（特に塩素化合物）および酸素化合物の少なくとも部分的な転化も可能になる。好ましくは、段階ｂ）の出口における窒素含有率は、１００重量ｐｐｍ未満である。好ましくは、段階ｂ）の出口における硫黄含有率は、１００重量ｐｐｍ未満である。段階ｂ）により、汚染物質の含有率、例えば、金属の含有率、特にケイ素含有率をさらに低下させることが可能になることもできる。好ましくは、段階ｂ）の出口における金属の含有率は、１０重量ｐｐｍ未満、好適には２重量ｐｐｍ未満であり、ケイ素含有率は、５重量ｐｐｍ未満である。

【０１２７】
処理されるべき初期供給原料中の硫黄化合物の含有率に応じて、任意選択の前処理段階ａ０）、任意選択の水素化段階ａ）および／または水素化処理段階ｂ）の上流および／または任意選択の水素化分解段階ｇ）の１つの上流（それらが存在する場合）、好ましくは水素化段階ａ）および／または水素化処理段階ｂ）の上流に硫化剤を含有している流れが

注入されて、触媒の活性実体（硫化物の形態にある）を形成するのに十分な量の硫黄を確保することができる。

【０１２８】

この活性化または硫化段階は、当業者に周知の方法によって、有利には水素および硫化水素の存在中のスルホ還元雰囲気下に行われる。硫化剤は、好ましくは、H_2Sガス、硫黄元素、CS_2、チオール、スルフィドおよび／またはポリスルフィド、触媒を硫化する観点から炭化水素供給原料の活性化のために用いられる硫黄化合物または任意の他の硫黄含有化合物を含有している沸点が４００℃未満である炭化水素留分である。前記硫黄含有化合物は、有利には、アルキルジスルフィド、例えばジメチルジスルフィド（ＤＭＤＳ）等、アルキルスルフィド、例えばジメチルスルフィド等、チオール、例えばｎ－ブチルチオール（または１－ブタンチオール）等、およびｔｅｒｔ－ノニルポリスルフィドタイプのポリスルフィド化合物から選ばれる。触媒は、脱硫されるべき供給原料中に含有される硫黄によって硫化されることもできる。好ましくは、触媒は、硫化剤および炭化水素供給原料の存在中、現場内（in situ）で硫化される。大いに好ましくは、触媒は、ジメチルジスルフィドを添加された供給原料の存在中で現場内硫化される。

【０１２９】

硫化剤の注入は、触媒サイクルの開始時に特に必要であり、その時点で、H_2Sが形成され、段階ｄ）で分離され、段階ａ）および／または段階ｂ）および／または段階ｇ）の上流、または前処理ａ０）の選択的水素化段階の上流にリサイクルされる。自然な損失を補償するために、触媒サイクル全体にわたる追加の注入が必要な場合がある。しかしながら、本発明によってNH_3を含まずにH_2Sを含有している気相をリサイクルすることができるという事実により、硫化剤の消費量を大幅に低減させることが可能になる。

【０１３０】

（分離段階ｃ））

本発明によると、本処理方法は、分離段階ｃ）を含み、有利には、少なくとも１個のスクラブ洗浄／分離セクションにおいて行われ、少なくとも段階ｂ）から生じた水素化処理済み流出物と、任意選択の段階ｇ）およびｇ’）から生じた水素化分解済み流出物と、水溶液とを給送され、少なくともガス状流出物と、第１の水性流出物と、炭化水素流出物とを少なくとも得る。

【０１３１】

段階ｃ）の終結の際に得られるガス状流出物は、有利には、水素を含み、好ましくは、最低８０容積％、好ましくは最低８５容積％の水素を含む。有利には、前記ガス状流出物は、少なくとも部分的に、水素化段階ａ）および／または水素化処理段階ｂ）および／または水素化分解段階ｇ）にリサイクルされることができ、リサイクルシステムは、精製セクションを備えることが可能である。

【０１３２】

ガス状流出物は、少なくとも１つの水素リッチガスおよび／または軽質炭化水素、特にエタン、プロパンおよびブタンを回収するという目的のための追加の１つまたは複数の分離の対象を形成することもでき、これは、有利には、水蒸気分解段階ｈ）の１基または複数基の炉に別々にまたは混合物として送られて、オレフィンの全体的な収率を高めることができる。

【０１３３】

分離段階ｃ）から生じた炭化水素流出物は、部分的または完全に、直接的に水蒸気分解ユニットの入口にかまたは任意選択の分画段階ｆ）にかのいずれかに送られる。好ましくは、液状炭化水素流出物は、部分的にまたは完全に、分画段階ｆ）に送られる。

【０１３４】

段階ｃ）の終結の際に得られる第１の水性流出物は、有利には、アンモニウム塩および／または塩酸、ならびにまた溶解したH_2SおよびNH_3を含む。

【０１３５】

この分離段階ｃ）により、塩化アンモニウム塩を除去することが特に可能になり、それ

故に、特に移送ラインおよび／または本発明の方法のセクションおよび／または水蒸気分解器への移送ラインにおける、塩化アンモニウム塩の沈殿によって詰まるリスクを制限する。塩化アンモニウム塩は、塩化物イオンと、アンモニウムイオンとの間の反応によって形成される。塩化物イオンは、特に段階ａ）およびｂ）の間に塩素化合物の水素化によってＨＣｌ形態で放出され、続いて水に溶解する。アンモニウムイオンは、特に段階ｂ）の間に窒素化合物の水素化によってNH_3の形態で生じ、および／またはアミンの注入によってもたらされ、続いて水に溶解する。それにより、水素イオンと塩化物イオンとの反応によって形成された塩酸を除去することも可能になる。この段階ｃ）により、硫黄化合物の水素化脱硫から生じたH_2SとNH_3との間の反応によって形成される硫化アンモニウム塩（$(NH_4)_2S$）を除去することも可能になる。

【０１３６】

処理されるべき初期供給原料中の塩素化合物の含有率に応じて、窒素化合物、例えば、アミン、例えばモノエタノールアミン、ジエタノールアミンおよび／またはモノジエタノールアミンを含有している流れは、前処理の選択的水素化段階ａ０）の上流および／または水素化段階ａ）の上流および／または水素化段階ａ）と水素化処理段階ｂ）との間および／または水素化分解段階ｇ）と分離段階ｃ）との間、好ましくは水素化段階ａ）の上流に注入されて、水素化処理段階中に形成される塩化物イオンと結合させるのに十分な量のアンモニウムイオンを確保することができ、それ故に、塩酸の形成を制限し、それ故に、分離セクションの下流の腐食を制限することが可能になる。

【０１３７】

代わりの形態によると、段階ｅ）から生じたNH_3を含有している前記気相も、窒素化合物として用いられることができる。

【０１３８】

有利には、分離段階ｃ）は、スクラブ洗浄／分離セクションの上流での、段階ｂ）から生じた水素化処理済み流出物、または任意選択の段階ｇ）から生じた水素化分解済み流出物への水溶液の注入、好ましくは水の注入を含み、塩化アンモニウム塩および／または塩酸を少なくとも部分的に溶解させ、それ故に、塩素化された不純物の除去を改善し、塩化アンモニウム塩の蓄積によって詰まるリスクを低減させる。

【０１３９】

分離段階ｃ）が有利に行われる際の温度は、２０～４５０℃、優先的には１００～４４０℃、好ましくは２００～４２０℃である。塩化アンモニウム塩の沈殿によりラインが詰まるリスクにあって、この温度範囲で操作する（それ故に、水素化処理された流出物を過度に冷却しない）ことは重要である。有利には、分離段階ｃ）が行われる際の圧力は、段階ａ）および／またはｂ）において使用される圧力に近く、好ましくは１．０～１０．０ＭＰａであり、水素のリサイクルを容易にする。

【０１４０】

分離段階は、有利には、当業者に知られている任意の方法、例えば、１個または複数個のセパレータ（ドラム）および／または１個または複数個のストリッピング塔の組み合わせ等によって行われることができ、このまたはこれらのセパレータ（ドラム）および／または塔は、場合によっては、ストリッピングガス、例えば水素リッチガス流を給送されることが可能である。段階ｃ）のスクラブ洗浄／分離セクションは、少なくとも部分的に、共通のまたは別個のスクラブ洗浄および分離の機器から作製されることができる。

【０１４１】

本発明の任意選択の実施形態において、分離段階ｃ）は、段階ｂ）から生じた水素化処理済み流出物への水溶液の注入を含み、スクラブ洗浄／分離セクションがこれに続けられ、スクラブ洗浄／分離セクションは、有利には、分離のフェーズを含み、この分離のフェーズにより、アンモニウム塩を装入された少なくとも１つの第１の水性流出物と、スクラブ洗浄された液状炭化水素流出物と、部分的にスクラブ洗浄されたガス状流出物とを得ることが可能になる。アンモニウム塩を充填された前記第１の水性流出物およびスクラブ洗浄された液状炭化水素流出物は、その後、ノックアウトドラムにおいて分離されて、前記

炭化水素流出物と、前記第１の水性流出物とを得ることができる。前記部分的にスクラブ洗浄されたガス状流出物は、並行して、スクラブ洗浄カラムに導入されることができ、そこで、それは、好ましくは水素化処理された流出物に注入された水溶液と同じ性質の水性流に対して向流式に流通し、これにより、部分的にスクラブ洗浄されたガス状流出物中に含有される塩酸を少なくとも部分的に、好ましくは完全に除去し、それ故に、前記ガス状流出物、好ましくは本質的に水素を含んでいるものと、酸性水性流とを得ることが可能になる。ノックアウトドラムから生じた前記第１の水性流出物は、場合によっては、前記酸性水性流と混合されることができ、場合によっては、前記酸性水性流との混合物として、分離段階ｃ）にスクラブ洗浄／分離セクションの上流の前記水溶液および／またはスクラブ洗浄カラム内の前記水性流を給送するための水リサイクル回路内で用いられることができる。前記水リサイクル回路は、溶解した塩を排出することを可能にする水および／または塩基性溶液および／またはブリードの供給を含むことができる。

【０１４２】

本発明の別の任意選択の実施形態において、分離段階ｃ）は、有利には、「高圧」スクラブ洗浄／分離セクションを含むことができ、この「高圧」スクラブ洗浄／分離セクションの操作の際の圧力は、水素化段階ａ）および／または水素化処理段階ｂ）および／または任意選択の水素化分解段階ｇ）の圧力に近く、好ましくは１．０～１０．０ＭＰａであり、水素のリサイクルを容易にする。段階ｃ）のこの任意選択の「高圧」セクションは、「低圧」セクションによって補足されることができ、高圧で溶解したガスの部分を欠き、水蒸気分解方法で直接的に処理されることが意図され、または任意選択に分画段階ｆ）に送られることが意図される炭化水素流出物を得る。

【０１４３】

（変形の２段階の分離段階ｃ））

本発明の任意選択の実施形態において、分離段階ｃ）は、以下の副段階を含む：

ｃ１）　分離段階；段階ｂ）から生じた水素化処理済み流出物を給送される；前記段階が行われる際の温度は、２００～４５０℃であり、その際の圧力は、段階ｂ）の圧力と実質的に同一である；ガス状流出物と、液状流出物とを少なくとも得る；液状流出物の一部は、段階ａ）および／または段階ｂ）の上流にリサイクルされ得る、

ｃ２）　分離段階；段階ｃ１）から生じたガス状流出物と、段階ｃ１）から生じた液状流出物の別の部分と、水溶液とを給送される；前記段階が行われる際の温度は、２０℃と２００℃未満との間であり、その際の圧力は、段階ｂ）の圧力と実質的に同一またはそれ未満である；ガス状流出物と、第１の水性流出物と、炭化水素流出物とを少なくとも得る。

【０１４４】

（段階ｃ１））

本発明によると、本処理方法は、分離段階ｃ１）を含むことができ、段階ｂ）から生じた水素化処理済み流出物を給送され、前記段階が行われる際の温度は、２００～４５０℃であり、その際の圧力は、段階ｂ）の圧力と実質的に同一であり、ガス状流出物と、液状流出物とを少なくとも得、液状流出物の一部は、段階ａ）および／または段階ｂ）の上流にリサイクルされ得る。

【０１４５】

分離段階ｃ１）は、高圧または中圧の高温分離段階と呼ばれる分離段階であり、ＨＨＰＳ（Hot High Pressure Separator：高温高圧分離器）という名称でも当業者に知られている。それ故に、この段階ｃ１）は、好ましくは「高温高圧」セパレータを使用し、圧力は、段階ｂ）の操作圧力に実質的に等しい。用語「段階ｂ）の圧力に実質的に等しい圧力」は、段階ｂ）の圧力に対して０～１ＭＰａ、好ましくは０．００５～０．３ＭＰａ、特に好ましくは０．０１～０．２ＭＰａの圧力差を有する段階ｂ）の圧力を意味すると理解される。好ましくは、段階ｃ１）の圧力は、圧力降下によって減少する段階ｂ）の圧力である。

【０１４６】

分離が行われる時の温度は、２００～４５０℃、好ましくは２２０～３３０℃、特に好

ましくは２４０～３００℃である。好適な代わりの形態によると、最も多くの熱を回収する観点から、分離は、可能な限り最高であるが段階ｂ）の出口温度以下である温度で行われ、これにより、段階ｂ）からの流出物の再加熱（それ故に、加熱の必要性）を回避または制限することが可能になる。別の代わりの形態によると、段階ｂ）からの流出物は、分離の前に再加熱または冷却されることができる。

【０１４７】

この分離段階ｃ１）は、有利には、当業者に知られている任意の方法、例えば、１個または複数個のセパレータ（ドラム）および／または１個または複数個のストリッピング塔の組み合わせ等によって行われることができ、このまたはこれらのセパレータ（ドラム）および／またはカラムは、場合によっては、ストリッピングガス、例えば水素リッチガス流を給送されることが可能である。好ましくは、段階ｃ）は、単一のセパレータ（ドラム）により行われる。

【０１４８】

液状流出物の一部は、段階ａ）および／または段階ｂ）の上流および／または前処理の選択的水素化段階ａ０）の上流にリサイクルされることができる。得られた生成物の一部の反応段階の少なくとも１つまたはその上流へのリサイクルにより、有利には、一方で不純物を希釈し、他方で関与する反応が高度に発熱性であり得る１回または複数回の反応段階における温度をコントロールすることが可能になる。

【０１４９】

有利には、段階ｃ）から生じたリサイクル済み液状流出物の量、すなわち得られた生成物のリサイクルされた画分は、段階ｃ）からのリサイクル流の、プラスチック熱分解油を含んでいる供給原料、すなわち方法全体に給送する処理されるべき供給原料に対する重量比が、１０以下、好ましくは７以下、かつ優先的には０．００１以上、好ましくは０．０１以上、好適には０．１以上になるように調節される。好ましくは、段階ｃ）から生じたリサイクル済み液状流出物の量は、リサイクル流のプラスチック熱分解油を含んでいる供給原料に対する重量比が０．０１～１０、好ましくは０．１～７、特に好ましくは０．２～５になるように調節される。このリサイクル比により、段階ａ）における温度上昇をコントロールすることが特に可能になる。これは、リサイクル比が高い場合に、供給原料の希釈率が高く、そのため、段階ａ）の反応セクションの開始時の温度上昇は、ジオレフィンの水素化反応による希釈効果に特に起因して、このように希釈率によってコントロール可能であるためである。

【０１５０】

高圧高温分離により、一方で、液状流出物の一部のホットリサイクルによるエネルギーの回収を最大にすることが可能になる。これは、段階ａ）および／または段階ｂ）において必要な入口温度を達成するためのエネルギーは、段階ｃ）から生じた液状流出物の一部の熱によって少なくとも部分的にもたらされることができ、２００℃超の温度を超える供給原料の直接的な加熱による任意選択の予熱を低減させること、実際には排除することさえ可能にして、ガム状物の形成を防止するからである。さらに、液状流出物の少なくとも一部を高圧でリサイクルするという事実により、段階ａ）および／または段階ｂ）における加圧のためのエネルギーを経済的に使用することが可能になる。

【０１５１】

高圧高温分離により、他方で、段階ａ）および／または段階ｂ）においてリサイクルされる液状流出物中に含有される軽質画分（沸点が１７５℃以下である化合物またはナフサを含んでいる炭化水素留分）の量を最小限に抑えることが可能になる。この温度で、流出物（ナフサ）の軽質画分の事実上全てがガス状流出物として分離／スクラブ洗浄段階ｃ２）に出るのに対して、液相として、主に供給原料の重質画分（沸点が１７５℃超である化合物または中間蒸留物を含んでいる炭化水素留分）が存在する。このように、段階ａ）および／または段階ｂ）においてpH_2pが有利であるのは、高圧高温分離中に少なくとも部分的に除去されなかったならば、軽質画分（ナフサ）が部分的に蒸発してpH_2pを低下させる可能性があるためである。ナフサを含んでいる軽質画分の除去は、この使用が圧

力低下に関連するエネルギー損失の結果として好適でない場合であっても、段階ｃ１）において用いられる少なくとも１個のセパレータの上流でのわずかな圧力低下によって任意選択に増加させることができる。ナフサを含んでいる軽質画分の除去を増加させるための別の選択肢は、ストリッピングを、例えば段階ｃ１）において水素リッチガスを注入することによって行うことからなり得る。

【０１５２】

好適な代わりの形態によると、段階ｃ）から生じた水素化処理済み液状流出物の少なくとも一部は、有利には、必要に応じて冷却されるか、予熱されるか、または分離段階ｃ）の出口におけるのと同じ温度に維持されるかのいずれかがなされることができ、その後に、有利には、供給原料および水素の温度および流量に応じて、水素化段階ａ）および／または水素化処理段階ｂ）の上流にリサイクルされ、段階ｃ）から生じた前記液状流出物の少なくとも一部と水素リッチガスとの混合物として前記供給原料を含んでいる流入する流れの温度は、１４０～４３０℃、好ましくは２２０～３５０℃、特に好ましくは２６０～３３０℃である。

【０１５３】

分離段階ｃ）から生じた液状流出物の少なくとも一部が、段階ａ）および／または段階ｂ）の上流にリサイクルされる前に予熱されるケースにおいて、前記流出物は、場合によっては、段階ａ）および／または段階ｂ）の上流にリサイクルされる前に、少なくとも１基の交換器および／または少なくとも１基のオーブンを通過し、前記リサイクルされた液状流出物の温度を調節する。

【０１５４】

分離段階ｃ）から生じた液状流出物の少なくとも一部が、段階ａ）および／または段階ｂ）の上流にリサイクルされる前に冷却されるケースにおいて、前記流出物は、場合によっては、段階ａ）および／または段階ｂ）の上流にリサイクルされる前に、少なくとも１基の交換器および／または少なくとも１基の冷却塔を通過し、前記リサイクルされた液状流出物の温度を調節する。

【０１５５】

必要に応じて冷却もしくは予熱されるか、または分離段階ｃ）の出口におけるのと同一の温度に維持されるかのいずれかがなされることができ、水素化段階ａ）の上流および／または水素化処理段階ｂ）の上流での、段階ｃ）から生じた液状流出物の少なくとも一部のリサイクルの使用により、必要に応じて、段階ａ）および／または段階ｂ）に入る流れの温度を必要に応じて調節することがこのように可能になる。

【０１５６】

代わりの形態によると、供給原料は、段階ｃ）から生じた流出物の少なくとも一部と混合される前に、２００℃まで、好ましくは１８０℃まで、特に好ましくは１５０℃までの範囲にわたる温度への直接的な加熱によって予熱されることができる。この温度より上で、直接的な加熱中の壁との接触は、ガム状物および／またはコークの形成を引き起こす可能性があり、これは、供給原料を加熱するためのシステムおよび触媒の１個または複数個の床の汚れおよび圧力降下の増加を引き起こす可能性がある。１５０℃超、好ましくは１８０℃超、特に好ましくは２００℃超の温度への供給原料の加熱は、好ましくは段階ｃ）から生じた流出物の少なくとも一部による間接的な加熱によって行われる。それ故に、供給原料の１５０℃超、好ましくは１８０℃超、特に好ましくは２００℃超の温度上昇は、加熱された壁との接触ではなく、より高温の液体との混合によってもたらされる。別の代わりの形態によると、１５０℃超、好ましくは１８０℃超、特に好ましくは２００℃超の温度への供給原料の加熱は、供給原料の温度と比較して非常に低い壁温度を有するように釣り合いが取られたオーブンまたは交換器、例えば電気オーブンによって行われる。

【０１５７】

別の代わりの形態によると、供給原料は、段階ｃ）から生じた流出物の少なくとも一部による間接的な加熱によって全体的に加熱される。このケースにおいて、供給原料は、段階ｃ）から生じた流出物の少なくとも一部と混合される前に予熱されない。

【０１５８】
別の代わりの形態によると、供給原料は、段階ｃ）から生じた流出物の少なくとも一部による間接的な加熱によって加熱されない。このケースにおいて、供給原料と段階ｃ）から生じたリサイクル済み流出物の一部とが混合され、段階ｃ）から生じたリサイクル済み流出物の一部は、供給原料と実質的に同じ温度または供給原料よりも低い温度を有する。
【０１５９】
別の加熱流は、有利には、水素供給を起源とする水素リッチガス状流出物および／または分離段階ｃ）から生じたガス状流出物からなる。水素供給を起源とするこの水素リッチガス状流出物および／または分離段階ｃ）から生じたガス状流出物の少なくとも一部は、有利には、段階ｃ）から生じた液状流出物の少なくとも一部との混合物としてまたは別々に、段階ａ）および／または段階ｂ）の上流に注入される。水素リッチガス流は、それ故に、有利には、液状流出物の少なくとも一部との混合物として予熱されるか、または混合前に別々に予熱されるかのいずれかがなされ、好ましくは、少なくとも１基の交換器および／もしくは少なくとも１基のオーブン、または当業者に知られている任意の他の加熱手段を任意選択的に通過することによって予熱され得る。
【０１６０】
（段階ｃ２））
本発明によると、本処理方法は、分離段階ｃ２）を含み、有利には、少なくとも１個のスクラブ洗浄／分離セクションにおいて行われ、第１のガス状流出物と、段階ｃ１）から生じた液状流出物の別の部分と、水溶液とが給送され、前記段階が行われる際の温度は、２０℃と２００℃未満との間であり、その際の圧力は、段階ｂ）の圧力と実質的に同一またはそれ未満であり、ガス状流出物と、第１の水性流出物と、炭化水素流出物とを少なくとも得る。
【０１６１】
分離段階ｃ２）は、高圧または中圧の低温ノックアウトドラムであると言われ、ＣＨＰＳ（Cold High Pressure Separator：低温高圧セパレータ）という名称の下でも当業者に知られている少なくとも１つのノックアウトドラムにおいて行われる。それ故に、この段階ｃ２）は、好ましくは「冷温高圧」セパレータを使用し、圧力は、段階ｂ）の操作圧力に実質的に等しい。用語「段階ｂ）の圧力に実質的に等しい圧力」は、段階ｂ）の圧力に対して０～１ＭＰａ、好ましくは０．００５～０．３ＭＰａ、特に好ましくは０．０１～０．２ＭＰａの圧力差を有する段階ｂ）の圧力を意味すると理解される。好ましくは、段階ｃ２）の圧力は、圧力降下によって低下した段階ｂ）の圧力である。分離段階ｃ２）の少なくとも一部を段階ｂ）の操作圧力と実質的に同一の圧力で操作するという事実により、水素のリサイクルは、さらに容易になる。
【０１６２】
分離段階ｃ２）は、段階ｂ）の圧力よりも低い圧力で行われることもできる。
【０１６３】
分離段階ｃ２）は、段階ｂ）の操作圧力に実質的に等しい圧力での分離の（第１の）段階を含むこともでき、少なくとも１回の他の分離段階がこれに続けられ、段階ｃ２）の各先行する分離段階と同一またはそれより低い温度およびそれより低い圧力で行われる。
【０１６４】
段階ｃ２）の分離が行われる時の温度は、２０℃と２００℃未満との間、好ましくは２５～１２０℃、特に好ましくは３０～７０℃である。
【０１６５】
塩化アンモニウム塩の沈殿によりラインが詰まるというリスクにあって、この温度範囲で操作する（それ故に、水素化処理済み流出物を過度に冷却しない）ことは、重要である。
【０１６６】
段階ｃ２）のスクラブ洗浄／分離セクションは、共通のまたは別個のスクラブ洗浄および分離の機器から少なくとも部分的に作られることができ、これらの機器は周知である（

種々の圧力および温度で操作されることができるノックアウトドラム、ポンプ、熱交換器、スクラブ洗浄カラム等）。分離段階ｃ２）は、特に、上記段階ｃ）と同じように行われることができる。

【０１６７】

１回（または２回）の水素化分解段階が存在する場合（後述）、この段階ｃ２）は、さらに、任意選択の水素化分解段階ｇ）から生じた水素化分解済み流出物の少なくとも一部を給送されることができる。

【０１６８】

段階ｃ２）から生じた炭化水素流出物の少なくとも一部は、段階ａ）および／または段階ｂ）および／または段階ｇ）の上流に液体クエンチとしてリサイクルされることができる。段階ｃ２）から生じた炭化水素流出物の注入は、段階ａ）および／または段階ｂ）および／または段階ｇ）の反応セクションの第１の触媒床で、または各セクションの異なる触媒床の間で行われることができる。段階ａ）の水素化反応セクションが配列可変モードで操作する２基の反応器を含む場合、段階ｃ２）から生じた炭化水素流出物の少なくとも一部は、２基の反応器の間にリサイクルされることができる。

【０１６９】

（段階ｄ）第１の水性流出物中に含有されるＨ$_2$Ｓの分離）

本発明によると、本処理方法は、第１の水性流出物中に含有されるＨ$_2$Ｓの分離の段階ｄ）を含み、Ｈ$_2$Ｓおよび第２の水性流出物を含有している気相を得、Ｈ$_2$Ｓを含有している前記気相は、好ましくは、少なくとも部分的に、段階ａ）および／または段階ｂ）および／または段階ｇ）の上流にリサイクルされる。

【０１７０】

第１の水性流出物中に含有されるＨ$_2$Ｓの分離の段階ｄ）は、有利には、ストリッピング塔においてガス流、好ましくは不活性ガス流を用いたストリッピングによって行われる。ストリッピング塔は、ガス流、好ましくは不活性ガス流がカラム底部のところで注入される蒸留塔である。Ｈ$_2$Ｓを含有している気相は塔頂部のところで回収され、第２の水性流出物は、塔の底部のところで回収される。不活性ガス流は、水素、窒素または水蒸気であり得る。好ましくは、段階ｄ）は、水蒸気ストリッピングによって行われる。

【０１７１】

ガス流、好ましくは不活性ガス流を用いたストリッピングにより、ストリッピング塔の底部のところで第２の水性流出物中の溶存Ｈ$_2$Ｓを非常に低い含有率で得ることが可能になる。

【０１７２】

Ｈ$_2$Ｓの分離の段階ｄ）が行われる際の圧力は、一般に、０．５～１．５ＭＰａ、好ましくは０．５～１ＭＰａ、特に好ましくは０．６～０．９ＭＰａである。

【０１７３】

ストリッピングが行われる際の温度は、（それぞれ、塔の頂部および底部において）一般に、８０～１５０℃、好ましくは１２０～１４５℃である。

【０１７４】

不活性ガス流の流量は、一般に、不活性ガス流の流量（標準ｍ^3／時間（Ｓｍ^3／ｈ）で表される）対処理されるべき第１の水性流出物の流量（標準条件（１５℃、０．１ＭＰａ）での時間あたりの容積（ｍ^3）で表される）の比が、５０～６００Ｓｍ^3／ｍ^3、好ましくは２００～４００Ｓｍ^3／ｍ^{3}になるようになされる。標準ｍ^{3}は、０℃および０．１ＭＰａでの１ｍ^{3}の容積のガスの量を意味すると理解される。

【０１７５】

これらの操作条件下に行われるストリッピングにより、ＮＨ$_3$を同伴することなく、前記第１の水性流出物からＨ$_2$Ｓを分離することが特に可能になる（ＮＨ$_3$は、主に、水相に留まる）。

【０１７６】

代わりの形態によると、段階ｄ）において、ストリッピング塔の頂部のところでの、Ｈ

$_2$Ｓおよび不活性ガス流（水蒸気）を含んでいる気相の一部が凝縮され、好ましくは、少なくとも部分的に、液体の還流としてストリッピング塔の上部に再注入される。凝縮は、一般に、例えば冷水で３０～６５℃の温度に冷却することによって行われる。

【０１７７】

液体の還流により、ストリッピング塔の頂部のところでの温度をコントロール／低下させることが可能になる。

【０１７８】

ストリッピング塔の頂部で抜き出されたＨ$_2$Ｓを含有している前記気相は、少なくとも部分的に、段階ａ）および／または段階ｂ）の上流および／または水素化分解段階ｇ）の上流および／または前処理の選択的水素化段階ａ０）の上流（それらが存在する場合）にリサイクルされ、１種または複数種の触媒のための硫化剤として作用する。それのリサイクルの前に、それは、少なくとも１回のさらなる精製段階、例えば液体との接触またはアミンとのスクラブ洗浄に供されることができる。

【０１７９】

別の代わりの形態によると、第１の水性流出物中に含有されるＨ$_2$Ｓの分離の段階ｄ）は、液／液抽出によって行われることもでき、当該液／液抽出において、不活性溶媒または反応物は、水性流出物と接触させられる。

【０１８０】

（段階ｅ）　第２の水性流出物中に含有されるＮＨ$_3$の分離）

本発明によると、本処理方法は、段階ｄ）から生じた第２の水性流出物中に含有されるＮＨ$_3$の分離の段階ｅ）を含み、ＮＨ$_3$および第３の水性流出物を含有している気相を得、ＮＨ$_3$を含有している前記気相は、好ましくは、少なくとも部分的に、段階ａ）および／または段階ｂ）および／または段階ｇ）の上流にリサイクルされる。

【０１８１】

第２の水性流出物中に含有されるＮＨ$_3$の分離の段階ｅ）は、有利には、ストリッピング塔において不活性ガス流を用いたストリッピングによって行われる。ＮＨ$_3$を含有している気相は、塔の頂部のところで回収され、第３の水性流出物は、塔の底部のところで回収される。不活性ガス流は、水素、窒素または水蒸気であり得る。好ましくは、段階ｅ）は、水蒸気ストリッピングによって行われる。

【０１８２】

不活性ガス流を用いたストリッピングにより、ストリッピング塔の底部のところで溶存ＮＨ$_3$を非常に低い含有率で得ることが可能になり、第３の水性流出物を回収することが可能になり、第３の水性流出物は、従来の廃水処理に導入されることができる。

【０１８３】

ＮＨ$_3$の分離の段階ｅ）が行われる際の圧力は、一般に、０．１ＭＰａと０．５ＭＰａ未満との間、好ましくは０．０５～０．２ＭＰａである。

【０１８４】

ストリッピングが行われる際の温度は、一般に、（それぞれ、塔の頂部および底部において）８０～１５０℃、好ましくは１２０～１４５℃である。

【０１８５】

不活性ガス流の流量は、一般に、不活性ガス流の流量（標準ｍ^3／時間（Ｓｍ^3／ｈ）で表される）の処理されるべき供給原料の流量（標準条件（１５℃、０．１ＭＰａ）での時間あたりの容積（ｍ^3）で表される）に対する比が、５０～６００Ｓｍ^3／ｍ^3、好ましくは２００～４００Ｓｍ^3／ｍ^{3}になるようになされる。標準ｍ^{3}は、０℃および０．１ＭＰａでの１ｍ^{3}の体積のガスの量を意味すると理解される。

【０１８６】

代わりの形態によると、段階ｅ）において、ＮＨ$_3$および不活性ガス流（水蒸気）を含んでいるストリッピング塔の頂部のところにある気相の一部が凝縮され、好ましくは、液体の還流としてストリッピング塔の上部に少なくとも部分的に再注入される。凝縮は、一般に、例えば冷水で３０～６５℃の温度に冷却することによって行われる。

【０１８７】
液体の還流により、ストリッピング塔の頂部ところでの温度をコントロール／低下させることが可能になる。
【０１８８】
代わりの形態によると、NH_3を含有している前記気相は、少なくとも部分的に、段階ａ）および／または段階ｂ）および／または段階ｇ）の上流に、および／または選択的水素化段階ａ０）の上流に、有利には分離／スクラブ洗浄段階ｃ）中の塩の形成に適した化学量論量でリサイクルされることができる。
【０１８９】
（分画段階ｆ）（任意選択））
本発明による方法は、段階ｃ）から生じた炭化水素流出物の全部または一部、好ましくは全部の分画の段階を含むことができ、ガス流と、少なくとも２つの液状炭化水素流とを少なくとも得、前記２つの液状炭化水素流は、少なくとも、沸点が１７５℃以下（ナフサ留分）、特に８０～１７５℃である化合物を含んでいる第１の炭化水素留分（ナフサ留分）、および沸点が１７５℃超である化合物を含んでいる第２の炭化水素留分（中間蒸留物留分）である。
【０１９０】
段階ｆ）により、液状炭化水素流出物中に溶解したガス、例えばアンモニア、硫化水素および１～４個の炭素原子を有する軽質炭化水素を除去することが特に可能になる。
【０１９１】
任意選択の分画段階ｆ）が行われる際の圧力は、有利には３．０絶対ＭＰａ以下、好ましくは０．５～２．５絶対ＭＰａである。
【０１９２】
１つの実施形態によると、段階ｆ）は、少なくとも１つのストリッピング塔を有利に含んでいるセクションにおいて行われることができ、当該ストリッピング塔は、還流ドラムを含んでいる還流回路を備えている。前記ストリッピング塔は、段階ｃ）から生じた液状炭化水素流出物と、水蒸気流とを給送される。段階ｃ）から生じた液状炭化水素流出物は、場合によっては、ストリッピング塔に入る前に加熱されることができる。そのため、最軽質の化合物は、塔の頂部のところに、および気／液分離が行われる還流ドラムを含んでいる還流回路に同伴される。軽質炭化水素を含む気相は、ガス流として還流ドラムから抜き出される。沸点が１７５℃以下である化合物を含んでいる炭化水素留分は、有利には、還流ドラムから抜き出される。沸点が１７５℃超である化合物を含んでいる炭化水素留分は、有利には、ストリッピング塔の底部のところで抜き出される。
【０１９３】
他の実施形態によると、分画段階ｆ）は、ストリッピング塔およびこれに続く蒸留塔または蒸留塔のみを使用することができる。
【０１９４】
分画段階ｆ）から生じた留分の行先または用途に従って、当業者は、ストリッピングおよび／または蒸留の操作におけるカットポイントを調節することになる。例えば、ナフサ留分の終点を１５０、１７５または２００℃に調節することが必要な場合がある。
【０１９５】
沸点が１７５℃以下である化合物を含んでいる第１の炭化水素留分および沸点が１７５℃超である化合物を含んでいる第２の炭化水素留分は、場合によっては混合されて、完全にまたは部分的に水蒸気分解ユニットに送られることができ、それの終結の際に、オレフィンは、（再）形成されてポリマーの形成に関与させることができる。好ましくは、前記留分の一部のみが水蒸気分解ユニットに送られる；残りの部分の少なくとも一部分は、場合によっては、本方法の段階の少なくとも１つにおいてリサイクルされ、および／または従来の石油供給原料から生じた燃料貯蔵ユニット、例えば、ナフサの貯蔵のためのユニット、ディーゼルの貯蔵のためのユニットまたはケロセンの貯蔵のためのユニットに送られる。

【０１９６】
好適な実施形態によると、沸点が１７５℃以下である化合物を含んでいる第１の炭化水素留分は、完全にまたは部分的に水蒸気分解ユニットに送られる一方で、沸点が１７５℃超である化合物を含んでいる第２の炭化水素留分は、水素化分解段階ｇ）に送られ、および／または燃料貯蔵ユニットに送られる。
【０１９７】
特定の実施形態において、任意選択の分画段階ｆ）により、ガス流に加えて、沸点が１７５℃以下、好ましくは８０～１７５℃である化合物を含んでいるナフサ留分と、沸点が１７５℃超かつ３８５℃未満である化合物を含んでいる中間蒸留物留分と、沸点が３８５℃以上である化合物を含んでおり、重質炭化水素留分として知られている炭化水素留分とを得ることが可能になることができる。ナフサ留分は、完全にまたは部分的に、水蒸気分解ユニットおよび／または従来の石油供給原料から生じたナフサの貯蔵のためのユニットに送られることができる；それは、リサイクルされることもできる；中間蒸留物留分は、完全にまたは部分的に、水蒸気分解ユニット、または従来の石油供給原料から生じたディーゼルの貯蔵のためのユニットに送られるか、またはリサイクルされるかのいずれかがなされることもできる；重質留分は、それが存在する場合、その一部について、少なくとも部分的に水蒸気分解ユニットに送られることができ、または水素化分解段階ｇ）に送られることができる。
【０１９８】
別の特定の実施形態において、任意選択の分画段階ｆ）により、ガス流に加えて、沸点が１７５℃以下、好ましくは８０～１７５℃である化合物を含んでいるナフサ留分と、沸点が１７５℃超かつ２８０℃以下である化合物を含んでいるケロセン留分と、沸点が２８０℃超かつ３８５℃未満である化合物を含んでいるディーゼル留分と、沸点が３８５℃以上である化合物を含んでおり、重質炭化水素留分と呼ばれる炭化水素留分とを得ることが可能になることができる。ナフサ留分、ケロセン留分および／またはディーゼル留分は、完全にまたは部分的に、水蒸気分解ユニットに、または従来の石油供給原料から生じたナフサ、ケロセンもしくはディーゼルプールにそれぞれ送られるか、またはリサイクルされるかのいずれかがなされ得る。重質留分は、それが存在する場合、その一部について、少なくとも部分的に水蒸気分解ユニットに送られるかまたは水素化分解段階ｇ）が存在する場合にはそれに送られ得る。
【０１９９】
別の特定の実施形態において、段階ｆ）から生じた沸点が１７５℃以下である化合物を含んでいるナフサ留分は、分画されて、沸点が８０～１７５℃である化合物を含んでいる重質ナフサ留分と、沸点が８０℃未満である化合物を含んでいる軽質ナフサ留分とを与え、前記重質ナフサ留分の少なくとも一部は、芳香族化合物を生じさせるという目的のためにナフサの少なくとも１回の改質の段階を含んでいるアロマティックコンプレクスに送られる。この実施形態によると、軽質ナフサ留分の少なくとも一部は、後述する水蒸気分解段階ｈ）に送られる。
【０２００】
分画段階ｆ）から生じた１つまたは複数のガス状流出物は、軽質炭化水素、特にエタン、プロパンおよびブタンを少なくとも回収するという目的のために追加の１回または複数回の精製および１回または複数回の分離の対象を形成することができ、これは、有利には、水蒸気分解段階ｈ）の１基または複数基の炉に別々にまたは混合物として送られて、オレフィンの全体的な収率を高めることができる。
【０２０１】
（水素化分解段階ｇ）（任意選択））
代わりの形態によると、本発明の方法は、水素化分解段階ｇ）を含むことができ、当該段階ｇ）は、分離段階ｃ）の後に、段階ｃ）から生じた前記炭化水素流出物の少なくとも一部により行われるか、または分画段階ｆ）の後に、沸点が１７５℃超である化合物を含んでいる第２の炭化水素留分の少なくとも一部により行われる。

【０２０２】
有利には、段階ｇ）は、当業者に周知の水素化分解反応を使用し、より詳細には、重質化合物、例えば沸点が１７５℃超である化合物を、分画段階ｆ）から生じた炭化水素流出物中に含有される沸点が１７５℃以下である化合物に転化することを可能にする。他の反応、例えばオレフィンまたは芳香族化合物の水素化、水素化脱金属、水素化脱硫、水素化脱窒等が追求されることができる。
【０２０３】
沸点が１７５℃超である化合物は、高いＢＭＣＩを有し、より軽質の化合物に対して、より多くのナフテン系、ナフテン系芳香族系および芳香族系の化合物を含有し、それ故により高いＣ／Ｈ比をもたらす。この高い比は、水蒸気分解器内のコーキングの原因となるため、それ故に、この留分に専用の水蒸気分解炉を必要とする。これらの重質化合物（中間蒸留物留分）の収率を最小にし、軽質化合物（ナフサ留分）の収率を最大にすることが望ましい場合、これらの化合物は、水素化分解によって一般に水蒸気分解ユニットに好まれる留分である軽質化合物に少なくとも部分的に転化されることができる。
【０２０４】
それ故に、本発明の方法は、水素化分解反応セクションにおいて行われる水素化分解段階ｇ）を含むことができ、ｎ個の触媒床を有している少なくとも１基の固定床反応器を使用し、ｎは、１以上の整数であり、それぞれ、少なくとも１種の水素化分解触媒を含み、前記水素化分解反応セクションは、段階ｃ）から生じた前記炭化水素流出物の少なくとも一部ならびに／または段階ｆ）から生じた沸点が１７５℃超である化合物を含んでいる第２の炭化水素留分の少なくとも一部と、水素を含んでいるガス流とを給送され、前記水素化分解反応セクションが使用される際の平均温度は、２５０～４５０℃であり、水素分圧は、１．５～２０．０絶対ＭＰａであり、時空間速度は、０．１～１０．０h^{-1}であり、第１の水素化分解済み流出物を得る。
【０２０５】
それ故に、前記水素化分解反応セクションが有利に使用される際の平均温度は、２５０～４５０℃、好ましくは３２０～４３０℃であり、その際の水素分圧は、１．５～２０．０絶対ＭＰａ、好ましくは３～１８．０絶対ＭＰａであり、その際の時空間速度（ＨＳＶ）は、０．１～１０．０h^{-1}、好ましくは０．１～５．０h^{-1}、優先的には０．２～４h^{-1}である。段階ｇ）における水素被覆率は、有利には、段階ａ）に給送するフレッシュな供給原料の容積（m^3）当たり水素８０～２０００Sm^3、好ましくは、段階ａ）に給送するフレッシュな供給原料の容積（m^3）当たり水素２００～１８００Sm^3である。平均温度（ＷＡＢＴ）、ＨＳＶおよび水素被覆率の定義は、上記のものに対応する。
【０２０６】
有利には、前記水素化分解反応セクションが行われる際の圧力は、水素化段階ａ）または水素化処理段階ｂ）の反応セクションにおいて用いられた圧力と同等である。
【０２０７】
有利には、前記段階ｇ）は、ｎ個の触媒床を有している少なくとも１基、好ましくは１～５基の固定床反応器を含んでいる水素化分解反応セクションにおいて行われ、ｎは、１以上、好ましくは１～１０、好適には２～５の整数であり、前記１個または複数個の床は、それぞれ、少なくとも１種、かつ好ましくは１０種以下の水素化分解触媒を含んでいる。反応器がいくつかの触媒床、すなわち少なくとも２個、好ましくは２～１０個、好適には２～５個の触媒床を含む場合、前記触媒床は、好ましくは、前記反応器内に直列に配置される。
【０２０８】
水素化分解済み流出物は、少なくとも部分的に、水素化段階ａ）および／または水素化処理段階ｂ）および／または分離段階ｃ）内にリサイクルされることができる。好ましくは、それは、分離段階ｃ）内にリサイクルされる。
【０２０９】
水素化分解段階は、１段階（段階ｇ））または２段階（段階ｇ）およびｇ’））で行わ

れることができる。それが２段階で行われる場合、第１の水素化分解段階ｇ）から生じた流出物の分離が行われ、沸点が１７５℃超である化合物を含んでいる炭化水素留分（中間蒸留物留分）を得ることが可能になり、この留分は、第１の水素化分解反応セクションｇ）とは異なる専用の第２の水素化分解反応セクションを含んでいる第２の水素化分解段階ｇ’）に導入される。この構成は、ナフサ留分のみを生じさせることが望まれる場合に特に適している。

【０２１０】

第２の水素化分解段階ｇ’）は、水素化分解反応セクションにおいて行われ、ｎ個の触媒床を有している少なくとも１基の固定床反応器を使用し、ｎは、１以上の整数であり、それぞれ、少なくとも１種の水素化分解触媒を含み、前記水素化分解反応セクションは、第１の水素化分解段階ｇ）から生じた第１の水素化分解済み流出物の少なくとも一部と、水素を含んでいるガス流とを給送され、前記水素化分解反応セクションが使用される際の平均温度は、２５０～４５０℃であり、水素分圧は、１．５～２０．０絶対ＭＰａであり、時空間速度は、０．１～１０．０h^{-1}であり、第２の水素化分解済み流出物を得る。第２の水素化分解段階において用いられる好適な操作条件および触媒は、第１の水素化分解段階について記載されたものである。２回の水素化分解段階において用いられる操作条件および触媒は、同一であっても異なっていてもよい。

【０２１１】

前記第２の水素化分解段階は、好ましくは、ｎ個の触媒床を有している少なくとも１基、好ましくは１～５基の固定床反応器を含んでいる水素化分解反応セクションにおいて行われ、ｎは、１以上、好ましくは１～１０、好適には２～５の整数であり、前記１個または複数個の床は、それぞれ、少なくとも１種、かつ好ましくは１０種以下の水素化分解触媒を含んでいる。

【０２１２】

１回または複数回の水素化分解段階において用いられるこれらの操作条件により、一般に、沸点が１７５℃以下、好ましくは１６０℃未満、好適には１５０℃未満である化合物の最低８０容積％を有する生成物への通過当たりの転化率：１５重量％超、よりなおさら好ましくは２０重量％～９５重量％を得ることが可能になる。本方法が２回の水素化分解段階で行われる場合、第２の段階での通過あたりの転化率は中程度に保たれ、ナフサ留分の化合物（沸点が１７５℃以下、特に８０℃と１７５℃以下との間である）についての選択性を最大にする。通過当たりの転化率は、第２の水素化分解段階のループにわたる高いリサイクル比の使用によって制限される。この比は、段階ｇ’）の給送流量の段階ａ）または段階ｂ）の供給原料の流量に対する比として定義される；優先的には、この比は、０．２～４、好適には０．５～２．５である。

【０２１３】

第２の水素化分解段階ｇ’）からの水素化分解済み流出物は、少なくとも部分的に、水素化段階ａ）および／または水素化処理段階ｂ）および／または分離段階ｃ）内にリサイクルされることができる。好ましくは、それは、分離段階ｃ）内にリサイクルされる。

【０２１４】

１回または複数回の水素化分解段階により、それ故に、沸点が１７５℃超である全ての炭化水素化合物（中間蒸留物留分）を、沸点が１７５℃以下である炭化水素化合物（ナフサ留分）に転化することは必ずしも可能になるわけではない。分画段階ｆ）の後に、沸点が１７５℃超である化合物が多かれ少なかれ相当な割合でこのように残っている場合がある。転化率を高めるために、この未転化の留分の少なくとも一部は、第２の水素化分解段階ｇ’）に導入されることができる。別の部分は、取り出されることができる。本方法の操作条件に応じて、前記取り出しは、入ってくる供給原料に対して、沸点が１７５℃超である化合物を含んでいる留分の重量で０重量％～１０重量％、好ましくは０．５重量％～５重量％であり得る。

【０２１５】

本発明によれば、１回または複数回の水素化分解段階は、少なくとも１種の水素化分解

触媒の存在中で操作する。

【０２１６】

１回または複数回の水素化分解段階において用いられる１種または複数種の水素化分解触媒は、酸機能基を水素化脱水素機能基および任意選択に少なくとも１つの結合マトリクスと組み合わせた二機能性タイプの、当業者に知られている従来の水素化分解触媒である。酸機能基は、表面酸性度を示す高比表面積（一般に１５０～８００m^2／ｇ）の担体によってもたらされ、例えば、ハロゲン化（特に塩素化またはフッ素化）アルミナ、ホウ素およびアルミニウムの酸化物の組み合わせ、無定形シリカ－アルミナおよびゼオライトがある。水素化脱水素機能基は、周期表の第ＶＩＢ族からの少なくとも１種の金属および／または第ＶＩＩＩ族からの少なくとも１種の金属によってもたらされる。

【０２１７】

好ましくは、１種または複数種の水素化分解触媒の水素化脱水素機能基は、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウムおよび白金から選ばれ、好ましくはコバルトおよびニッケルから選ばれる第ＶＩＩＩ族からの少なくとも１種の金属を含んでいる。好ましくは、前記１種または複数種の触媒は、クロム、モリブデンおよびタングステンから単独でまたは混合物として、好ましくはモリブデンおよびタングステンから選ばれる第ＶＩＢ族からの少なくとも１種の金属も含む。ＮｉＭｏ、ＮｉＭｏＷまたはＮｉＷのタイプの水素化脱水素機能基が好適である。

【０２１８】

好ましくは、１種または複数種の水素化分解触媒中の第ＶＩＩＩ族からの金属の含有率は、有利には０．５重量％～１５重量％、好ましくは１重量％～１０重量％であり、百分率は、触媒の総重量に対する酸化物の重量百分率として表される。金属がコバルトまたはニッケルである場合、金属含有率は、それぞれにＣｏＯおよびＮｉＯとして表される。

【０２１９】

好ましくは、１種または複数種の水素化分解触媒中の第ＶＩＢ族からの金属の含有率は、有利には５重量％～３５重量％、好ましくは１０重量％～３０重量％であり、百分率は、触媒の総重量に対する酸化物の重量百分率として表される。金属がモリブデンまたはタングステンである場合、金属含有率は、それぞれにMoO_3およびWO_3として表される。

【０２２０】

１種または複数種の水素化分解触媒は、場合によっては、少なくとも１種のプロモータ元素を触媒上に堆積されて含むこともでき、当該プロモータ元素は、リン、ホウ素およびケイ素によって形成される群から選ばれ、場合によっては、第ＶＩＩＡ族からの少なくとも１種の元素（塩素およびフッ素が好適である）を含むこともでき、場合によっては、第ＶＩＩＢ族からの少なくとも１種の元素（マンガンが好適である）を含むこともでき、場合によっては、第ＶＢ族からの少なくとも１種の元素（ニオブが好適である）を含むこともできる。

【０２２１】

好ましくは、１種または複数種の水素化分解触媒は、アルミナ、シリカ、シリカ－アルミナ、アルミン酸塩、アルミナ－ホウ素酸化物、マグネシア、シリカ－マグネシア、ジルコニア、チタン酸化物または粘土から選ばれる酸化物タイプの少なくとも１種の無定形または低結晶性の多孔質無機マトリックスを単独でまたは混合物として含み、好ましくはアルミナまたはシリカ－アルミナを単独でまたは混合物として含む。

【０２２２】

好ましくは、シリカ－アルミナは、５０重量％を超えるアルミナ、好ましくは６０重量％を超えるアルミナを含有する。

【０２２３】

好ましくは、１種または複数種の水素化分解触媒は、場合によっては、Ｙゼオライト、好ましくはＵＳＹゼオライトから単独でまたはベータ、ＺＳＭ－１２、ＩＺＭ－２、ＺＳＭ－２２、ＺＳＭ－２３、ＳＡＰＯ－１１、ＺＳＭ－４８もしくはＺＢＭ－３０ゼオライ

トからの単独でのまたは混合物としての他のゼオライトとの組み合わせで選ばれるゼオライトも含む。好ましくは、ゼオライトは、ＵＳＹゼオライト単独である。

【０２２４】

前記触媒がゼオライトを含むケースにおいて、１種または複数種の水素化分解触媒中のゼオライトの含有率は、有利には０．１重量％～８０重量％、好ましくは３重量％～７０重量％であり、百分率は、触媒の総重量に対するゼオライトの百分率として表される。

【０２２５】

好適な触媒は、第ＶＩＢ族からの少なくとも１種の金属と、任意選択に第ＶＩＩＩ族からの少なくとも１種の非貴金属と、少なくとも１種のプロモータ元素、好ましくはリンと、少なくとも１種のＹゼオライトと、少なくとも１種のアルミナバインダとを含み、好ましくはこれらからなる。

【０２２６】

さらにより好適な触媒は、ニッケル、モリブデン、リン、ＵＳＹゼオライト、および任意選択にベータゼオライト、およびアルミナを含み、好ましくはこれらからなる。

【０２２７】

別の好適な触媒は、ニッケル、タングステン、アルミナおよびシリカ－アルミナを含み、好ましくはこれらからなる。

【０２２８】

別の好適な触媒は、ニッケル、タングステン、ＵＳＹゼオライト、アルミナおよびシリカ－アルミナを含み、好ましくはこれらからなる。

【０２２９】

前記水素化分解触媒は、例えば、押出成形物の形態にある。

【０２３０】

代わりの形態において、第２の水素化分解段階において使用される水素化分解触媒の水素化脱水素機能基は、パラジウムおよび白金から単独でまたは混合物として選ばれる第ＶＩＩＩ族からの少なくとも１種の貴金属を含んでいる。第ＶＩＩＩ族からの貴金属の含有率は、有利には０．０１重量％～５重量％、好ましくは０．０５重量％～３重量％であり、百分率は、触媒の総重量に対する酸化物（ＰｔＯまたはＰｄＯ）の重量百分率として表される。

【０２３１】

本発明の別の態様によると、水素化分解触媒は、酸素および／または窒素および／または硫黄を含有している１種または複数種の有機化合物をさらに含む。そのような触媒は、しばしば用語「添加型触媒」によって示される。一般に、有機化合物は、カルボン酸、アルコール、チオール、チオエーテル、スルホン、スルホキシド、エーテル、アルデヒド、ケトン、エステル、カルボナート、アミン、ニトリル、イミド、オキシム、尿素およびアミドの基から選ばれる１個または複数個の化学官能基を含んでいる化合物、またはフラン環を含む化合物もしくは糖から選ばれる。

【０２３２】

水素化、水素化処理および水素化分解の段階の触媒の調製は、知られており、一般に、第ＶＩＩＩ族からの金属および第ＶＩＢ族からの金属が存在する場合には当該金属、ならびに場合によるリンおよび／またはホウ素の担体上の含浸の段階を含み、乾燥、次いで任意選択に焼成がこれに続けられる。添加型触媒のケースにおいて、調製は、一般に、有機化合物の導入の後に焼成せずに単純な乾燥によって行われる。用語「焼成」は、ここでは、２００℃以上の温度での空気または酸素を含有しているガス下での熱処理を意味すると理解される。本方法の段階におけるそれらの使用の前に、触媒は、一般に、硫化に供されて活性体を形成する。段階ａ）の触媒は、その還元型において用いられる触媒であることもでき、それために、その調製中に還元段階を含む。

【０２３３】

水素を含んでいるガス流は、選択的水素化、水素化、水素化処理および水素化分解の反応セクションに給送し、このものは、水素の供給からなることができ、および／または分

離段階ｃ）から特に生じたリサイクル済み水素からなることができる。好ましくは、水素を含んでいる追加のガス流は、有利には、各反応器の入口に、特に直列で操作している各反応器の入口に、および／または反応セクションの第２の触媒床から出発して各触媒床の入口に導入される。これらの追加のガス流は、冷却流とも呼ばれる。それらにより、行われる反応が一般に高度に発熱性である反応器内の温度をコントロールすることが可能になる。

【０２３４】

プラスチック熱分解油の本発明の方法による処理によってこのように得られた前記炭化水素流出物または前記１つまたは複数の炭化水素流は、水蒸気分解ユニットの入口での供給原料についての仕様に適合する組成を示す。特に、炭化水素流出物または前記１つまたは複数の炭化水素流の組成は、好ましくは、以下のようにされる：

－　金属元素の総含有率は、１０．０重量ｐｐｍ以下、好ましくは２．０重量ｐｐｍ以下、優先的には１．０重量ｐｐｍ以下、好適には０．５重量ｐｐｍ以下であり、これに伴い、以下のようになる：

ケイ素（Ｓｉ）元素の含有率は、５．０重量ｐｐｍ以下、好ましくは１重量ｐｐｍ以下、好適には０．６重量ｐｐｍ以下であり、かつ／または鉄（Ｆｅ）元素の含有率は、２００重量ｐｐｂ以下である、

－　硫黄含有率は、１００重量ｐｐｍ以下、好ましくは５０重量ｐｐｍ以下である、および／または

－　窒素含有率は、１００重量ｐｐｍ以下、好ましくは５０重量ｐｐｍ以下、好適には５重量ｐｐｍ以下である、および／または

－　アスファルテンの含有率は、５．０重量ｐｐｍ以下である、および／または

－　塩素元素の総含有率は、１０重量ｐｐｍ以下、好ましくは１．０重量ｐｐｍ未満である、および／または

－　水銀含有率は、５重量ｐｐｂ以下、好ましくは３重量ｐｐｂ未満である、および／または

－　オレフィン性化合物（モノオレフィンおよびジオレフィン）の含有率は、５．０重量％以下、好ましくは２．０重量％以下、好適には０．１重量％以下である。

【０２３５】

含有率は、対象とする流れの総重量に対する、重量による相対濃度、重量による百分率（％）、重量による百万分率（ｐｐｍ）または重量による十億分率（ｐｐｂ）として与えられる。

【０２３６】

本発明による方法により、それ故に、プラスチック熱分解油を処理することが可能になり、水蒸気分解ユニットに完全にまたは部分的に注入されることができる流出物を得る。

【０２３７】

（重金属の吸着の段階（任意選択））

分離段階ｃ）、ｄ）もしくはｅ）の少なくとも１つまたは分画段階ｆ）から生じた任意のガス状流出物および／または任意の液状流出物は、任意選択の重金属の吸着の段階に供されることができる。

【０２３８】

ガス状流出物は、特に、段階ｃ）から生じたガス状流出物および／または段階ｄ）から生じたH_2Sを含有している気相および／または段階ｅ）から生じたNH_3を含有している気相および／または分画段階ｆ）から生じたガス状流出物であり得る。

【０２３９】

液状流出物は、特に、段階ｃ）から生じた炭化水素流出物および／または段階ｆ）から生じた第１および／または第２の炭化水素留分であり得る。

【０２４０】

任意選択の吸着段階により、前記ガス状および液状の流出物中に存在する可能性がある金属不純物の量、特に、重金属、例えば、ヒ素、亜鉛、鉛、特に水銀の量を排除しまたは

低減させることが可能になる。金属不純物、特に重金属は、供給原料中に存在する。いくつかの不純物、特に水銀に基づくものは、本発明による方法の段階の１つで変換されることができる。それらの変換された形態は、捕捉がより容易である。それらの排除または低減が特に必要であってよいのは、前記ガス状および液状の流出物の少なくとも一部が、直接的にまたは１または複数の任意選択の追加の段階、例えば、分画段階ｆ）に供された後にかのいずれかに、金属不純物についての厳密な仕様を有する段階、例えば、水蒸気分解段階に送られることが意図される場合である。

【０２４１】

それ故に、本発明による方法から生じたガス状流出物および／または炭化水素流出物の吸着の任意選択の段階が有利に行われるのは、特に、これらの流出物または供給原料の少なくとも１つが、それぞれに、２０重量ｐｐｂを超える、特に１５重量ｐｐｂを超える重金属の金属元素（Ａｓ、Ｚｎ、Ｐｂ、Ｈｇ等）を含む場合、および特にこれらの流出物または供給原料の少なくとも１つが、それぞれに、１０重量ｐｐｂを超える水銀、より詳細には１５重量ｐｐｂを超える水銀を含む場合である。

【０２４２】

前記任意選択の吸着段階が有利に行われる際の温度は、２０～２５０℃、好ましくは４０～２００℃であり、その際の圧力は、０．１５～１０．０絶対ＭＰａ、好ましくは０．２～１．０絶対ＭＰａである。

【０２４３】

前記任意選択の吸着段階は、そのような汚染物質の量を減らすことを可能にする当業者に知られている任意の吸着剤によって行われることができる。

【０２４４】

代わりの形態によると、前記任意選択の吸着段階は、吸着セクションにおいて行われ、当該吸着セクションは、多孔質担体と、元素形態、または金属硫化物もしくは金属酸化物の形態、または元素状のかたちにある金属形態の硫黄をベースとすることができる少なくとも１つの活性相とを含んでいる少なくとも１種の吸着剤の存在中で操作される。

【０２４５】

多孔性担体は、アルミナ、シリカ－アルミナ、シリカ、ゼオライトおよび／または活性炭の系統から区別することなく選ばれることができる。有利には、多孔質担体は、アルミナをベースとする。担体の比表面積は、一般に、１５０～６００ｍ^2／ｇ、好ましくは２００～４００ｍ^2／ｇ、さらに好ましくは１５０～３２０ｍ^2／ｇである。吸着剤の比表面積は、上記のように、ＢＥＴ法により測定される面積である。

【０２４６】

活性相は、元素の形態、または金属硫化物もしくは金属酸化物の形態、または元素状のかたちの金属の形態にある硫黄をベースとする。好ましくは、活性相は、金属硫化物の形態、特に、銅、モリブデン、タングステン、鉄、ニッケルまたはコバルトから選ばれる群からの金属の硫化物である。

【０２４７】

有利には、吸着剤の活性相は、硫黄を、吸着剤の総重量に対して、１重量％～７０重量％、好ましくは２重量％～２５重量％、大いに好ましくは３重量％～２０重量％で含む。

【０２４８】

有利には、吸着剤の総重量に対する金属の重量割合は、一般に１％～６０％、好ましくは２％～４０％、好適には５％～３０％、大いに好ましくは５％～２０％である。

【０２４９】

吸着セクションにおける滞留時間は、一般に１～１８０分である。

【０２５０】

前記吸着セクションは、１つまたは複数の吸着カラムを含むことができる。吸着セクションが２つの吸着カラムを含む場合、一方の操作モードは、「スイング」操作とすることができ、カラムの一方は、オンラインであり、すなわち操作中である一方で、他方のカラムは、インリザーブである。別の操作モードは、配列可変モードで直列で操作する少なく

とも２つのカラムを有することである。

【０２５１】

好ましくは、前記吸着セクションは、１つまたは複数のガス状流出物のための吸着カラムと、１つまたは複数の液状流出物のための吸着カラムとを備えている。

【０２５２】

（水蒸気分解段階ｈ）（任意選択））

分離段階ｃ）から生じた炭化水素流出物、または任意選択の段階ｆ）から生じた２つの液体炭化水素流の少なくとも一方は、完全にまたは部分的に、水蒸気分解段階ｈ）に送られることができる。

【０２５３】

有利には、分離段階ｃ）および／または分画段階ｆ）から生じ、エタン、プロパンおよびブタンを含有している１つまたは複数のガス状流出物は、完全にまたは部分的に、水蒸気分解段階ｈ）に送られることもできる。

【０２５４】

前記水蒸気分解段階ｈ）は、有利には、少なくとも１つの熱分解炉において行われ、その際の温度は、７００～９００℃、好ましくは７５０～８５０℃であり、その際の圧力は、０．０５～０．３相対ＭＰａである。炭化水素化合物の滞留時間は、一般に１．０秒（ｓで示す）以下、好ましくは０．１～０．５ｓである。有利には、水蒸気は、任意選択の水蒸気分解段階ｈ）の上流に、分離段階ｃ）（または分画段階ｆ））の後に導入される。有利には水蒸気の形態で導入される水の量は、有利には、段階ｈ）の入口のところで炭化水素化合物の重量（ｋｇ）当たり水０．３～３．０ｋｇである。好ましくは、任意選択の段階ｈ）は、並列のいくつかの熱分解炉において行われ、段階ｈ）に給送する、特に段階ｆ）から生じた種々の流れに操作条件を適合させ、チューブのデコーキング時間も管理する。炉は、１本または並列に配置された複数本のチューブを備えている。炉は、並列に操作する一群の炉を示すこともできる。例えば、炉は、沸点が１７５℃以下である化合物を含んでいる炭化水素留分の分解専用であってよい。

【０２５５】

種々の水蒸気分解炉からの流出物は、一般に、流出物を構成するという目的のために分離前に再結合される。水蒸気分解段階ｈ）は、水蒸気分解炉だけでなく、当業者に周知である水蒸気分解に関連する副段階も含むことが理解される。これらの副段階は、特に、熱交換器、塔および触媒反応器ならびに炉へのリサイクルを含むことができる。塔により、一般に、少なくとも、水素および２～５個の炭素原子を有している化合物を含んでいる軽質画分、ならびに熱分解ガソリンを含んでいる画分を、および場合によっては、熱分解油を含んでいる画分を回収するという目的のために、流出物を分画することが可能になる。塔により、分画の軽質画分の種々の構成成分を分離することが可能になり、少なくともエチレンに豊富な留分（C_2留分）およびプロピレンに豊富な留分（C_3留分）および場合によってはブテンに豊富な留分（C_4留分）を回収する。触媒反応器により、特に、C_2、C_3、実際にはさらにはC_4の留分および熱分解ガソリンの水素化を行うことが可能になる。飽和化合物、特に２～４個の炭素原子を有している飽和化合物は、有利には、水蒸気分解炉にリサイクルされ、オレフィンの全収率を高める。

【０２５６】

この水蒸気分解段階ｈ）により、２、３および／または４個の炭素原子を含んでいるオレフィン（すなわち、C_2、C_3および／またはC_4オレフィン）を含有している少なくとも１つの流出物を、対象とする水蒸気分解流出物の重量に対して、満足できる含有率で、特に３０重量％以上、特に４０重量％以上、実際にさらには５０重量％以上の、２、３および４個の炭素原子を含んでいる全オレフィンを得ることが可能になる。前記C_2、C_3およびC_4オレフィンは、その後、有利には、ポリオレフィンモノマーとして用いられることができる。

【０２５７】

本発明の好適な実施形態によると、プラスチック熱分解油を含んでいる供給原料の処理

のための方法は、好ましくは、以下の段階を一緒に連結すること、好ましくは所与の順序で連結することを含む：
－　水素化処理段階ｂ）、分離／スクラブ洗浄段階ｃ）、段階ｂ）内のH_2Sのリサイクルを伴うH_2Sの分離の段階ｄ）、およびNH_3の分離の段階ｅ）
－　水素化段階ａ）、水素化処理段階ｂ）、分離／スクラブ洗浄段階ｃ）、段階ａ）および／またはｂ）におけるH_2Sのリサイクルを伴うH_2Sの分離の段階ｄ）、ならびにNH_3の分離の段階ｅ）
－　水素化段階ａ）、水素化処理段階ｂ）、分離／スクラブ洗浄段階ｃ）、段階ａ）および／またはｂ）におけるH_2Sのリサイクルを伴うH_2Sの分離の段階ｄ）、NH_3の分離の段階ｅ）、ならびに分画段階ｆ）
－　水素化段階ａ）、水素化処理段階ｂ）、分離／スクラブ洗浄段階ｃ）、段階ａ）および／またはｂ）におけるH_2Sのリサイクルを伴うH_2Sの分離の段階ｄ）、NH_3の分離の段階ｅ）、ならびに分画段階ｆ）および水素化分解段階ｇ）における沸点が１７５℃超である化合物を含んでいる炭化水素留分の導入、水素化分解済み流出物は、段階ｃ）内にリサイクルされる。

【０２５８】

全ての実施形態は、さらに、前処理段階ａ０）を含むことができ、好ましくはそれらからなる。

【０２５９】

全ての実施形態は、さらに水蒸気分解段階ｈ）を含むことができ、好ましくは、それらからなる。

【０２６０】

（用いられる分析方法）

種々の流れ、特に処理されるべき供給原料および流出物の特徴を決定するために用いられる分析方法および／または標準は、当業者に知られている。それらは、情報として以下に特に列挙されている。同等であると称せられる他の方法、特に同等のＩＰ、ＥＮまたはＩＳＯの方法が用いられることもできる。

【０２６１】

【表１】

表１

説明	方法
１５℃での密度	ASTM D4052
硫黄含有率	ISO 20846
窒素含有率	ASTM D4629
酸価	ASTM D664
臭素価	ASTM D1159
無水マレイン酸値からのジオレフィンの含有率	ＭＡＶ法（１）
酸素含有分子の含有率	燃焼＋赤外線
パラフィンの含有率	UOP990-11
ナフテンおよびオレフィンの含有率	UOP990-11
芳香族化合物の含有率	UOP990-11
ハロゲンの含有率	ASTM D7359
塩化物含有率	ASTM D7536
金属の含有率：	ASTM D5185
Ｐ	
Ｆｅ	
Ｓｉ	
Ｎａ	
Ｂ	
模擬蒸留	ASTM D2887

【０２６２】
（１）ＭＡＶ法；論文C. Lopez-Garcia et al., Near Infrared Monitoring of Low Conjugated Diolefins Content in Hydrotreated FCC Gasoline Streams, Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP, Vol. 62 (2007), No. 1, pp. 57-68に記載されている。
【０２６３】
（図面のリスト）
図１および２において参照される要素の詳細により、本発明のより良い理解が可能になるが、本発明は、図１および図２に示される特定の実施形態に限定されない。提示された種々の実施形態は、単独でまたは互いとの組み合わせで用いられることができ、組み合わせの制限はない。
【０２６４】
図１は、本発明の方法の特定の実施形態の図を表し、以下のものを含んでいる：
－ 段階ａ）（任意選択）；水素リッチガス（２）および任意選択に流れ（３）によってもたらされるアミン、および任意選択に流れ（４）によって（特にサイクルの開始時に）もたらされる硫化剤の存在中でのプラスチックの熱分解から生じた炭化水素供給原料（１）の水素化；
－ 水素化処理段階ｂ）：水素化段階ａ）があるならば水素化段階ａ）から生じた炭化水素流出物（５）と、水素リッチガス（６）の流れとを給送される；
－ 分離段階ｃ）；水素化処理段階ｂ）から生じた流出物（７）を給送され、水溶液（１０）の存在中とし、ガス状流出物（１１）と、H_2S、ＨＣｌおよびNH_3を含有している第１の水性流出物（１２）と、炭化水素流出物（１３）とを少なくとも得る；
－ 分離の段階ｄ）；第１の水性流出物（１２）中に含有されるH_2Sの分離を、好ましくは、水蒸気を含有している流れ（１９）によるストリッピングによって行う；H_2Sを含有している気相（２０）と、第２の水性流出物（２１）とを得ることが可能になる。H_2Sを含有している前記気相は、少なくとも部分的に、段階ａ）（それが存在する場合）および／または段階ｂ）の上流、好ましくは段階ａ）の上流にリサイクルされる；H_2Sを含有している相（２０）のこのリサイクルにより、段階ａ）および／またはｂ）の触媒を硫化物の形態に保持すること、それ故に、硫化剤（４）の寄与を減少させることが可能になる、
－ 分離の段階ｅ）；第２の水性流出物（２１）中に含有されるNH_3の分離を、好ましくは、流れ（１９）を含有している流れによるストリッピングによって行う；NH_3を含有している気相（２２）と、第３の水性流出物（２３）とを得ることが可能になる。
【０２６５】
図２は、図１の図をベースとする本発明の方法の別の特定の実施形態の図を表す。この図は、２段階で行われる段階ｃ）、次いで分画段階ｆ）および水素化分解段階ｇ）をさらに含む。
【０２６６】
水素化段階ａ）および水素化処理段階ｂ）は、図１に記載されるようにして行われる。２段階で行われる分離段階ｃ）は、特に以下のものを含む：
－ 高圧高温（ＨＨＰＳ）で行われる水素化処理済み流出物（７）の分離の段階ｃ１）；ガス状流出物（８）と、液状流出物（９）とを少なくとも得る；液状流出物（９）の一部（９ａ）は、段階ａ）の上流または段階ｂ）の上流に（表示せず）リサイクルされ得る、
－ 高圧低温（ＣＨＰＳ）で行われる分離段階ｃ２）；ガス状流出物（８）と、段階ｃ１）から生じた液状流出物の他の部分（９ｂ）と、水溶液（１０）とを給送され、水素を含んでいるガス状流出物（１１）と、溶解した塩および溶解したH_2SおよびNH_3を含有している水性流出物（１２）と、炭化水素流出物（１３）とを少なくとも得ることが可能になる。
【０２６７】
H_2Sの分離の段階ｄ）およびNH_3の分離の段階ｅ）は、図１に記載のようにして行

われる。H_2Sを含有している相（２０）のリサイクルも同様に行われる。それは、少なくとも部分的に、水素化分解段階ｇ）内にリサイクルされることもできる。

【０２６８】

場合によっては、炭化水素流出物（１３）の分画の段階ｆ）が行われ、それにより、少なくともガス状流出物（１４）と、沸点が１７５℃以下である化合物を含んでいる第１の炭化水素留分（１５）（ナフサ留分と、沸点が１７５℃超である化合物を含んでいる第２の炭化水素留分（１６）（中間蒸留物留分）とを得ることが可能になる。

【０２６９】

段階ｆ）の終結の際に、沸点が１７５℃以下である化合物を含んでいる第１の炭化水素留分（１５）の一部は、水蒸気分解方法に送られることができる（図示せず）。第１の炭化水素留分（１５）の別の部分は、水素化段階ａ）および／または水素化処理段階ｂ）に給送することができる（リサイクルは図示せず）。

【０２７０】

図２において、段階ｆ）から生じた沸点が１７５℃超である化合物を含んでいる第２の炭化水素留分（１６）の少なくとも一部は、水素化分解段階ｇ）に給送し、これは、少なくとも１種の水素化分解触媒を含んでいる少なくとも１基
の固定床反応器において行われ、水素（１７）を給送される。水素化分解済み流出物（１８）は、分離段階ｃ１）とｃ２）との間、または分離段階ｃ）の上流にリサイクルされることができる（図示せず）。

【０２７１】

水素化段階ａ）の入口のところにアミン流（３）を注入する代わりに、供給原料の特徴に応じて、水素化処理段階ｂ）の入口に、分離段階ｃ）の入口に、水素化分解段階ｇ）がある場合にはそれの入口にそれを注入することが可能であり、またはそれを注入しないことも可能である。

【０２７２】

主な段階のみが、主な流れとともに、図１および２に示されており、これにより、本発明がより良く理解されることが可能になっている。図示されていなくても、操作に必要な全ての機器（ドラム、ポンプ、交換器、オーブン／炉、塔等）が存在することが明確に理解される。上記のような、水素に豊富なガス流（供給またはリサイクル）は、各反応器もしくは触媒床の入口に、または２基の反応器もしくは２個の触媒床の間に注入されることができることも理解される。水素の精製およびリサイクルのための当業者に周知の手段が使用されることもできる。

【０２７３】

（実施例）

（実施例１（本発明に合致する））

本方法において処理される供給原料（１）の流量は、１０，０００ｋｇ／ｈ（１０Ｔ／ｈ）であり、これは、表２に指し示される特徴を示しているプラスチック熱分解油（すなわち、前記プラスチック熱分解油を１００重量％で含んでいる）である。

【０２７４】

【表２】

表２　供給原料の特徴

説明／	方法	単位	熱分解油
１５℃での密度	ASTM D4052	ｇ／ｃｍ^3	０．８４５
硫黄含有率	ISO 20846	重量ｐｐｍ	１７０
窒素含有率	ASTM D4629	重量ｐｐｍ	２２６４
酸価	ASTM D664	ｍｇ　ＫＯＨ／ｇ	３．９５
臭素価	ASTM D1159	ｇ　Ｂｒ$_2$／１００ｇ	９０
無水マレイン酸値からのジオレフィンの含有率	ＭＡＶ法（１）	重量％	３６
元素状酸素の含有率	ASTM D5622	重量％	１．０
パラフィンの含有率	UOP990-11	重量％	１９
ナフテンの含有率	UOP990-11	重量％	７
オレフィンの含有率	UOP990-11	重量％	３１
芳香族化合物の含有率	UOP990-11	重量％	４３
ハロゲンの含有率	ASTM D7359	重量ｐｐｍ	４００
アスファルテンの含有率	IFP 9313	重量ｐｐｍ	３８０
金属の含有率	ASTM D5185		
Ｐ		重量ｐｐｍ	４６
Ｆｅ		重量ｐｐｍ	３
Ｓｉ		重量ｐｐｍ	１３０
Ｎａ		重量ｐｐｍ	２．５
Ｂ		重量ｐｐｍ	５
Ａ		重量ｐｐｂ	２００
Ｈｇ		重量ｐｐｂ	２０
模擬蒸留	ＡＳＴＭ　Ｄ２８８７		
０％		℃	４５
１０％		℃	９４
３０％		℃	１３５
５０％		℃	１８０
７０％		℃	２５０
９０％		℃	３９４
１００％		℃	５５０

【０２７５】

（１）ＭＡＶ法；論文C. Lopez-Garcia et al., Near Infrared Monitoring of Low Conjugated Diolefins Content in Hydrotreated FCC Gasoline Streams, Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP, Vol. 62 (2007), No. 1, pp. 57-68に記載されている。

【０２７６】

供給原料（１）を水素化段階ａ）に供し、当該段階ａ）を、固定床反応器において、水素（２）およびアルミナ担持ＮｉＭｏ－タイプの水素化触媒の存在中、表３に示される条件下に行う。

【０２７７】

【表３】

表３：水素化段階ａ）の条件

反応器入口温度	℃	２９０
反応器出口温度	℃	３２０
平均温度（ＷＡＢＴ）	℃	３０５
水素分圧	絶対ＭＰａ	６．７
H_2／ＨＣ（供給原料の容積に対する、容積水素被覆率）	Sm^3/m^3	３００
ＨＳＶ（供給原料の容積流量／触媒の容積）	h^{-1}	０．８

【０２７８】

表３に示される条件は、サイクルの開始時の条件に対応し、平均温度（ＷＡＢＴ）を、月当たり１℃上昇させて触媒失活を補償する。

【０２７９】

水素化段階ａ）の終結の際に、観察された転化度（＝（初期濃度－最終濃度）／初期濃度）を表４に示す。

【０２８０】

【表４】

表４　水素化段階ａ）中の実体の転化率

ジオレフィンの転化度	％	＞６０
オレフィンの転化度	％	＞６０
ケイ素の保持率	％	＞７５

【０２８１】

水素化段階ａ）から生じた流出物（５）を、分離せずに、水素化処理段階ｂ）に直接的に供し、当該段階ｂ）を、固定床において、水素およびアルミナ担持ＮｉＭｏタイプの水素化処理触媒の存在中、表５に示される条件下に行う。

【０２８２】

【表５】

表５　水素化処理段階ｂ）の条件

水素化処理平均温度（ＷＡＢＴ）	℃	３２５
水素分圧	絶対ＭＰａ	６．５
H_2／ＨＣ（供給原料の容積に対する、容積水素被覆率）	Sm^3/m^3	４００
ＨＳＶ（供給原料の容積流量／触媒の容積）	h^{-1}	０．５

【０２８３】

表５に示される条件は、サイクルの開始時の条件に対応し、平均温度（ＷＡＢＴ）を、月当たり１℃上昇させて、触媒失活を補償する。

【０２８４】

水素化処理段階ｂ）から生じた流出物（７）を、分離段階ｃ）に供する：水の流れ（１０）を、水素化処理段階ｂ）から生じた流出物中に注入する：混合物を、その後、サワーガスをスクラブ洗浄するためのカラムおよびノックアウトドラムにおいて処理して、ガス画分と、液状流出物とを得る。分離の後に得られた種々の画分の収率を表６に示す（収率は、段階ａ）の上流の供給原料の重量に対する、得られた種々の生成物の重量量の比に対応し、百分率として表され、％ｗ／ｗで示される）。

【０２８５】

【表６】

表６：分離の後に得られた種々の生成物の収率

ガス画分（$NH_3+H_2S+H_2O+C_1-C_4$）	％　ｗ／ｗ	２．４２
液画分	％　ｗ／ｗ	９９．３１

【０２８６】

得られた液状留分の全部または一部を、その後、リサイクルされたプラスチックを形成するという目的のためにポリマー化されることができるオレフィンを形成するという目的のために水蒸気分解段階においてアップグレードすることができる。

【０２８７】

熱分解油供給原料は、ごく少量の硫黄を含有する（１７０重量ｐｐｍ）。この硫黄は、硫黄含有分子の形態で存在し、反応セクションにおいて水素化され、H_2Sに転化される。このH_2Sは、反応器内のH_2S分圧（pH_2Sp）のかたちで、アルミナ担持ＮｉＭｏ触媒の硫化物相の維持に寄与する。それでも、供給原料中の硫黄含有化合物のこの含有率（１７０重量ｐｐｍ）で得られたpH_2Spは、サイクル全体を通して触媒を硫化物相に保持するには不十分である。これは、何もなされなければ触媒の活性の急速な不活性化をもたらす。H_2Sを反応系に加えて十分なpH_2Spを達成することがそれ故に推奨される。H_2Sのこの添加は、ユニットの入口のところでの、熱分解油供給原料へのジメチルジスルフィド（dimethyl disulfide：ＤＭＤＳ）の注入のかたちで行われることができる。ＤＭＤＳは、それが触媒と接触するとすぐに容易に分解してCH_4およびH_2Sを与え、そのため、触媒を硫化物型に保持するのに十分なpH_2Spを生じさせる。この操作方法は、方法の経済性に有害なＤＭＤＳの大量消費を引き起こす。

【０２８８】

本発明の主題を形成する別の方法は、水性流出物の２倍のストリッピングを用いてこの水性流出物中に排出されたH_2Sを回収し、熱分解油供給原料中の溶解によってユニットの入口にこのH_2Sを再注入することである。

【０２８９】

ユニットの入口のところでのＤＭＤＳの注入および／またはH_2Sのリサイクルは、いずれも、反応系における十分なpH_2Spを維持するのに役立つことができるだけでなく、窒素含有分子の水素化から生じた全てのNH_3を中和するのにも役立つことができる。これは、H_2SがNH_3と反応して硫化アンモニウムを形成し、これが実質的に完全にスクラブ洗浄により洗い出され、水性流出物（流れ（１２））中に移され、安定化カラムの頂部出口のところでガス流をアンモニアの存在から解放することが可能になるからである（流れ（１１））。したがって、アンモニアの存在から開放されたこのガス流は、それ故に、水蒸気分解器に直接的に送られてオレフィンの生成を最大にすることができる。

【０２９０】

ＤＭＤＳを注入することと比較してH_2S流をリサイクルする利点は、十分なpH_2Spを維持する状況であろうと、またはそのアンモニアから解放されたガス流を送達するケースであろうと、それ故に、サイクル全体を通してＤＭＤＳの量を節約することにある。

【０２９１】

４つの操作のケースを表７に示す。

【０２９２】

（ケース１）：単純なサワー水のストリッピングとＤＭＤＳの注入を行い、触媒を硫化物相に保持するのに十分なpH_2Spを維持するのみとする。

【０２９３】

（ケース２）：サワー水の２倍のストリッピングを行い、ユニットの入口のところに、第１のストリッピング塔の頂部から生じたH_2Sで優勢な流れをリサイクルし、触媒を硫化物相に保持するのに十分なpH_2Spを維持するのみとする。このケースは、本発明に合致する。

【０２９４】

（ケース３）：サワー水の単純なストリッピングとＤＭＤＳの注入を行い、触媒を硫化物相中に保持するのに十分なpH_2Sを維持し、また、全てのNH_3を中和し、NH_3を含まないガス流を送達する。

【０２９５】

（ケース４）：サワー水の２倍のストリッピングを行い、ユニットの入口に、第１のストリッピング塔の頂部から生じたH_2Sに優勢な流れをリサイクルして、触媒を硫化物相に保持するのに十分なpH_2Sを維持し、また、全てのNH_3を中和し、NH_3非含有ガス流を送達する。このケースは、本発明に合致する。

【０２９６】

本発明により、触媒を硫化物形態に保持するために最小のpH_2Sを維持することが問題である場合に、１９ｋｇ／ｈのＤＭＤＳを節約することが可能になることが観察されてよい。

【０２９７】

本発明により、一層より大きな節約が可能になること、すなわちアンモニアを含まない気相を送達するために６５ｋｇ／ｈのＤＭＤＳ（７５－１０＝６５ｋｇ／ｈ）が節約されることが観察されてもよい。

表７：操作ケース

【０２９８】

【表７Ａ】

表７：操作ケース

		ケース１ サワー水の単純なストリッピングおよび 最小ｐH_2Sｐ	ケース２ サワー水の２倍のストリッピングおよび 最小ｐH_2Sｐ	ケース３ サワー水およびNH_3不含有ガス流の単純なストリッピング	ケース４ サワー水およびNH_3不含有ガス流の２倍のストリッピング
ＨＤＴ反応器の出口でのｐH_2Sｐ	ｂａｒ　ａ	０．０２ （０．００２ＭＰａ）	０．０２ （０．００２ＭＰａ）	０．２１ （０．０２１ＭＰａ）	０．２１ （０．０２１ＭＰａ）
ＤＭＤＳの注入の流量	ｋｇ／ｈ	１９	０	７５	１０
ＤＭＤＳ節約	ｋｇ／ｈ	－	１９	－	６５
安定化カラムの操作条件					
圧力　カラムの頂部	ｂａｒ　ｇ	７．１（０．７１ＭＰａ）			
圧力　カラムの底部	ｂａｒ　ｇ	７．３（０．７３ＭＰａ）			
温度　供給原料入口	℃	１６０			
理論段数		１０			
リボイラの熱流束	Ｇｃａｌ／ｈ	０．５５			
H_2Sストリッピングカラムの操作条件					
圧力　カラムの頂部	ｂａｒ　ｇ	該当なし	９ （０．９ＭＰａ）	該当なし	９ （０．９ＭＰａ）
圧力　カラムの底部	ｂａｒ　ｇ		９．１ （０．９１ＭＰａ）		９．１ （０．９１ＭＰａ）
温度　供給原料入口	℃		１３５		１３０
理論段数	－		１２		１２
ストリッピング水蒸気流量	ｋｇ／ｈ		２８５		３０３
NH_3ストリッピングカラムの操作条件					
圧力　カラムの頂部	ｂａｒ　ｇ	該当なし	２．４ （０．２４ＭＰａ）	該当なし	２．４ （０．２４ＭＰａ）
圧力　カラムの底部	ｂａｒ　ｇ		２．６ （０．２６ＭＰａ）		２．６ （０．２６ＭＰａ）
温度　供給原料入口	℃		１２４		１２６
理論段数	－		１５		１５
ストリッピング水蒸気流量	ｋｇ／ｈ		５３５		５３８
単純なストリッピングカラム（H_2SおよびNH_3）の操作条件					
圧力　カラムの頂部	ｂａｒ　ｇ	２．４ （０．２４ＭＰａ）	該当なし	２．４ （０．２４ＭＰａ）	該当なし
圧力　カラムの底部	ｂａｒ　ｇ	２．５ （０．２５ＭＰａ）		２．５ （０．２５ＭＰａ）	
温度　供給原料入口	℃	９４		９３	
理論段数	－	１５		１５	
ストリッピング蒸気流量	ｋｇ／ｈ	４３５		４５０	
安定化カラムの頂部ガスの流量	ｋｇ／ｈ	１７７	１６９	１７９	１５３

【０２９９】

【表７Ｂ】
表７Ｂ

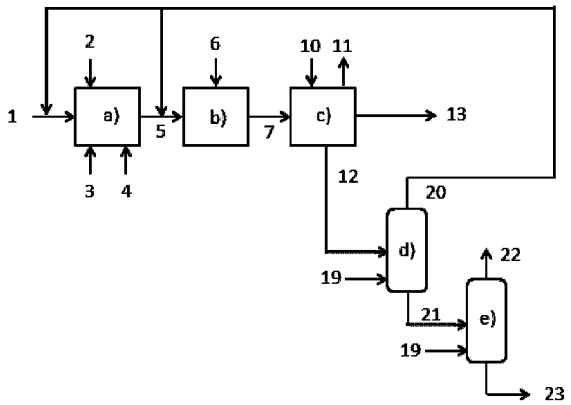
安定化カラムの頂部ガスの組成					
H_2	ｍｏｌ％	２９．３	３１．７	２６．４	３３．７
H_2S	ｍｏｌ％	ＮＩＬ	０．２	１．８	２．１
NH_3	ｍｏｌ％	９．６	９．８	ＮＩＬ	ＮＩＬ
H_2O	ｍｏｌ％	１．４	１．４	１．４	１．４
C_1	ｍｏｌ％	３３．８	２９．９	４６．７	３５．６
C_2	ｍｏｌ％	６．９	７．３	６．８	７．９
C_3	ｍｏｌ％	３．９	４．０	３．７	４．４
C_4	ｍｏｌ％	１０．７	１１．１	１０．１	１１．９
C_5＋	ｍｏｌ％	４．５	４．４	３．１	３．１
H_2Sストリッピングカラムからの頂部H_2Sリッチガスの流量	ｋｇ／ｈ	該当なし	１４	該当なし	４４
H_2Sストリッピングカラムからの頂部H_2Sリッチガスの組成					
H_2S	ｍｏｌ％	該当なし	９２．２	該当なし	９２．２
NH_3	ｍｏｌ％		０．０５		０．０７
H_2O	ｍｏｌ％		７．７４		７．７２
サワー水ストリッピングカラムからの頂部サワーガスの流量	ｋｇ／ｈ	４０	２２	１０３	４４
NH_3ストリッピング（または単純なストリッピング）カラムからの頂部サワーガスの組成					
H_2S	ｍｏｌ％	２４．５	２．７	３２．７	３．０
NH_3	ｍｏｌ％	４４．３	６６．１	３５．７	６５．７
H_2O	ｍｏｌ％	３１．２	３１．３	３１．６	３１．２
ストリップ水流量	ｋｇ／ｈ	２５５３	２９９６	２５５１	３０３１
ストリップ水の組成					
H_2O	重量％	９９．９	９９．９	９９．９	９９．９
NH_3	重量ｐｐｍ	＜３０	＜３０	＜３０	＜３０
H_2S	重量ｐｐｍ	＜５	＜５	＜５	＜５
炭化水素	重量ｐｐｍ	微量	微量	微量	微量

【０３００】
【図面の簡単な説明】
【０３０１】
【図１】本発明の方法の特定の実施形態の図を表す。
【図２】図１の図をベースとする本発明の方法の別の特定の実施形態の図を表す。

【図面】

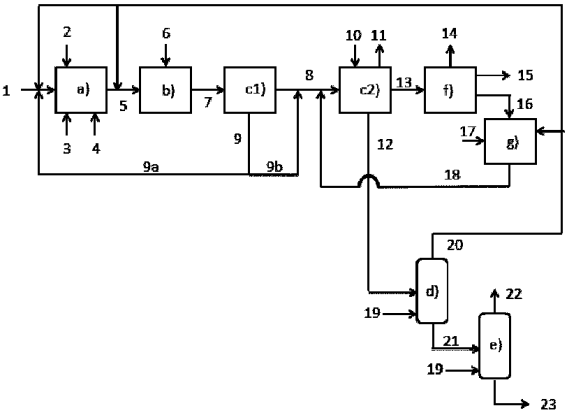
【図１】

Figure 1



【図２】

Figure 2



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2023/059938

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C10G 65/12(2006.01)i; ***C10G 65/04***(2006.01)i; ***C10G 49/22***(2006.01)i; ***C10G 47/00***(2006.01)i; ***C10G 1/00***(2006.01)i; ***C10G 1/10***(2006.01)i; ***B01D 53/52***(2006.01)i; ***B01D 53/58***(2006.01)i; ***C10B 53/07***(2006.01)i

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)

C10G; B01D; C10H; C10B

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 3113060 A1 (IFP ENERGIES NOW [FR]) 04 February 2022 (2022-02-04) paragraph [0045] - paragraph [0195] paragraph [0196] - paragraph [0256]; example 1 tables 1-16	1-18
A	FR 3013722 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]) 29 May 2015 (2015-05-29) claim 1 figures 1-6 page 2, line 1 - page 14, line 26 examples 1-2	1-18
A	US 2019161683 A1 (NARAYANASWAMY RAVICHANDER [IN] ET AL) 30 May 2019 (2019-05-30) figure 1 paragraph [0027] - paragraph [0115] examples 1-19	1-18

☐ 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
12 May 2023	**22 May 2023**
Name and mailing address of the ISA/EP **European Patent Office** **p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk** **Netherlands** Telephone No. **(+31-70)340-2040** Facsimile No. **(+31-70)340-3016**	Authorized officer **Bernet, Olivier** Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/EP2023/059938

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
FR 3113060 A1	04 February 2022	AU 2021318798 A1	09 February 2023
		BR 112023001482 A2	11 April 2023
		CA 3185358 A1	03 February 2022
		EP 4189038 A1	07 June 2023
		FR 3113060 A1	04 February 2022
		KR 20230044444 A	04 April 2023
		TW 202216968 A	01 May 2022
		WO 2022023263 A1	03 February 2022
FR 3013722 A1	29 May 2015	CA 2929144 A1	04 June 2015
		CN 105793396 A	20 July 2016
		EP 3074485 A1	05 October 2016
		FR 3013722 A1	29 May 2015
		RU 2016125275 A	10 January 2018
		TW 201529827 A	01 August 2015
		US 2017029723 A1	02 February 2017
		WO 2015078674 A1	04 June 2015
US 2019161683 A1	30 May 2019	CN 109642164 A	16 April 2019
		EP 3516012 A1	31 July 2019
		JP 6942178 B2	29 September 2021
		JP 2019533041 A	14 November 2019
		US 2019161683 A1	30 May 2019
		WO 2018055555 A1	29 March 2018

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (January 2015)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2023/059938

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. C10G65/12 C10G65/04 C10G49/22 C10G47/00 C10G1/00
C10G1/10 B01D53/52 B01D53/58 C10B53/07

ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C10G B01D C10H C10B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 3 113 060 A1 (IFP ENERGIES NOW [FR]) 4 février 2022 (2022-02-04) alinéa [0045] - alinéa [0195] alinéa [0196] - alinéa [0256]; exemple 1 tableaux 1-16 -----	1-18
A	FR 3 013 722 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]) 29 mai 2015 (2015-05-29) revendication 1 figures 1-6 page 2, ligne 1 - page 14, ligne 26 exemples 1-2 -----	1-18
A	US 2019/161683 A1 (NARAYANASWAMY RAVICHANDER [IN] ET AL) 30 mai 2019 (2019-05-30) figure 1 alinéa [0027] - alinéa [0115] exemples 1-19 -----	1-18

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
"X" document particulièrement pertinent;; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
"Y" document particulièrement pertinent;; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
12 mai 2023	22/05/2023

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bernet, Olivier

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (avril 2005)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/EP2023/059938

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 3113060 A1	04-02-2022	AU 2021318798 A1	09-02-2023
		BR 112023001482 A2	11-04-2023
		CA 3185358 A1	03-02-2022
		EP 4189038 A1	07-06-2023
		FR 3113060 A1	04-02-2022
		KR 20230044444 A	04-04-2023
		TW 202216968 A	01-05-2022
		WO 2022023263 A1	03-02-2022
FR 3013722 A1	29-05-2015	CA 2929144 A1	04-06-2015
		CN 105793396 A	20-07-2016
		EP 3074485 A1	05-10-2016
		FR 3013722 A1	29-05-2015
		RU 2016125275 A	10-01-2018
		TW 201529827 A	01-08-2015
		US 2017029723 A1	02-02-2017
		WO 2015078674 A1	04-06-2015
US 2019161683 A1	30-05-2019	CN 109642164 A	16-04-2019
		EP 3516012 A1	31-07-2019
		JP 6942178 B2	29-09-2021
		JP 2019533041 A	14-11-2019
		US 2019161683 A1	30-05-2019
		WO 2018055555 A1	29-03-2018

Formulaire PCT/ISA/210 (annexe familles de brevets) (avril 2005)

フロントページの続き

(51)国際特許分類		FI			テーマコード（参考）
Ｃ１０Ｇ	*65/04 (2006.01)*	Ｃ１０Ｇ	65/04		
Ｂ０１Ｊ	*23/883 (2006.01)*	Ｂ０１Ｊ	23/883	Ｍ	

,MC,ME,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),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,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MU,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,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

弁理士　松村 直都

(74)代理人　100199369

弁理士　玉井 尚之

(74)代理人　100228175

弁理士　近藤 充紀

(72)発明者　ボナルド ジェローム

フランス国 ９２５００ リュエイユ－マルメゾン ブールヴァール フランクリン ルーズヴェルト ８９ アクセンス 内

(72)発明者　ゲノー ロイック

フランス国 ９２５００ リュエイユ－マルメゾン ブールヴァール フランクリン ルーズヴェルト ８９ アクセンス 内

(72)発明者　マルドナド フロリアーヌ

フランス国 ９２５００ リュエイユ－マルメゾン ブールヴァール フランクリン ルーズヴェルト ８９ アクセンス 内

(72)発明者　リバス サングエサ イニーゴ

スペイン国 ２８９３５ マドリード モストレス カレ アグスティン デ ベタンクル エス／エヌ レプソル テクノロジー ラブ 内

(72)発明者　サントス マルティネス マルティン

スペイン国 ２８９３５ マドリード モストレス カレ アグスティン デ ベタンクル エス／エヌ レプソル テクノロジー ラブ 内

(72)発明者　カラスコ エルナンデス シーラ

スペイン国 ２８９３５ マドリード モストレス カレ アグスティン デ ベタンクル エス／エヌ レプソル テクノロジー ラブ 内

(72)発明者　ヴェイス ウィルフリード

フランス国 ９２８５２ リュエイユ－マルメゾン セデックス アヴニュ ドゥ ボワ プレオ １ エ ４ イエフペ エネルジ ヌヴェル 内

(72)発明者　デ ソウザ デュアルテ マリサ

フランス国 ９２８５２ リュエイユ－マルメゾン セデックス アヴニュ ドゥ ボワ プレオ １ エ ４ イエフペ エネルジ ヌヴェル 内

Ｆターム（参考）　4G169　AA03 AA05 BA01A BA01B BA02A BA03A BA06A BA10A BC57A BC59B BC65A BC68B BC69A CB02 DA06 FB50 FB77

4H129　AA02 CA22 KA08 KA10 KC02X KC03X KC03Y KC04X KC10X KC13X KC28X KD14X KD15X KD15Y KD16X KD18X KD19X KD22X KD24X KD24Y KD25X KD26X MA01 MA07 MB01B MB01C MB01D MB16A MB16B MB18A MB20E NA02 NA04 NA15 NA26 NA37