(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)公表番号
特表2025-509540
(P2025-509540A)
(43)公表日　令和7年4月11日(2025.4.11)

(51)国際特許分類			FI		テーマコード（参考）
Ｃ１０Ｇ	*65/02*	*(2006.01)*	Ｃ１０Ｇ	65/02	４Ｈ１２９
Ｃ１０Ｇ	*45/00*	*(2006.01)*	Ｃ１０Ｇ	45/00	
Ｃ１０Ｇ	*45/16*	*(2006.01)*	Ｃ１０Ｇ	45/16	
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43頁）

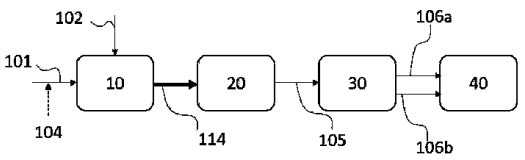
(21)出願番号　特願2024-554732(P2024-554732)
(86)(22)出願日　令和5年3月8日(2023.3.8)
(85)翻訳文提出日　令和6年11月11日(2024.11.11)
(86)国際出願番号　PCT/EP2023/055822
(87)国際公開番号　WO2023/174767
(87)国際公開日　令和5年9月21日(2023.9.21)
(31)優先権主張番号　2202343
(32)優先日　令和4年3月17日(2022.3.17)
(33)優先権主張国・地域又は機関
フランス(FR)
(81)指定国・地域　AP(BW,CV,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(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 リュエイユーマルメゾン アヴニュ ド ボワ プレオ １エ４
(74)代理人　100106091
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　ドレイラール マチュー
フランス国 ９２８５２ リュエイユーマルメゾン セデックス アヴニュ ドゥ ボ
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　プラスチック熱分解油および／または固体回収燃料の画分を含んでいる供給原料の沸騰床またはハイブリッド沸騰床の水素化転化

(57)【要約】
本発明は、最低５０重量%のプラスチック熱分解油および／またはＣＳＲ（１０２）の画分および重質炭化水素画分（１０１）の画分を含む供給原料の水素化転化のための方法であって、重質炭化水素画分（１０１）は、沸点が最低３００℃である部分を最低５０重量%で含有しておりかつ硫黄および窒素を含有している、方法に関する。水素化転化は、１基または複数基の沸騰床またはハイオブリッド沸騰床の反応器、好ましくは２回の連続する水素化転化工程を用いる。本発明による方法により、より低い沸点を有するより高い品質の、例えば、燃料または石油化学のための化学化合物の製造のための材料を、所定の留分の改善された収率で生じさせることが可能になる一方で、固定床水素化処理などの下流工程での水素化転化済み生成物の処理が容易になり、未転化画分の良好な安定性が維持される。

Fig. 1



【特許請求の範囲】
【請求項１】
プラスチックおよび／または固体回収燃料の熱分解油の画分（１０２）および化石ベースの重質炭化水素画分（１０１）を含む供給原料の水素化転化のための方法であって、該重質炭化水素画分（１０１）は、沸点が最低３００℃である部分を最低５０重量％で含有しておりかつ硫黄および窒素を含有しており、前記熱分解油画分（１０２）は、前記供給原料の５０重量％未満を構成し、以下の工程を含む方法：
（ａ） 前記供給原料をコンディション調整しかつ第１の水素化転化セクション（２０）に導入する工程；水素化転化セクション（２０）には、第１の沸騰床または沸騰－噴流ハイブリッド床の水素化転化反応器が少なくとも含まれ、当該反応器は、第１の多孔質担持型水素化転化触媒を含んでいる；
（ｂ） 水素の存在中、前記第１の水素化転化セクション（２０）において前記供給原料を水素化転化する第１の工程；第１の水素化転化済み流出物（１０５）を得る；
（ｃ） 場合による、工程（ｂ）から得られた前記第１の流出物の一部または全部を分離する工程；３５０℃以上の温度で主に沸騰する少なくとも１つの重質留分を形成する；
（ｄ） 場合による、第２の水素化転化工程；第２の沸騰床または沸騰－噴流ハイブリッド床の水素化転化反応器を少なくとも含む第２の水素化転化セクションにおいて、工程（ｂ）から得られた前記第１の流出物の一部または全部または場合によっては工程（ｃ）から得られた前記重質留分を水素化転化し、前記第２の水素化転化反応器は、第２の多孔質担持型触媒を含み、水素の存在中で操作する；第２の水素化転化済み流出物を生じさせる；
工程（ｂ）および場合による工程（ｄ）を実行する際の絶対圧力は、２ＭＰａ～３８ＭＰａであり、その際の温度は、３００℃～５５０℃であり、その際の時空間速度は、０．０５h^{-1}～１０h^{-1}であり、それに伴う水素の量は、５０Nm^3/m^3～５０００Nm^3/m^3である、
（ｅ） 工程（ｂ）からの前記第１の水素化転化済み流出物または工程（ｄ）からの前記第２の水素化転化済み流出物の全部または一部を分画セクション（３０）において分画する工程；３５０℃以上の温度で主に沸騰する少なくとも１つの重質液状生成物（１０６ｂ）を生じさせる；前記重質液状生成物は、５４０℃以上の温度で沸騰する残留画分を含有する。
【請求項２】
工程（ａ）において、供給原料の熱分解油画分（１０２）および重質炭化水素画分（１０１）を、事前混合した後に、第１の水素化転化セクション（２０）の前記少なくとも１つの第１の水素化転化反応器に導入する、請求項１に記載の方法。
【請求項３】
工程（ａ）において、供給原料の熱分解油画分（１０２）を、重質炭化水素画分（１０１）とは別個に、第１の水素化転化セクション（２０）の前記少なくとも１つの第１の水素化転化反応器に導入する、請求項１に記載の方法。
【請求項４】
工程（ａ）は、前記重質炭化水素画分（１０１）を、好ましくは２８０℃～４５０℃の温度に予熱する工程と、場合による、熱分解油画分（１０２）を予熱する工程とを含み、その後に供給原料を第１の水素化転化セクション（２０）の第１の水素化転化反応器に導入する、請求項１～３のいずれか１つに記載の方法。
【請求項５】
熱分解油画分（１０２）は、前記供給原料の１重量％～４５重量％、好ましくは前記供給原料の２重量％～３０重量％、好ましくは前記供給原料の２重量％～２５重量％、より優先的には前記供給原料の３重量％～２０重量％を構成する、請求項１～４のいずれか１つに記載の方法。
【請求項６】
供給原料は、前記熱分解油画分（１０２）および前記重質炭化水素画分（１０１）から

構成され、前記熱分解油画分（１０２）は、前記供給原料の１重量％～４５重量％、好ましくは２重量％～３０重量％を構成し、重質炭化水素画分（１０１）は、供給原料の５５重量％～９９重量％、好ましくは７０重量％～９８重量％を構成する、請求項１～５のいずれか１つに記載の方法。

【請求項７】

熱分解油画分（１０２）は、プラスチック熱分解油である、請求項１～６のいずれか１つに記載の方法。

【請求項８】

重質炭化水素画分（１０１）は、原油、常圧残油、原油の常圧および／または真空の蒸留から得られた常圧残渣または真空残渣または熱転化、水素化処理、水素化分解または水素化転化のユニットを起源とする流出物、潤滑油の製造のためのユニットから抽出された芳香族留分、脱歴ユニットから得られた脱歴油、脱歴ユニットから得られたアスファルト、直接石炭液化から得られた残留画分、直接石炭液化から得られた真空蒸留物、またはそれらの混合物からなるリストから選ばれる、請求項１～７のいずれか１つに記載の方法。

【請求項９】

重質炭化水素画分（１０１）は、真空残渣であり、好ましくは、原油の一次分画に由来するものである、請求項８に記載の方法。

【請求項１０】

分離工程（ｃ）を含み、当該工程は、工程（ｂ）から得られた第１の水素化転化済み流出物（１０５）の一部または全部を分離して、３５０℃以上の温度で主に沸騰する重質留分を少なくとも生じさせ、かつ、前記重質留分を水素化転化する第２の工程（ｄ）を含む、請求項１～９のいずれか１つに記載の方法。

【請求項１１】

工程（ｂ）、および場合によっては、水素化転化工程（ｄ）における第１の水素化転化セクション（２０）の１基または複数基の水素化転化反応器は、沸騰－噴流ハイブリッド床反応器であり、前記方法は、触媒前駆体（１０４）を供給原料に導入する工程も含み、前記触媒前駆体（１０４）は、好ましくは、２－エチルヘキサン酸モリブデンを含んでおり、その後に、第１の水素化転化セクション（２０）の前記少なくとも１基の第１の沸騰－噴流ハイブリッド床反応器への前記供給原料の注入を行い、コロイド状または分子状の触媒、好ましくはモリブデンジスルフィドを含むものが、前記供給原料が硫黄と反応する時に形成されるようにする、請求項１～１０のいずれか１つに記載の方法。

【請求項１２】

第１の水素化転化触媒、および場合による第２の水素化転化触媒は、少なくとも１種の第ＶＩＩＩ族非貴金属、および少なくとも１種の第ＶＩＢ族金属を含有し、および無定形担体を含み、該第ＶＩＩＩ族非貴金属は、ニッケルおよびコバルトから選ばれ、好ましくは、ニッケルであり、該第ＶＩＢ族金属は、モリブデンよびタングステンから選ばれ、好ましくは、モリブデンであり、該無定形担体は、好ましくは、アルミナである、請求項１～１１のいずれか１つに記載の方法。

【請求項１３】

工程（ｂ）および場合による工程（ｄ）を実行する際の温度は、４０５℃～４５０℃である、請求項１～１２のいずれか１つに記載の方法。

【請求項１４】

場合による中間分離工程（ｃ）を、分離セクションにおいて実行し、前記分離セクションおよび／または工程（ｅ）における分画セクション（３０）は、水溶液との接触により少なくとも１つの分離済み留分を洗浄するための手段を含む、請求項１～１３のいずれか１つに記載の方法。

【請求項１５】

分画工程（ｅ）からの重質液状生成物（１０６ｂ）および／または他の１種または複数種の生成物をさらに処理する工程（ｆ）も含み、前記工程（ｆ）は、水素化処理、水蒸気分解、流動床接触分解、水素化分解、脱歴、潤滑油抽出からなるリストから選ばれる少な

くとも１回の工程、好ましくは水素化処理セクションにおける固定床水素化処理工程（ｆ２）を含んでおり、前記水素化処理セクションは、好ましくは、ｎ個の触媒床を含有している少なくとも１基の固定床反応器を含んでおり、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み、前記水素化処理セクションに、工程ｅ）からの液状生成物の少なくとも一部と、水素を含んでいるガス状流れとを給送し、水素化処理済み流出物を得る、請求項１～１４のいずれか１つに記載の方法。

【請求項１６】

請求項１～１５のいずれか１つに記載の方法を介して得られた生成物。

【請求項１７】

請求項１６に記載の水素化転化済み流出物であって、第１の水素化転化工程（ｂ）または第２の水素化転化工程（ｄ）の終結の際に得られ、前記流出物の前記液状部分の全重量に相対して、５重量ｐｐｍ以下の含有率のケイ素、および／または１０重量ｐｐｍ以下の含有率の塩素元素を含んでいる液状部分を含んでいる、水素化転化済み流出物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、重質炭化水素画分、とりわけ、沸点が最低３００℃である部分を最低５０重量％、好ましくは最低８０重量％で、およびプラスチックの熱分解油および／または固体回収燃料（solid recovery fuel：ＳＲＦ）の熱分解油をより低い割合で含有している重質炭化水素画分を主として含み、不純物でいっぱいの供給原料の水素化転化の分野に関する。重質炭化水素画分は、原油である場合があるか、または、蒸留および／または精製から得られる場合があり、典型的には、常圧残油であり、これは、原油の常圧および／または真空の蒸留からの残渣である。好ましくは、重質炭化水素画分は、最低５０重量％、好ましくは最低８０重量％の沸点が最低４５０℃である炭化水素から構成される真空残渣タイプのものである。

【０００２】

特に、本発明は、このような混合型供給原料の水素化転化のための方法に関し、沸騰床または沸騰－噴流ハイブリッド床において操作する１基または複数基の反応器を用いる少なくとも１回の水素化転化工程、好ましくは２連続の水素化転化工程を含み、これは、より高い品質、より低い沸点の材料を製造することを目的とし、例えば、燃料の製造または化学製品の製造を目的とする一方で同時に、プラスチック熱分解油および／またはＳＲＦ熱分解油からの不純物の除去を可能にする。

【背景技術】

【０００３】

過去数年にかけて、燃料および化学産業は、従来の石油生成物以外の生成物、例えば、再生可能な起源の生成物、例えば、植物または動物の油または廃棄物、例えば、プラスチックまたは使用済み油からの油を、化石起源の生成物に加えてまたはその代替として組み込む方法の出現を見た。

【０００４】

特に、収集・選別の産業から得られたプラスチックは、熱分解の工程を経ることができ、とりわけ、熱分解油を得るようにする。これらの熱分解油は、一般的に、発電のために焼却され、かつ／または、産業用または都市暖房用のボイラにおいて燃料として用いられる。

【０００５】

固体回収燃料（solid recovered fuels：ＳＲＦｓ）は、廃棄物燃料（refuse-derived fuel：ＲＤＦ）とも呼ばれ、それらが、家庭廃棄物およびそれ同様の廃棄物、経済活動からの廃棄物または建設および解体の廃棄物を起源とするかどうかにかかわらず、エネルギー回収のために調製される固体の危険でない廃棄物である。ＳＲＦは、一般に、任意の可燃性廃棄物、例えば、使用済みタイヤ、食品副産物（脂肪、動物粉など）、ビスコースおよび木材の廃棄物、シュレッダーから得られた軽量破片（例えば、中古車両、電気

・電子機器（ＷＥＥＥ）、家庭および商業の廃棄物、ある一定の都市廃棄物を含む種々のタイプの廃棄物のリサイクルからの残渣、プラスチック廃棄物、テキスタイルまたは木材その他の混合物である。ＳＲＦは、一般に、プラスチック廃棄物を含有する。現在、ＳＲＦは、主にエネルギーとしてアップグレードされている。それらは、混焼施設（石炭および亜炭の発電所、セメント工場、石灰窯）若しくは家庭廃棄物焼却ユニットにおいて化石燃料の代替として直接的に、またはエネルギーアップグレード専用の熱分解ユニットにおいて間接的に用いられ得る：ＳＲＦ熱分解油は、このように一般に、発電のために燃焼されるか、さらには、工業用若しくは都市暖房用のボイラにおける燃料として用いられる。

【０００６】

プラスチック熱分解油およびＳＲＦ熱分解油は、精製処理を介してアップグレードされることもでき、燃料、例えば、ガソリンまたはディーゼル、および／または化学産業の種々のポリマーの製造のための化学物質、例えば、オレフィンを生じさせる。

【０００７】

しかしながら、このプラスチック熱分解油およびＳＲＦ熱分解油のアップグレードのための他のルートは、これらの油の特定の組成、特に、それらが含有する不純物によって発生した課題と直面され、これらの油の組成は、それ自体、プラスチック廃棄物またはＳＲＦの成分の多様性に関連する。

【０００８】

具体的には、プラスチック廃棄物またはＳＲＦ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、ポリ塩化ビニルおよび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、染料または重合触媒の残留物を含有する場合があり、さらには、選別センタにおける分離操作を起源とする他の高度に多様な有機または無機の不純物を含有する場合があり、その操作の選択性は、完全でない場合がある。

【０００９】

プラスチック熱分解またはＳＲＦ熱分解から得られた油は、このように一般的に、多くのジオレフィンおよび不純物、特に、金属、ケイ素、あるいはまたハロゲン化化合物、とりわけ、塩素ベースの化合物、ヘテロ元素、例えば、硫黄、酸素および窒素、不溶性物質を、しばしば高くかつ一定の精製ユニット、例えば、固定床水素化処理ユニットと適合できない可能性がある含有率で含む。

【００１０】

これらの油の処理は、操作性の問題、とりわけ、腐食、コーキングまたは触媒の失活の問題、あるいはまた標的ポリマーの適用における不適合性の問題を提示する可能性がある。例えばジオレフィンが存在すると、ガム状物の形成によって特徴付けられる熱分解油の不安定性の問題が発生することがよくある。熱分解油中に場合によっては存在するガム状物および不溶性物は、機器内の目詰まりの問題を起こす可能性がある。

【００１１】

特許出願（特許文献１）には、例えば、プラスチック廃棄物のリサイクルのための非常に一般的でかつ相対的に複雑な全体的方法が提供され、プラスチック廃棄物の熱分解の実際の工程から水蒸気分解工程までの範囲にわたり、これにより、石油化学の分野において高度にアップグレード可能である生成物、例えば、オレフィンおよび芳香族化合物を生じさせることが可能となる。この方法は、とりわけ、熱分解から直接的に得られた液相の、好ましくは固定床における水素化分解の工程を含む。

【００１２】

特許出願（特許文献２～４）には、プラスチック熱分解油の処理のための方法が記載されており、とりわけ、プラスチック熱分解の選択的水素化の工程および水素化済み流出物の固定床水素化処理の工程を含んでいる。水素化処理済み流出物の水による特定の分離と、その後の分離された炭化水素流れの分画とから得られたナフサ留分は、水蒸気分解器に送られるか、または、燃料ベースとして用いられることができる。特許出願（特許文献３

および４）によると、この方法は、水素化処理工程の後に固定床における水素化分解の１回または２回の工程を組み込み、重質留分を少なくとも部分的にナフサ留分に水素化分解により変換することによって重質留分の収率を最小にしかつナフサ留分の収率を最大にし、これは、水蒸気分解ユニットに一般に支持される留分である。

【００１３】

プラスチック熱分解油中の不純物の含有率に起因して、とりわけ、それらが不純物を大量に含んでいる場合に、固定床において操作される水素化処理ユニットの触媒の失活が観察される可能性があり、これにより、サイクル時間が短くなる。実際に、固定床ユニットの主要な制約は、触媒を交換するためにユニットが運転停止される必要があるという事実にある。さらに、プラスチック熱分解油、とりわけ、ジオレフィンおよび不純物を大量に含むものは、目詰まりの問題を、とりわけ、予熱炉、供給原料／流出物の交換器においてまたは固定床触媒反応器の床頭部上で引き起こす可能性がある。

【００１４】

未公開の特許出願FR 20/09750には、プラスチック熱分解油および／またはＳＲＦ熱分解油を処理するための方法が記載されており、とりわけ、任意選択に事前水素化済み供給原料の沸騰床、噴流床および／または移動床の水素化転化を含んでいる。供給原料は、プラスチック熱分解油および／またはＳＲＦ熱分解油を最低５０重量％で含有し、好ましくは、プラスチック熱分解油および／またはＳＲＦ熱分解油から構成される。水による分離、分離済み炭化水素ベースの流れの分画、３８５℃－留分の水素化処理および水素化処理済み流れの分画の連続の工程の後に、水蒸気分解ユニットに適した液状流出物が得られる。沸騰床、噴流床および／または移動床の水素化転化工程の使用により、長い水素化転化ユニットのサイクル時間が，ユニットを停止させることなくフレッシュな触媒を加えかつ使用済み触媒を抜き出すシステムのこのタイプのユニットにおける従来の使用の結果として可能になる。これは、触媒の失活を補填し、この触媒の失活は、供給原料の不純物によって引き起こされる場合があるが、触媒床の目詰まりが問題である固定床反応器におけるのとは異なっている。さらに、水素化処理の上流でのこの水素化転化工程により、上流の水素化転化ユニットにおいて部分的に実行される水素化処理反応の力でより長い水素化処理ユニットのサイクル時間が可能となり、水素化転化中の重質化合物の少なくとも一部のより軽質の化合物への転化に起因してより簡単な水素化処理が可能となる。

【００１５】

未公開の特許出願FR 21/04873には、特許出願FR 20/09750の方法と同様であるプラスチック熱分解油および／またはＳＲＦ熱分解油を処理するための方法が記載されており、当該方法において、とりわけ、水素化転化工程と水素化処理工程との間に分離工程は存在しない。

【００１６】

未公開の特許出願FR 21/04874には、プラスチック熱分解油と再生可能な供給源からの供給原料、例えば、植物油との同時処理のための方法が記載されており、これは、特許出願21/04873の方法と同様であり、当該方法において、プラスチック熱分解油は、場合によっては、事前に水素化されて、水素化脱金属工程に送られ、脱金属済み流出物は、次いで、水素化処理工程に送られる。水素化脱金属および水素化処理の工程は、沸騰床において実行されてよい。再生可能な供給源からの供給原料は、水素化工程、および／または水素化脱金属工程および／または水素化処理工程に給送される。

【先行技術文献】

【特許文献】

【００１７】

【特許文献１】国際公開第２０１８／０５５５５５号

【特許文献２】仏国特許出願公開第３１０７５３０号明細書（特表２０２３－５１４８９６号公報）

【特許文献３】仏国特許出願公開第３１１３０６０号明細書（特表２０２３－５３５６３８号公報）

【特許文献４】仏国特許出願公開第３１１３０６１号明細書（特表２０２３－５３５６３７号公報）
【発明の概要】
【課題を解決するための手段】
【００１８】
（発明の目的および概要）
本発明は、高レベルの不純物、例えば、金属、硫黄、窒素、コンラドソン炭素およびアスファルテンを一般に含有し、アップグレードすることが困難である重質供給原料、例えば、石油残渣をアップグレードする分野に属し、それらを、燃料としてアップグレードされ得るより軽質の生成物に転化し、例えば、ガソリンまたはガスオイル、または石油化学産業のための原材料を生じさせる。
【００１９】
本発明者らは、驚くべき方法で、不純物でいっぱいのプラスチック熱分解油および／またはＳＲＦ熱分解油をより少ない割合で、化石ベースの重質炭化水素供給原料、典型的には真空残渣に組み入れ、慣例的には沸騰床または沸騰－噴流ハイブリッド床の水素化転化法において処理されること、それ故に、燃料ベースおよび／または他のアップグレード可能な炭化水素の製造を改善することが可能である一方で同時に、水素化転化工程の担持型触媒において、熱分解油中に当初に存在する不純物、例えば、ケイ素を除去し、それ故に、下流工程、例えば、固定床水素化処理において生成物のより容易な加工処理を可能にする一方で、未転化部分の良好な安定性を維持することを実証した。
【００２０】
本発明は、それ故に、化石ベースの重質炭化水素供給原料、とりわけ、真空残渣タイプの当該供給原料の、沸騰床または沸騰－噴流バイブリッド床における水素化転化のための方法を提案し、前記供給原料は、プラスチック熱分解油および／またはＳＲＦ熱分解油をより少ない画分で含み、それ故に、燃料ベースおよび他のアップグレード可能な炭化水素の製造、およびそれ故に、前記画分のアップグレードを可能にする。
【００２１】
それ故に、上に提示された従来技術の課題を克服するため、かつ、上述の目的の少なくとも１つを達成するために、中でも、本発明は、第１の態様により、プラスチック熱分解油および／または固体回収燃料熱分解油の画分および化石ベースの炭化水素重質画分を含み、沸点が最低３００℃である部分を最低５０重量％で含有しておりかつ硫黄および窒素を含有している供給原料を水素化転化するための方法を提案し、前記熱分解油画分は、前記供給原料の５０重量％未満を構成し、前記方法は、以下を含む：
（ａ）　前記供給原料をコンディション調整しかつ第１の多孔質担持型水素化転化触媒を含んでいる第１の沸騰床または沸騰－噴流ハイブリッド床の水素化転化反応器を少なくとも含む第１の水素化転化セクションに導入する工程；
（ｂ）　水素の存在中、前記第１の水素化転化セクションにおける前記供給原料の水素化転化の第１の工程；第１の水素化転化済み流出物を得る；
（ｃ）　場合による、工程（ｂ）から得られた前記第１の流出物の一部または全部を分離する工程；３５０℃以上の温度で主に沸騰する少なくとも１つの重質留分を形成する；
（ｄ）　場合による、第２の水素化転化工程；第２の沸騰床または沸騰－噴流ハイブリッド床の水素化転化反応器を少なくとも含む第２の水素化転化セクションにおいて、工程（ｂ）から得られた前記第１の流出物の一部または全部または場合による工程（ｃ）から得られた前記重質留分を水素化転化し、前記第２の水素化転化反応器は、第２の多孔質担持型触媒を含み、水素の存在中で操作する；第２の水素化転化済み流出物を生じさせる；
工程（ｂ）および場合による工程（ｄ）が実行される際の絶対圧力は、２ＭＰａ～３８ＭＰａであり、その際の温度は、３００℃～５５０℃であり、その際の時空間速度は、０．０５h^{-1}～１０h^{-1}であり、それに伴う水素の量は、５０Nm^3/m^3～５０００Nm^3/m^3である、
（ｅ）　工程（ｂ）からの前記第１の水素化転化済み流出物または工程（ｄ）からの前記

第２の水素化転化済み流出物の全部または一部を、分画セクションにおいて分画する工程；３５０℃以上の温度で主に沸騰する少なくとも１つの重質液状生成物を生じさせる；前記重質液状生成物は、５４０℃以上の温度で沸騰する残留画分を含有する。

【００２２】

本発明の１つまたは複数の実施によると、工程（ａ）において、供給原料の熱分解油画分および重質炭化水素画分は、事前混合された後に、第１の水素化転化セクションの前記少なくとも１つの第１の水素化転化反応器に導入される。

【００２３】

本発明の１つまたは複数の実施によると、工程（ａ）において、熱分解油画分および供給原料の重質炭化水素画分は、第１の水素化転化セクションの前記少なくとも１つの第１の水素化転化反応器に別個に導入される。

【００２４】

本発明の１つまたは複数の実施によると、工程（ａ）は、前記重質炭化水素画分を、好ましくは２８０℃～４５０℃の温度に予熱する工程と、場合による、熱分解油画分を予熱する工程とを含み、その後に、供給原料は、第１の水素化転化セクションの第１の水素化転化反応器に導入される。

【００２５】

本発明の１つまたは複数の実施によると、熱分解油画分は、供給原料の１重量％～４５重量％、好ましくは供給原料の２重量％～３０重量％、より優先的には供給原料の２重量％～２５重量％、一層より優先的には供給原料の３重量％～２０重量％を構成する。

【００２６】

本発明の１つまたは複数の実施によると、供給原料は、前記熱分解油画分および前記重質炭化水素画分から構成され、前記熱分解油画分は、前記供給原料の１重量％～４５重量％、好ましくは２重量％～３０重量％を構成し、重質炭化水素画分は、供給原料の５５重量％～９９重量％、好ましくは７０重量％～９８重量％を構成する。

【００２７】

本発明の１つまたは複数の実施によると、熱分解油画分は、プラスチック熱分解油である。

【００２８】

本発明の１つまたは複数の実施によると、重質炭化水素画分は、原油、常圧残油、原油の常圧および／または真空の蒸留から得られた常圧残渣または真空残渣または熱転化、水素化処理、水素化分解または水素化転化のユニットを起源とする流出物、潤滑油の製造のためのユニットから抽出された芳香族留分、脱歴ユニットから得られた脱歴油、脱歴ユニットから得られたアスファルト、直接石炭液化から得られた残留画分、直接石炭液化から得られた真空蒸留物、またはそれらの混合物からなるリストから選ばれる。

【００２９】

本発明の１つまたは複数の実施によると、重質炭化水素画分は、真空物であり、好ましくは、原油の一次分画に由来するものである。

【００３０】

本発明の１つまたは複数の実施によると、本方法は、分離工程（ｃ）を含み、当該工程は、工程（ｂ）からの第１の水素化転化済み流出物の一部または全部を分離して、３５０℃以上の温度で主に沸騰する重質留分を少なくとも生じさせ、本方法は、前記重質留分を水素化転化する第２の工程（ｄ）を含む。

【００３１】

本発明の１つまたは複数の実施によると、工程（ｂ）、および場合によっては、水素化転化工程（ｄ）における第１の水素化転化セクションの１基または複数基の水素化転化反応器は、沸騰－噴流ハイブリッド床反応器であり、前記方法は、触媒前駆体を供給原料に導入する工程も含み、前記触媒前駆体は、好ましくは、２－エチルヘキサン酸モリブデンを含んでおり、その後に、第１の水素化転化セクションの前記少なくとも１基の第１の沸騰－噴流ハイブリッド床反応器への前記供給原料の注入を行い、コロイド状または分子状

の触媒、好ましくはモリブデンジスルフィドを含むものが、前記供給原料が硫黄と反応する時に形成されるようにする。

【００３２】

本発明の１つまたは複数の実施によると、第１の水素化転化触媒、および場合による第２の水素化転化触媒は、少なくとも１種の第ＶＩＩＩ族非貴金属、および少なくとも１種の第ＶＩＢ族金属を含有し、無定形担体を含み、当該第ＶＩＩＩ族非貴金属は、ニッケルおよびコバルトから選ばれ、好ましくは、ニッケルであり、当該第ＶＩＢ族金属は、モリブデンよびタングステンから選ばれ、好ましくは、モリブデンであり、当該無定形担体は、好ましくは、アルミナである。

【００３３】

本発明の１つまたは複数の実施形態によると、工程（ｂ）および場合による工程（ｄ）が実行される際の温度は、４０５℃～４５０℃である。

【００３４】

本発明の１つまたは複数の実施によると、場合による中間分離工程（ｃ）は、分離セクションにおいて実行され、前記分離セクションおよび／または工程（ｅ）における分画セクションは、水溶液との接触により少なくとも１つの分離済み留分を洗浄するための手段を含む。

【００３５】

本発明の１つまたは複数の実施によると、本方法は、分画工程（ｅ）からの重質液状生成物および／または他の１種または複数種の生成物をさらに処理する工程（ｆ）も含み、前記工程（ｆ）は、水素化処理、水蒸気分解、流動接触分解、水素化分解、脱歴、潤滑油抽出からなるリストから選ばれる少なくとも１回の工程、好ましくは水素化処理セクションにおける固定床水素化処理工程（ｆ２）を含んでおり、前記水素化処理セクションは、好ましくは、ｎ個の触媒床を含有している少なくとも１基の固定床反応器を含んでおり、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み、前記水素化処理セクションは、工程ｅ）からの液状生成物の少なくとも一部および水素を含んでいるガス状流れを給送され、水素化処理済み流出物を得る。

【００３６】

第２の態様によると、本発明は、本発明による方法を介して得られた生成物に関する。

【００３７】

１つまたは複数の実施によると、生成物は、第１の水素化転化工程（ｂ）または第２の水素化転化工程（ｄ）の終結の際に得られた水素化転化済み流出物であり、液状部分を含み、当該液状部分は、流出物の前記液状部分の全重量に相対して、５重量ｐｐｍ以下の含有率のケイ素、および／または１０重量ｐｐｍ以下の含有率の塩素元素を含んでいる。

【００３８】

本発明の他の主題および利点は、本発明の特定の例示的な実施形態の以下の説明を読む際に明らかになることになり、これらは、非限定な例として与えられ、当該説明は、以下に記載される添付の図面を参照してなされる。

【発明を実施するための形態】

【００３９】

（図面のリスト）

図１は、本発明による水素化転化法の１つの実施形態を図示する。

【００４０】

図２は、本発明による水素化転化法の別の実施形態を図示する。

【００４１】

図中、同一の参照符号は、同一のまたは類似の要素を示す。

【００４２】

（実施形態の説明）

本発明による方法の実施形態がここから詳細に説明されることになる。以下の詳細な説明において、多くの具体的な詳細が開示され、本方法のより深い理解を提供する。しかし

ながら、本方法は、これらの具体的な詳細なしに実行され得ることが当業者に明らかになる。他のケースにおいて、本説明を不必要に複雑にすることを回避するために周知の特徴は、詳細には記載されない。

【００４３】

本発明のより良好な理解のために少数の定義が下記に与えられる。

【００４４】

本説明において、用語「含むこと（to comprise）」は、「含むこと（to include）」および「含有すること（to contain）」と同義であり（同じものを意味し）、包括的またはオープンエンデッドであり、記載されていない他の要素を排除しない。用語「含むこと（to comprise）」は、排他的なクローズドな用語「からなること（to consist of）」を含むと理解される。

【００４５】

本説明において、表現「ＡとＢとの間の、またはＡ～Ｂの（of between A and B）」は、特に指定がない限り、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。

【００４６】

本発明において、所与のパラメータの異なる値の範囲は、単独でまたは組み合わせで用いられ得る。例えば、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得るか、または、１種の化学的化合物または元素の好適な値の範囲は、別の化学的化合物または元素のより好適な値の範囲と組み合わされ得る。

【００４７】

用語「水素化転化」は、主要な目的が、沸点が最低３００℃、さらには最低４５０℃である重質炭化水素画分を最低５０％で含む供給原料の沸点範囲を低下させることにある方法を指し、当該方法において、供給原料の実質的な部分は、出発供給原料の沸点範囲より低い沸点範囲を有している生成物に転化される。水素化転化は、一般に、より大きい炭化水素分子をフラグメント化して、より小さい数の炭素原子およびより高い水素対炭素の比を有しているより小さい分子フラグメントを与えることを含む。水素化転化の間に実行される反応により、炭化水素分子のサイズを低減させることが可能であり、これは、水素の存在中で炭素－炭素結合を切断することにより行われ、切断された結合および芳香環を飽和させる。水素化転化が行われるメカニズムは、典型的には、フラグメント化の間に、主に熱クラッキングによる炭化水素フリーラジカルの形成を含み、活性な触媒サイトの存在中でのフリーラジカルの末端部またはフラグメントの水素によるキャピングによって続けられる。当然、水素化転化法の間に、典型的には水素化処理に関連する他の反応が行われ得、例えば、とりわけ、供給原料からの硫黄または窒素の除去、または、オレフィンの飽和があり、以下により広範に定義される通りである。

【００４８】

用語「水素化処理」は、一般的には、「ＨＤＴ」と称され、これは、より穏やかな操作を指し、その主要な目的は、不純物、例えば、硫黄、窒素、酸素、ハロゲン化物および痕跡量の金属を供給原料から取り除くことおよびオレフィン類を飽和させることおよび／または炭化水素のフリーラジカルを、それらをそれら自体と反応させるのではなくそれらを水素と反応させることにより安定にすることにある。その主目的は、供給原料の沸点範囲を変化させることにない。それ故に、水素化処理は、とりわけ、水素化脱硫（一般的には「ＨＤＳ」として知られている）反応、水素化脱窒（一般的には「ＨＤＮ」として知られている）反応および水素化脱金属（一般的には「ＨＤＭ」として知られている）反応を含み、水素化、水素化脱酸素（一般的には「ＨＤＯ」として知られている）、水素化脱芳香族、水素化異性化、水素化脱アルキル、水素化分解または水素化脱アルキルの反応およびコンラドソン炭素の低減によって伴われる。水素化処理は、最も多くの場合、固定床反応器を用いて実行されるが、他の反応器が水素化処理のために用いられることもでき、例えば、沸騰床水素化処理反応器がある。

【００４９】

用語「水素化転化反応器」は、供給原料の水素化転化がその主要な目的である任意の容器を指し、例えば、水素および水素化転化触媒の存在中での供給原料の分解（すなわち、沸点範囲の低減）がある。水素化転化反応器は、典型的には、少なくとも１個の入口オリフィスおよび出口オリフィスを含み、当該入口オリフィスを通じて、供給原料 および水素が導入されることができ、当該出口オリフィスからアップグレード済み材料が、抜き出されることができる。具体的には、水素化転化反応器は、それらが熱分解によりより大きな炭化水素分子のフラグメント化を引き起こしてより小さい分子を与えるのに十分な熱エネルギーを有する点でも特徴付けられる。水素化転化反応器の例には、スラリー反応器とも呼ばれる噴流床反応器（三相（液、ガス、固体）を有している反応器；当該反応器において、固体および液体の相、均質相としてふるまうことができる）、沸騰床反応器（三相を有している流動式反応器）、移動床反応器（固体触媒の下向きの移動および液体および気体の上向きまたは下向きの流動を伴う三相を有している反応器）および固定床反応器（担持型触媒の固定床上への液状供給原料の下向きの滴りを伴いながら、水素は、典型的には液と同時に流れるが、場合によっては、いくつかのケースにおいて向流式に流れる三相を有している反応器）が含まれるが、それらに限定されない。

【００５０】

水素化転化反応器についての用語「ハイブリッド床」および「ハイブリッド沸騰床」および「沸騰－噴流ハイブリッド床」は、沸騰床反応器中に維持された多孔質担持型触媒に加えて同伴型触媒を含んでいる沸騰床水素化転化反応器を指す。同様な方法で、水素化転化法について、これらの用語は、それ故に、少なくとも１基の同一の水素化転化反応器における沸騰床および噴流床のハイブリッド操作を含んでいる方法を指す。ハイブリッド床は、必然的に異なる粒子サイズおよび／または密度の２タイプの触媒の混合型床であり、一方のタイプの触媒－「多孔質担持型触媒」－は、反応器内に維持され、他方のタイプの触媒－一般には「スラリー触媒」とも称される「同伴型触媒」－は、反応器から流出物（アップグレードされた供給原料）と同伴される。本発明において、同伴型触媒は、コロイド状触媒または分子状触媒であり、以下に定義される通りである。

【００５１】

用語「コロイド状触媒」および「コロイド分散型触媒」は、コロイド状である、例えば、１μｍ未満のサイズ（径）、好ましくは５００ｎｍ未満のサイズ、より好ましくは２５０ｎｍ未満のサイズ、または１００ｎｍ未満のサイズ、または５０ｎｍ未満のサイズ、または２５ｎｍ未満のサイズ、または１０ｎｍ未満のサイズ、または５ｎｍ未満のサイズである粒子サイズを有している触媒粒子を指す。用語「コロイド状触媒」は、分子状触媒または分子状分散型触媒の化合物を含むが、それに限定されない。

【００５２】

用語「分子状触媒」および「分子状分散型触媒」は、触媒が見出される可能性がある供給原料、不揮発性液状画分、塔底画分、残渣、または他の供給原料または生成物中で本質的に「溶解させられた」または他の触媒の化合物または分子から完全に解離させられた触媒化合物を指す。それらは、ほんの数個の触媒分子のみを一緒に結合されて含有する非常に小さい触媒粒子またはシートも指す（例えば、１５個以下の分子）。

【００５３】

用語「多孔質担持型触媒」、「固体担持型触媒」および「担持型触媒」は、従来の沸騰床および固定床の水素化転化システムにおいて典型的に用いられる触媒を指し、水素化分解または水素化脱金属のために主に設計された触媒および水素化処理のために主に設計された触媒を含む。このような触媒は、典型的には、（Ｉ）大きな表面積および数多くの相互接続チャネルまたは細孔を有している触媒担体および（ｉｉ）活性な触媒の微粒子、例えば、コバルト、ニッケル、タングステンまたはモリブデンのスルフィド、またはこれらの元素の混合型スルフィド（例えば、ＮｉＭｏ、ＣｏＭｏ、その他）を含み、細孔中に分散させられる。担持型触媒は、通常、円筒形押出成形物（ペレット）または球状固体の形態で生じさせられるが、他の形態も可能である。

【００５４】

以下の本文中、用語「熱分解油」は、特に断りのない限り、プラスチックおよび／またはＳＲＦの熱分解から得られた油を意味する。また、簡潔性のために、供給原料の用語「重質炭化水素画分」は、特に明記しない限り、化石ベースの重質炭化水素画分を示す。

【００５５】

本発明による方法およびその機能化は、以下により詳細に説明され、とりわけ、図１および２についての参照がなされ、これらは、本発明による方法の例示的な実施形態の図式的表示であり、本発明のより良好な理解のためにあり、しかしながら、本発明は、これらの実施例に限定されない。

【００５６】

本発明の対象は、プラスチックおよび／またはＳＲＦの熱分解油画分（１０２）および化石ベースの重質炭化水素画分（１０１）を含み、沸点が最低３００℃である部分を最低５０重量％で含有しておりかつ硫黄および窒素を含有している供給原料の水素化転化のための方法を提案することにあり、前記熱分解油画分は、前記供給原料の５０重量％未満を構成し、本方法は、以下の工程を含む：

（ａ）　前記供給原料をコンディション調整して、第１の水素化転化セクション（２０）に導入する工程；当該セクションは、第１の沸騰床または沸騰－噴流ハイブリッド床の水素化転化反応器を少なくとも含み、当該反応器は、第１の多孔質担持型水素化転化触媒を含んでいる；

（ｂ）　水素の存在中、前記第１の水素化転化セクションにおける前記供給原料の水素化転化の第１の工程；第１の水素化転化済み流出物を得る；

（ｃ）　場合による、工程（ｂ）から得られた前記第１の流出物の一部または全部を分離する工程；３５０℃以上の温度で主に沸騰する少なくとも１つの重質留分を形成する；

（ｄ）　場合による、第２の水素化転化工程；第２の水素化転化セクションにおいて、工程（ｂ）から得られた前記第１の流出物または任意選択に、工程（ｃ）から得られた前記重質留分の一部または全部を水素化転化する；当該セクションは、第２の沸騰床または沸騰－噴流ハイブリッド床の水素化転化反応器を少なくとも含む；前記第２の水素化転化反応器は、第２の多孔質担持型触媒を含み、水素の存在中で操作する；第２の水素化転化済み流出物を生じさせる；

工程（ｂ）および場合による工程（ｄ）が実行される際の絶対圧力は、２ＭＰａ～３８ＭＰａであり、その際の温度は、３００℃～５５０℃であり、その際の時空間速度は、０．０５h^{-1}～１０h^{-1}であり、水素の量は、５０Nm^3/m^3～５０００Nm^3/m^3である、

（ｅ）　工程（ｂ）からの前記第１の水素化転化済み流出物または工程（ｄ）からの前記第２の水素化転化済み流出物の全部または一部を、分画セクション（３０）において分画する工程；３５０℃以上の温度で主に沸騰する少なくとも１種の重質液状生成物を生じさせ、前記重質液状生成物は、５４０℃以上の温度で沸騰する残留画分を含有する。

【００５７】

（供給原料）

本発明の本質的な態様によると、供給原料は、主に、化石ベースの重質炭化水素画分と、プラスチック熱分解油および／またはＳＲＦ熱分解油のより少ない画分とを含む。

【００５８】

本発明の好適な実施形態によると、供給原料は、プラスチック熱分解油および／またはＳＲＦ熱分解油の前記より少ない画分と、化石ベースの重質炭化水素画分とから構成される。

【００５９】

本発明による方法は、それ故に、低含有率にあるプラスチック熱分解油および／またはＳＲＦ熱分解油と、化石ベースの重質炭化水素画分との混合物の水素化転化に特化している。

【００６０】

プラスチック熱分解油および／またはＳＲＦ熱分解油の画分は、供給原料（供給原料の

全重量）の５０重量％未満、好ましくは供給原料の１重量％～４５重量％、より優先的には供給原料の２重量％～３０重量％、一層より優先的には供給原料の２重量％～２５重量％、一層より優先的には供給原料の３重量％～２０重量％、一層より好ましくは供給原料の５重量％～２０重量％、さらには供給原料の５重量％～１５重量％を構成する。

【００６１】

供給原料は、これらの２つの画分：熱分解油画分および重質炭化水素画分のみから構成され得、熱分解油画分および重質炭化水素画分の合計は、供給原料の１００重量％を形成する。重質炭化水素画分は、好ましくは供給原料が前記重質炭化水素画分と、熱分解油画分とから構成される場合に、供給原料の５５重量％～９９重量％、好ましくは供給原料の７０重量％～９８重量％、より優先的には供給原料の７５重量％～９８重量％、一層より優先的には供給原料の８０重量％～９７重量％、一層より好適には供給原料の８０重量％～９５重量％、さらには供給原料の８５重量％～９５重量％を構成することができる。

【００６２】

本発明によると、「プラスチック熱分解油またはＳＲＦ熱分解油」は、油であり、有利には、室温で液体の形態にあり、プラスチック、好ましくはプラスチック廃棄物、とりわけ、収集および選別のチャネルを起源とするもの、またはＳＲＦの熱分解を起源とするものの熱分解から得られる。それは、特に、炭化水素化合物、とりわけ、パラフィン類、オレフィン類、ナフテン類および芳香族類の混合物を含む。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、前記油は、最高７０重量％のパラフィン類、最高９０重量％のオレフィン類および最高９０重量％の芳香族類を含む場合があり、パラフィン類、オレフィン類および芳香族類の合計は、炭化水素化合物の１００重量％に等しいと理解される。

【００６３】

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

【００６４】

熱分解油は、不純物、例えば、金属、とりわけ、鉄、ケイ素またはハロゲン化化合物、とりわけ、塩素化化合物を含む場合があり、通常は、それらを含む。これらの不純物は、熱分解油中に高含有率で存在する場合があり、例えば、ハロゲン化化合物（例えば、塩素化化合物）によって提供されるハロゲン元素（例えば、塩素）の重量で最高５００重量ｐｐｍ、さらには最高１０００重量ｐｐｍ、さらには最高５０００重量ｐｐｍ、金属性または半金属性の元素の重量で最高２５００重量ｐｐｍ、さらには最高１０，０００重量ｐｐｍである。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、金属性の性質の汚染物質にたとえられてよく、金属または金属性または半金属性の元素と呼ばれる。熱分解油は、最高２００重量ｐｐｍ、さらには最高１０００重量ｐｐｍのケイ素、および最高１５重量ｐｐｍ、さらには最高１００重量ｐｐｍの鉄を含む場合がある。熱分解油は、他の不純物、例えば、ヘテロ元素、とりわけ、硫黄化合物、酸素化合物および／または窒素化合物よって提供されるものを、ヘテロ元素の重量で一般に２０，０００重量ｐｐｍ未満、好ましくはヘテロ元素の重量で１０，０００重量ｐｐｍ未満の含有率で含む場合もある。

【００６５】

本発明による方法は、不純物でいっぱいの熱分解油を、以下により詳細に定義されるような重質炭化水素供給原料との組み合わせで処理するために特に適している。用語「不純物でいっぱい」は、熱分解油が以下の特性を有していることを意味する：

－　芳香族化合物の含有率は、０～９０重量％、しばしば２０重量％～９０重量％であり、これは、５０重量％～９０重量％であってよい；

－　ハロゲン化化合物の含有率は、２重量ｐｐｍ～５０００重量ｐｐｍ、しばしば２００重量ｐｐｍ～５０００重量ｐｐｍであり、これは、５００重量ｐｐｍ～５０００重量ｐｐ

ｍであってよい；
－　金属元素の含有率は、１０重量ｐｐｍ～１０,０００重量ｐｐｍ、しばしば２０００重量ｐｐｍ～１０，０００重量ｐｐｍであり、これは、２２５０重量ｐｐｍ～５０００重量ｐｐｍであってよい；
－　金属元素は、鉄元素を含み、含有率は、０重量ｐｐｍ～１００重量ｐｐｍ、しばしば１０重量ｐｐｍ～１００重量ｐｐｍであり、これは、１５重量ｐｐｍ～１００重量ｐｐｍであってよい；
－　ケイ素元素の含有率は、０重量ｐｐｍ～１０００重量ｐｐｍ、しばしば５０重量ｐｐｍ～１０００重量ｐｐｍ、さらには８０重量ｐｐｍまたは１００重量ｐｐｍ～１０００重量ｐｐｍであり、これは、２００重量ｐｐｍ～１０００重量ｐｐｍであってもよい。

【００６６】
本発明による方法は、不純物を大量に含む熱分解油を、以下に詳細に定義されるような重質炭化水素供給原料との組み合わせで処理するために特に適している。用語「不純物を大量に含んだ」は、熱分解油が以下の特性を有することを意味する：
－　芳香族化合物の含有率は、３５０重量％～７０重量％である；
－　ハロゲン化化合物の含有率は、５００重量ｐｐｍ～５０００重量ｐｐｍである；
－　金属元素の含有率は、３００重量ｐｐｍ～５０００重量ｐｐｍである；
－　金属元素は、鉄元素を含み、含有率は、１５重量ｐｐｍ～１００重量ｐｐｍである；
－　ケイ素元素の含有率は、２００重量ｐｐｍ～１０００重量ｐｐｍである。

【００６７】
ＳＲＦおよび／またはプラスチックの熱分解油は、熱的または触媒的な熱分解の処理から得られてよいか、あるいはほかに、水素化熱分解（触媒および水素の存在中での熱分解）によって調製されてよい。

【００６８】
本発明による方法の供給原料の化石ベースの重質炭化水素画分は、沸点が最低３００℃、好ましくは最低３５０℃、一層より好ましくは最低３７５℃である部分を、最低５０重量％、好ましくは最低８０重量％で含有している重質炭化水素画分である。

【００６９】
供給原料のこの重質炭化水素画分は、原油であってよいか、または、精油所における原油の精製または別の化石炭化水素供給源の処理を起源としてよい。

【００７０】
供給原料の重質炭化水素画分は、原油、常圧残油であってよいか、または、原油の常圧および／または真空の蒸留からの常圧残渣および／または真空残渣を含んでよいか、または、それから構成されてよい。

【００７１】
供給原料の重質炭化水素画分は、熱転化、水素化処理、水素化分解および／または水素化転化のユニットを起源とする流出物の常圧および／または真空の蒸留から得られた常圧および／または真空の残渣から構成されることもできる。

【００７２】
好ましくは、供給原料の重質炭化水素画分は、沸点が最低４５０℃、好ましくは最低５００℃、一層より好ましくは最低５４０℃である部分を最低５０重量％、さらには最低８０重量％で含有している重質炭化水素であり、例えば、真空残渣がある。

【００７３】
有利には、供給原料の重質炭化水素画分は、１つまたは複数の真空残渣から構成される。真空残渣は、直接的に原油からのものであることができ、または、他の精製ユニット、とりわけ、残渣の水素化処理、残渣の水素化分解または残渣のビスブレーキング等からのものであることができる。好ましくは、真空残渣は、原油の一次（直留（straight-run：ＳＲ））分画の真空蒸留塔からの真空残渣である。

【００７４】
供給原料の重質炭化水素画分は、潤滑油製造ユニットから抽出された芳香族留分、ＤＡ

Ｏ（ｄｅａｓｐｈａｌｔｉｎｇ ｕｎｉｔ ｒａｆｆｉｎａｔｅｓ：脱歴ユニットラフィネート）としても知られている、脱歴ユニットからの脱歴油、脱歴ユニットからのアスファルト（脱歴ユニット残渣）から構成されてもよい。

【００７５】

供給原料の重質炭化水素画分は、沈降油（ｓｅｔｔｌｉｎｇ ｏｉｌ）またはリサイクル油（典型的には、３６０℃から５５０℃までの沸騰範囲を有している）から構成されてもよく、例えば、ＦＣＣ流動床接触分解流出物、例えば、重質サイクルオイル（ＨＣＯ）またはスラリー油（ＳＬＯ）がある。

【００７６】

供給原料の重質炭化水素画分は、直接的な石炭液化からの残留画分（例えば、Ｈ－Ｃｏａｌ（登録商標）法からの常圧残渣および／または真空残渣）、または直接的な石炭液化、例えば、Ｈ－Ｃｏａｌ（登録商標）法からの真空蒸留物であってもよい。

【００７７】

化石起源の全てのこれらの画分は、本発明により処理される供給原料の重質炭化水素画分を単独でまたは混合物として構成するために用いられることができる。

【００７８】

１つまたは複数の実施によると、重質炭化水素画分は、以下の供給原料：原油、常圧残油、原油の常圧または真空の蒸留（好ましくは、原油の一次分画）からの常圧残渣または真空残渣、直接的な石炭液化法を介して得られた常圧または真空の蒸留からの常圧残渣または真空残渣の少なくとも１種を単独でまたは混合物として含み、それらから構成されてよく、好ましくは、原油の真空蒸留（好ましくは、原油の一次分画）からの真空残渣である。

【００７９】

本発明により処理される供給原料の重質炭化水素画分は、不純物、例えば、硫黄および窒素を含有する。それは、不純物、例えば、金属、コンラドソン炭素およびアスファルテン、特に、C_7アスファルテンを含有する場合もあり、これらは、ヘプタンに不溶である。

【００８０】

金属含有率は、２０重量ｐｐｍ以上、好ましくは１００重量ｐｐｍ以上であってよい。

【００８１】

硫黄含有率は、０．１重量％以上、さらには０．５重量％以上または１重量％以上であってよく、２重量％以上であってよい。

【００８２】

窒素含有率は、通常、１重量ｐｐｍ～８０００重量ｐｐｍ、より一般的には２００重量ｐｐｍ～８０００重量ｐｐｍ、例えば２０００重量ｐｐｍ～８０００重量ｐｐｍである。

【００８３】

C_7アスファルテン（規格ASTM D6560に準拠し、規格NF T60-115にも相当するヘプタンに不溶である化合物）の含有率は、最小限１重量％に及ぶ可能性があり、しばしば、３重量％以上である（ＤＡＯを本質的に含んでいる重質炭化水素画分を除く）。C_7アスファルテンは、残留留分の転化を、コークとして一般に知られている重質炭化水素残渣を形成するそれらの能力、および水素化処理および水素化転化のユニットの操作性を著しく制限するセジメントを生じさせるそれらの傾向の両方によって阻害するように知られている化合物である。

【００８４】

コンラドソン炭素含有率は、３重量％以上、さらには最低５重量％である場合がある。コンラドソン炭素の含有率は、規格ASTM D482によって定義され、標準の温度および圧力の条件下での熱分解の後に生じた炭素残渣の量の当業者にとって周知な評価を表す。

【００８５】

重質炭化水素画分の金属、硫黄、窒素、アスファルテンおよびコンラドソン炭素のこれらの含有率は、供給原料の重質炭化水素画分の全重量の重量％として表される。

【００８６】
１つまたは複数の実施によると、本発明による方法の供給原料は、低含有率で、典型的には、供給原料の重量で１重量％～２０重量％、さらには１重量％～１０重量％または５重量％で、植物および／または動物の油または脂肪画分、および／またはリグノセルロース性のバイオマスの熱的および／または触媒的な転化のための方法から得られた炭化水素画分、例えば、種々の液化法、例えば、水熱液化または熱分解によるリグノセルロース性のバイオマスから生じた油を含む場合があり、この油は、次いで、プラスチック熱分解油および／またはＳＲＦ熱分解油および化石ベースの重質炭化水素画分と共処理される。
【００８７】
植物および／または動物の起源の油脂は、トリグリセリドおよび／または遊離の脂肪酸および／またはエステルを含有する。植物油は、有利には、粗製であってもまたは完全にまたは部分的に精製されてもよく、以下の植物から得られてよく、このリストは、限定的ではない：菜種、ヒマワリ、大豆、ヤシ、パーム核、オリーブ、ココナッツ、ジャトロファ（フランス語でphysic nut）、ヒマシ油植物、綿、落花生、亜麻または海藻。藻類油や魚油も関連がある。植物および／または動物の起源の油脂は、廃棄物の油脂であることができ、例えば、廃棄調理油がある。動物脂肪は、豚の脂肪または食品産業からのまたはケータリング産業から得られた残留物から構成される脂肪から選ばれ得る。
【００８８】
用語「リグノセルロース性のバイオマス」は、植物またはそれらの副生物に由来する化合物を指し、セルロース、ヘミセルロース（炭水化物ポリマー）および／またはリグニン（芳香族ポリマー）によって形成される群から選ばれる成分を含む。
【００８９】
１つまたは複数の実施によると、本発明による方法の供給原料は、植物および／または動物の油または脂肪の部分、またはリグノセルロース性のバイオマスの熱的および／または触媒的な転化のための方法から得られた炭化水素部分、例えば、バイオマス熱分解油を含まない。
【００９０】
（（ａ）供給原料をコンディション調整しかつ第１の水素化転化反応器に注入する工程）
本発明による方法は、供給原料をコンディション調整しかつ第１の水素化転化セクション（２０）に導入する工程（ａ）を含み、当該セクションは、第１の沸騰床またはハイブリッド床の反応器を少なくとも含んでおり、当該反応器は、第１の多孔質担持型水素化転化触媒を含んでいる。
【００９１】
用語「供給原料のコンディション調整」は、前記供給原料を水素化転化工程ｂ）に適した状態とすること、とりわけ、それを第１の水素化転化反応器における水素化転化に適した温度および圧力の条件下とすることを意味し、場合によっては、プラスチック熱分解油および／またはＳＲＦ熱分解油の画分および重質炭化水素画分を混合した後に供給原料を反応器に導入し、場合によっては、プラスチック熱分解油および／またはＳＲＦ熱分解油の画分から固体粒子を（ろ過、遠心分離、静電分離、水溶液による洗浄、吸着等によって）除去する。
【００９２】
具体的には、プラスチック熱分解油および／またはＳＲＦ熱分解油の画分（１０２）は、供給原料の重質炭化水素画分（１０１）と事前に混合された後に、第１の水素化転化工程（ｂ）における第１の水素化転化反応器に入ることができる。このケースにおいて、２つの画分が、事前に加熱されて、それらが液体の状態にあることを保証してよく、その後に、当業者に知られている任意の加熱デバイスによって混合される。あるいは、とりわけ、熱分解油画分が周囲温度で液体であり、ポンプ輸送可能であるならば、重質炭化水素画分（１０１）のみが加熱されることができる。この混合は、図１に表されるように、混合が随意に活動的であることが可能である専用の容器（１０）（例えば、インペラロータま

たはプロペラを備えたポンプ）において、または、生成物を輸送する２つの導管の接続によって直接的に実行されてよい。後者のケースにおいて、混合物の均一性は、インラインの静的ミキサの設置によって保証され得、この技術は、当業者に周知である。

【００９３】

画分を混合することによって、より均質な供給原料（１１４）は、第１の水素化転化反応器に導入され、これは、例えば、触媒の良好な流動化、および反応器一般の良好な流体力学的機能化に有利となる。それにより、共通の設備、例えば、オーブン、供給原料分配器、水素を供給原料と混合するためのミキサ、例えば、Ｔミキサタイプのものの使用が可能となる場合もあり、投資コストを削減することの方に貢献することができる。

【００９４】

別の可能性が図２に示され、第１の水素化転化工程（ｂ）における第１の水素化転化反応器へのプラスチック熱分解油および／またはＳＲＦ熱分解油の画分（１０２）および重質炭化水素画分（１０１）の個々の注入である。この注入様式が好適であってよいのは、２つの画分の間の化学的な非適合に関連するあらゆる問題（例えば、相分離またはアスファルテンの沈殿のリスク）を回避するため、あるいはほかに、予熱オーブンの考えられる加速されたファウリング（プラスチック熱分解油および／またはＳＲＦ熱分解油のジオレフィンおよびオレフィンの高含有率は、ガム状物の形成をもたらす可能性がある）を防止するためである。

【００９５】

これらの２つの代わりの実施形態、すなわち、第１の水素化転化反応器への画分の導入の前にそれらを混合するか混合しないことによると、供給原料、特に、供給原料の重質炭化水素画分（１０１）は、第１の水素化転化反応器における水素化転化に適した温度、すなわち、第１の水素化転化反応器における標的温度に有利に達するような温度に加熱される。これは、本説明において、予熱工程と参照されることになる。水素化転化反応器中の前記標的温度、すなわち、水素化転化工程の間の温度は、一般に、予熱温度ではないことが指摘され、これは、慣例的に、水素化転化反応器における標的温度より低い。

【００９６】

重質炭化水素画分の予熱が実行される際の温度は、好ましくは２８０℃～４５０℃、一層より好ましくは３００℃～４００℃、一層より好ましくは３２０℃～３６５℃である。

【００９７】

この予熱は、とりわけ、前記画分が画分（１０１）とは別に第１の水素化転化反応器に注入されるならば、熱分解油画分（１０２）を加熱することを含む場合もある；しかしながら、好ましくは、重質炭化水素画分（１０１）についてより低い温度にある。有利には、熱分解油画分（１０２）は、重質炭化水素画分（１０１）とは別に第１の反応器に注入される場合に、室温、例えば、１５℃と、３５０℃との間、好ましくは１００℃～３５０℃、より優先的には１００℃～２５０℃、一層より優先的には１００℃と２３０℃未満との間、さらには１５０℃と２００℃未満との間の温度に加熱されてよい。

【００９８】

２つの画分の混合物のケースにおいて、予熱は、混合の後、その前またはその最中に実行され得る。

【００９９】

予熱が画分（１０１）および（１０２）毎に個々に実行され、画分（１０１）および（１０２）が、次いで、混合される１つの実施形態によると、プラスチック熱分解油および／またはＳＲＦ熱分解油の画分（１０２）は、重質炭化水素の画分（１０１）より低い温度に予熱され、熱分解油画分（１０２）中のオレフィンおよびジオレフィンの存在に起因するガム状物の形成および／または予熱設備（例えば、炉および／または熱交換器）のコーキングを制限するようにする。この実施形態によると、プラスチック熱分解油および／またはＳＲＦ熱分解油の画分（１０２）の予熱温度は、好ましくは２３０℃未満、好ましくは２００℃未満、より優先的には１７５℃以下、大いに好ましくは１００℃以下である。この実施形態によると、重質画分（１０１）は、熱分解油画分（１０２）と混合する前

に、２８０℃～４５０℃、一層より好ましくは３００℃～４００℃、一層より好ましくは３２０℃～３６５℃の温度に予熱されてよい。

【０１００】

重質炭化水素の画分（１０１）および熱分解油の画分（１０２）が混合される別の実施形態によると、熱分解油の画分（１０２）は、それを重質炭化水素の画分（１０１）と混合することによって間接的に加熱され（すなわち、異なる温度を有している前記２つの画分を接触しているように配置することによる２つの画分の間の熱交換）、これは、好ましくは２８０℃～４５０℃、一層より好ましくは３００℃～４００℃、一層より好ましくは３２０℃～３６５℃に予熱され、標的水素化転化温度が、第１の水素化転化反応器において達成されるようにすることができる。

【０１０１】

まだ別の実施形態によると、予熱されるのは、重質炭化水素画分（１０１）および熱分解油画分（１０２）の混合物であり、有利には、すぐ下記のような加熱手段を用い（例えば、炉、熱交換器など）、好ましくは２８０℃～４５０℃、一層より好ましくは３００℃～４００℃、一層より好ましくは３２０℃～３６５℃とされ、標的水素化転化温度は、第１の水素化転化反応器において達成され得るようにする。

【０１０２】

１つの実施形態によると、予熱は、供給原料と、予熱済み水素を含みかつ典型的には３５０℃～５６０℃、例えば約５００℃または５４０℃の温度を有している流れ（図中に示されない）との間の熱交換を含んでもよく、標的水素化転化温度は、第１の水素化転化反応器において達成され得るようにする。

【０１０３】

前記供給原料を予熱することができる当業者に知られている任意の手段が用いられ得る。使用がなされてよいのは、予熱オーブンとして一般に知られている少なくとも１個のオーブンであり、当該オーブンは、例えば、少なくとも１個の加熱の区画、および／または供給原料が内部に流れるチューブ、供給原料をH_2と混合するためのミキサ、任意の適切なタイプの熱交換器、例えば、その中を供給原料が流れる管状またはスパイラル状の熱交換器などを含んでいる。

【０１０４】

第１の水素化転化反応器にそれが導入される前に、供給原料は、加圧工程に供され、第１の水素化転化反応器において普及している圧力に、例えば、適切なポンプによって合わされる。この加圧工程は、好ましくは、予熱工程の前に実行される。

【０１０５】

１つまたは複数の実施形態によると、プラスチック熱分解油および／またはＳＲＦ熱分解油の画分（１０２）は、最初に、ろ過工程および／または遠心分離工程および／または静電分離工程および／また水溶液は用いる洗浄工程および／または吸着工程を経てよく、プラスチック熱分解油および／またはＳＲＦ熱分解油中に自然に存在する場合がある不純物を取り除くようにし、とりわけ、固体粒子を取り除くようにする。

【０１０６】

第１の水素化転化反応器へのその導入の前に、供給原料は、同伴型触媒前駆体（１０４）と混合されてよく、例えば、重質炭化水素画分（１０１）は、図１および２に表されるように、同伴型触媒前駆体（１０４）と混合されてよく、同伴型触媒が、とりわけ、硫黄との反応によって形成された場合に、同伴型触媒が、コロイド状または分子状の触媒を供給原料中に分散されて含むことになるようにする。

【０１０７】

同伴型触媒前駆体（１０４）は、熱分解油画分（１０２）と混合された後に、このものを重質炭化水素画分（１０１）と混合してもよい（図１に表されていない）か、または、前記画分（１０１）および（１０２）の混合によって形成された供給原料（１１４）（図２に表されない）と混合されてよく、重質炭化水素画分（１０１）と同伴型触媒前駆体（１０４）との間の混合物のための下記に記載されるのと同様にして行われるが、ただし、

触媒前駆体を熱分解油画分（１０２）と混合するための温度は、好ましくは２３０℃未満、さらには２００℃未満である（任意のケースにおいて、好ましくは、触媒前駆体の本質的部分が分解し始める温度を下回る温度で行われる）。

【０１０８】

本発明の目的のために、触媒前駆体は、場合によっては希釈され、上に定義されるような供給原料の一部を形成せず、供給原料は、プラスチック熱分解油および／またはＳＲＦ熱分解油の画分および重質炭化水素画分を含むことが明記される。

【０１０９】

同伴型触媒前駆体は、当業者に知られている任意の金属触媒前駆体から選ばれてよく、このものは、水素および／またはH_2Sおよび／または任意の他の硫黄源の存在中でコロイド状または分子状に分散した触媒（すなわち、同伴型触媒）を形成することができ、かつ、第１の水素化転化反応器への注入の後に供給原料の水素化転化を可能とする。

【０１１０】

触媒前駆体は、有利には、少なくとも１種の遷移金属を含有している油溶性触媒前駆体である。

【０１１１】

触媒前駆体は、好ましくは、油溶性有機金属の化合物または錯体を含む。

【０１１２】

触媒前駆体は、油溶性の有機金属のまたは二金属の化合物または錯体を含む場合があり、以下の金属の１種または２種を含んでいる：Ｍｏ、Ｎｉ、Ｖ、Ｆｅ、ＣｏまたはW、またはこのような化合物／錯体の混合物。

【０１１３】

油溶性触媒前駆体の分解温度（それより下であれば触媒前駆体が実質上化学的に安定である温度）は、好ましくは１００℃から３５０℃までの範囲内、より好ましくは１５０℃から３００℃までの範囲内、最も好ましくは１７５℃から２５０℃までの範囲内にある。

【０１１４】

油溶性有機金属の化合物または錯体は、好ましくは、２－エチルヘキサン酸モリブデン、ナフタン酸モリブデン、ナフタン酸バナジウム、オクタン酸バナジウム、モリブデンヘキサカルボニル、バナジウムヘキサカルボニル、および鉄ペンタカルボニルからなる群から選ばれる。これらの化合物は、油溶性触媒前駆体の非限定的な例である。

【０１１５】

より好ましくは、触媒前駆体は、Ｍｏを含み、例えば、２－エチルヘキサン酸モリブデン、ナフタン酸モリブデンおよびモリブデンヘキサカルボニルからなる群から選ばれる化合物を含む。

【０１１６】

現在好適な触媒前駆体は、２－エチルヘキサン酸モリブデン（オクタン酸モリブデンとしても一般に知られている）を含むか、または、それからなる。典型的には、２－エチルヘキサン酸モリブデンは、１５重量％のモリブデンを含有し、重質炭化水素画分と２５０℃を下回る温度で混合された場合に相当な熱分解を回避するのに十分に高い分解温度または分解温度範囲を有する。

【０１１７】

当業者は、コロイド状または分子状の触媒の形成の前に相当な熱分解なしで選ばれた前駆体の混合をもたらす混合温度プロファイルを選んでよい。

【０１１８】

触媒前駆体（１０４）、好ましくは、油溶性触媒前駆体は、US2005/0241991、US10822553またはUS10941353に記載され、以下に思い出されるように、希釈剤の炭化水素流れと事前混合されて、希釈前駆体混合物を形成してよい。

【０１１９】

触媒前駆体（１０４）は、希釈剤と事前混合されて、希釈済み前駆体混合物を形成してよく、前記事前混合は、好ましくは、触媒前駆体の相当部分が分解し始める温度を下回る

温度、好ましくは周囲温度、例えば１５℃と３００℃との間、より好ましくは１５℃～２００℃、一層より好ましくは５０℃～２００℃、一層より好ましくは７５℃～１５０℃、一層より好ましくは７５℃～１００℃で、有利には、１秒から３０分にわたる期間にわたって実行される。

【０１２０】

典型的には、触媒前駆体希釈剤は、炭化水素ベースの油の全重量に相対して、最低５０重量％の炭化水素が１８０℃～５４０℃の沸点を有する炭化水素から構成される炭化水素ベースの油であってよい。前駆体希釈に適した炭化水素ベースの希釈剤の例には、ＶＧＯとして知られている真空ガスオイル（典型的には、３６０℃～５２４℃の沸騰範囲を有している）、沈降油（settling oil）またはリサイクル油（典型的には３６０℃～５５０℃の沸騰範囲を有している）、例えば、ＦＣＣ流動床接触分解流出物、例えば、重質サイクルオイル（ＨＣＯ）または軽質サイクルオイル（ＬＣＯ）、水素化分解器からの熱分解油、軽質ガスオイル（典型的には、２００℃～３６０℃の沸騰範囲を有している）、常圧残渣、真空残渣（典型的には、５２４℃以上の沸騰範囲を有している）、脱歴油、および樹脂が含まれるが、これらに限定されない。触媒前駆体希釈剤は、好ましくは、常圧残渣、真空残渣またはＶＧＯである。

【０１２１】

次に、希釈済み前駆体は、重質炭化水素画分（１０１）と、好ましくは、周囲温度、例えば、１５℃と３００℃との間の温度で、有利には、１秒～３０分、好ましくは１秒～１０分、一層より好ましくは２秒～３分の範囲内の期間にわたって混合され得る。本説明において、１秒の混合時間（または混合のための滞留時間）は、瞬間的混合を意味する。

【０１２２】

触媒前駆体（１０４）対炭化水素油希釈剤の質量比は、好ましくは、約１：５００～約１：１の範囲内、より好ましくは、約１：１５０～約１：２の範囲内、一層より好ましくは約１：１００～約１：５の範囲内にある（例えば、１：１００、１：５０、１：３０、または１：１０）。

【０１２３】

希釈剤との混合なしで、同伴型触媒が形成される前に重質炭化水素画分に触媒前駆体を完全に／密接に混合するのに十分な時間にわたって成分が混合されることを確実にすることが好ましい。しかしながら、長い混合時間、例えば、２４時間は、一定の工業的操作のために法外に高価である可能性がある。

【０１２４】

触媒前駆体（１０４）を炭化水素ベースの希釈剤と事前混合することにより、重質炭化水素画分への前駆体の完全かつ緊密な混合が、特に、大規模工業的操作を経済的に実行可能にするために必要とされる相対的に短い期間において大幅に容易になる。

【０１２５】

希釈済み前駆体は、好ましくは、重質炭化水素画分と組み合わされ、十分な時間にわたって、重質画分の全体にわたって触媒前駆体を分散させて触媒前駆体が完全に／緊密に重質炭化水素画分と混合されるような方法で混合される。コロイド状または分子状の触媒の形成の前に十分な混合を得るために、希釈済み前駆体および重質画分は、より好ましくは、１秒から１０分までの範囲内、一層より好ましくは２秒から３分までの範囲内の期間にわたって混合される。混合方法の活力および／またはせん断エネルギーを増大させることにより、一般に、完全な／緊密な混合物を達成するのに必要とされる時間が短縮する。触媒前駆体（１０４）および重質炭化水素供給原料（１０１）の完全な／緊密な混合を実行するために用いられてよい混合器具の例は、高せん断混合、例えば、インペラロータまたはプロペラを備えたポンプ、マルチプルスタティックインラインミキサ、マルチプルスタティックインラインミキサと高せん断インラインミキサの組み合わせ、マルチプルスタティックインラインミキサと高せん断インラインミキサの組み合わせ、マルチプルスタティックインラインミキサと高せん断インラインミキサとの組み合わせに続けて保持タンクにおいて再循環ポンプ処理を行うもの、上記器具の組み合わせに続けて１回または複数回の

多段遠心ポンプ処理を行うものにおいて作られた混合物を含むが、それらに限定されない。

【０１２６】

重質炭化水素画分（１０１）および希釈済み前駆体は、好ましくは、混合され、かつ、５０℃から２００℃までの範囲内、より好ましくは７５℃から１７５℃までの範囲内の温度でコンディション調整される。好ましくは、ゲージ圧力は、０ＭＰａ～２５ＭＰａ、より好ましくは０．０１ＭＰａ～５ＭＰａである。

【０１２７】

水素化転化工程（ｂ）における水素化転化反応器の操作条件下に、触媒前駆体（１０４）は、完全に分解され、前駆体金属は、硫黄（例えば、供給原料中に存在する溶解したH_2S、または水素化転化反応器にリサイクルされる水素中に含有されるH_2S、または供給原料中に存在するかまたは場合によっては供給原料に以前に導入された有機硫黄分子からの硫黄）と結合され、コロイド状または分子状の触媒を与える。

【０１２８】

供給原料中の触媒の金属、好ましくはＭｏの濃度は、好ましくは供給原料の重量で５重量ｐｐｍ～５００重量ｐｐｍ、より好ましくは１０重量ｐｐｍ～３００重量ｐｐｍ、より好ましくは１０重量ｐｐｍ～１７５重量ｐｐｍ、一層より好ましくは１０重量ｐｐｍ～７５重量ｐｐｍ、一層より好ましくは１０重量ｐｐｍ～５０重量ｐｐｍである。

【０１２９】

好ましくは、コロイド状または分子状の触媒は、モリブデンジスルフィドを含むか、または、それから構成される。

【０１３０】

上記のように、熱分解油画分（１０２）は、第１の水素化転化セクション（２０）の第１の水素化転化反応器に導入され、重質炭化水素画分（１０１）と混合されるかまたは混合されない。しかしながら、第１の水素化転化工程は、いくつかの水素化転化反応器を直列で含んでよく、熱分解油画分（１０２）は、第１の水素化転化セクション（２０）の第１の水素化転化反応器の下流で水素化転化反応器内に置かれてよく、本発明のコンテクストを逸脱するものではない。

【０１３１】

（（ｂ）第１の水素化転化工程）

供給原料は、それが構成されている画分が分離されるか（（１０１）および（１０２））または工程（ａ）に従って混合されるか（（１１４））にかかわらず、第１の水素化転化セクション（２０）の第１の水素化転化反応器に、水素（流れは表されない）と一緒に導入される。前記第１の反応器は、第１の多孔質担持型水素化転化触媒を含む。

【０１３２】

第１の水素化転化工程（ｂ）は、第１の水素化転化済み流出物（１０５）を与える条件下に実行される。前記第１の水素化転化済み流出物（１０５）は、転化生成物を含有する；とりわけ、前記第１の流出物は、沸点が最低３００℃であるか、または最低３５０℃、３７５℃、４５０℃、５００℃、さらには５４０℃である炭化水素の（供給原料に相対して）低下した含有率を、供給原料の性質に応じて有する。前記第１の水素化転化済み流出物（１０５）は、供給原料に相対して、硫黄、および／または金属、および／またはケイ素、および／またはハロゲン化化合物（例えば、塩素）、および／または窒素、および／またはコンラドソン炭素、および／またはアスファルテンの低下した含有率を、第１の水素化転化反応器において実行される反応および供給原料の組成に応じて有してもよい。特に、前記第１の水素化転化済み流出物（１０５）は、有利には、供給原料に相対して、硫黄、金属、ケイ素、ハロゲン化化合物（例えば、塩素）、窒素、コンラドソン炭素およびアスファルテンの低下した含有率を有してよい。

【０１３３】

工程ｂ）の終結の際に得られた第１の水素化転化済み流出物（１０５）中のケイ素および／またはハロゲン化化合物（例えば塩素）の含有率は、有利には、供給原料中の同一の

不純物（すなわち、ケイ素および／またはハロゲン化化合物、例えば塩素）の含有率に相対して低下させられる。好ましくは、第１の水素化転化済み流出物（１０５）は、液状画分（ＰＩ＋画分）を含み、これは、以下を有している：

－　ケイ素：含有率は、第１の水素化転化済み流出物（１０５）の前記液状部分の全重量に相対して、５重量ｐｐｍ以下、好ましくは２重量ｐｐｍ以下、さらには１重量ｐｐｍ以下である；および／または

－　塩素元素；含有率は、第１の水素化転化済み流出物（１０５）の前記液状部分の全重量に相対して、１０重量ｐｐｍ以下、好ましくは５重量ｐｐｍ以下、さらには２重量ｐｐｍ以下、さらには１重量ｐｐｍ以下である。

【０１３４】

工程（ｂ）が好ましく実行される際の絶対圧力は、２ＭＰａ～３８ＭＰａ、より優先的には５ＭＰａ～２５ＭＰａ、一層より好ましくは６ＭＰａ～２０ＭＰａであり、その際の温度は、３００℃～５５０℃、より優先的には３５０℃～５００℃、好ましくは３７０℃～４５０℃、一層より優先的には４０５℃～４５０℃、さらには４１０℃～４５０℃である。

【０１３５】

時空間速度（hourly space velocity：ＨＳＶ）（各反応器の容積に相対するＨＳＶ）は、好ましくは０．０５h^{-1}～１０h^{-1}である。時空間速度（ＨＳＶ）は、液時空間速度（ＬＨＳＶ）とも称され、ここでは、（水素化転化工程に送られる）液状供給原料の毎時の容積流量と、各水素化転化反応器の容積との間の比として定義される。好適な実施によると、ＨＳＶは、０．１h^{-1}～１０h^{-1}、より優先的には０．１h^{-1}～５h^{-1}、一層より好ましくは０．１５h^{-1}～２h^{-1}、一層より好ましくは０．１５h^{-1}～１h^{-1}である。

【０１３６】

別の実施によると、全体的なＨＳＶ、すなわち、工程ｂ）に送られる液状供給原料の流量は、いくつかの水素化転化反応器が工程ｂ）において用いられるならば全ての反応器の容積に関連して、０．０５h^{-1}～０．０９h^{-1}である。

【０１３７】

供給原料と混合される水素の量は、好ましくは、液状供給原料の容積（立方メートル（m^3））当たり５０～５０００標準立方メートル（Nm^3）、好ましくは１００Nm^3／m^3～２０００ Nm^3／m^3、大いに好ましくは２００Nm^3／m^3～１０００Nm^3／m^3である。

【０１３８】

第１の水素化転化セクション（２０）には、１基または複数基の沸騰床またはハイブリッド床の反応器が含まれ、少なくとも１種の第１の担持型水素化転化触媒を含有しており、反応器は、場合によっては、直列および／または並列に配置される。この工程において、少なくとも１種の第１の担持型水素化転化触媒は、１基または複数基の反応器内にこのように維持される。本発明の１つまたは複数の実施形態によると、第１の水素化転化セクション（２０）は、１基または複数基の水素化転化反応器を含み、当該反応器は、直列および／または並列にあってよく、特許US 4 521 295またはUS 4 495 060またはUS 4 457 831またはUS 4 354 852、記事Aiche, March 19-23, 1995, Houston, Texas, article number 46d, “Second generation ebullated bed technology”、または２０１３年にTechnipによって出版された書籍“Catalysis by Transition Metal Sulphides”の第３．５章“Hydroprocessing and Hydroconversion of Residue Fractions”に例えば記載されるようなＨ－Ｏｉｌ（登録商標）法のために用いられるように沸騰床として操作する。このまたはこれらの実施形態によると、各反応器は、沸騰床として知られている流動床として操作される。各反応器には、有利には、再循環ポンプが含まれ、これにより、反応器の上方部のところで抜き出されかつ反応器の下方部のところで再注入される液状画分の少なくとも一部の連続的なリサイクルによって多孔質担持型固体触媒を沸騰床として維持することが可能となる。

【０１３９】
沸騰床反応器には、好ましくは、少なくとも１つの入口オリフィス、特に、供給原料の熱分解油画分（１０２）が重質炭化水素画分（１０１）とは別個に導入されるケースにおいて２つの入口オリフィス、および出口オリフィスが含まれ、入口オリフィスは、反応器の下方部分にまたはその近くに位置し、これを通して供給原料は、水素と一緒に導入され、出口オリフィスは、反応器の上方部分にまたはその近くに位置し、これを通して、第１の水素化転化済み流出物（１０５）が抜き出される。反応器は、好ましくは、前に既に記載されたような担持型触媒のための入口および出口も、担持型触媒の注入および抜き出しのための手段に接続されて含んでいる。沸騰床反応器には、膨張型触媒ゾーンも含まれ、多孔質担持型触媒を含んでいる。沸騰床反応器は、担持型触媒からフリーの下方ゾーン、および担持型触媒からフリーの上方ゾーンも含み、下方ゾーンは、膨張型触媒ゾーンより下に位置しており、上方ゾーンは、膨張型触媒ゾーンより上に位置している。沸騰床反応器内の供給原料は、担持型触媒からフリーの上方ゾーンから担持型触媒からフリーの下方ゾーンに、リサイクルパイプによって、沸騰ポンプと連通して連続的に流通させられている。好ましくは、漏斗形状のリサイクルパンがリサイクルパイプの上方部分に位置しており、このパンを通して供給原料は、担持型触媒からフリーの上方ゾーンから吸引される。内部でリサイクルされた供給原料は、「フレッシュな」供給原料および追加の水素ガスと混合される。

【０１４０】
第１の水素化転化工程（ｂ）において用いられる第１の担持型水素化転化触媒は、元素周期律表の４族～１２族からの１種または複数種の元素を含有してよく、当該元素は、担体上に堆積されてもされなくてもよい。使用が有利になされてよいのは、無定形の担体、例えば、シリカ、アルミナ、シリカ－アルミナ、二酸化チタンまたはこれらの構造化剤の組み合わせ、大いに好ましくはアルミナを含んでいる触媒である。

【０１４１】
第１の担持型触媒は、少なくとも１種の第ＶＩＩＩ族非貴金属を含有してよく、ニッケルおよびコバルトから選ばれ、好ましくは、ニッケルであり、前記第ＶＩＩＩ族元素は、好ましくは、少なくとも１種の第ＶＩＢ族金属との組み合わせで用いられ、当該金属は、モリブデンおよびタングステンから選ばれる；好ましくは、第ＶＩＢ族金属は、モリブデンである。

【０１４２】
本説明において、化学元素の族は、ＣＡＳ分類により与えられる（CRC Handbook of Chemistry and Physics、出版元CRC Press、編集者D. R. Lide, 第81版、2000-2001）。例えば、ＣＡＳ分類による第ＶＩＩＩ族は、新ＩＵＰＡＣ分類によるカラム８、９および１０の金属に対応する。

【０１４３】
有利には、第１の水素化転化工程（ｂ）において用いられる第１の担持型水素化転化触媒は、アルミナ担体と、少なくとも１種の第ＶＩＩＩ族金属と、少なくとも１種の第ＶＩＢ族金属とを含み、第ＶＩＩＩ族金属は、ニッケルおよびコバルトから選ばれ、好ましくは、ニッケルであり、第ＶＩＢ族金属は、モリブデン およびタングステンから選ばれ、好ましくは、モリブデンである。好ましくは、第１の担持型水素化転化触媒は、ニッケルを第ＶＩＩＩ族元素として、およびモリブデンを第ＶＩＢ族元素として含む。

【０１４４】
第ＶＩＩＩ族非貴金属、特にニッケルの含有率は、有利には、金属酸化物（特に、ＮｉＯ）の重量として表されて、０．５重量％～１０重量％、好ましくは１重量％～６重量％であり、第ＶＩＢ族金属、特に 、モリブデンの含有率は、金属の酸化物（特に、モリブデン三酸化物MoO_3）の重量として表されて、有利には１重量％～３０重量％、好ましくは４重量％～２０重量％である。金属の含有率は、触媒の重量に相対する金属酸化物の重量百分率として表される。

【０１４５】

この第１の担持型触媒は、有利には、押出成形物またはビーズの形態で用いられる。ビーズの径は、例えば、０．４ｍｍ～４．０ｍｍである。押出成形物が例えば有する円筒形の径は、０．５ｍｍ～４．０ｍｍであり、長さは、１ｍｍ～５ｍｍである。押出成形物は、異なる形状を有する物体であってもよく、例えば、三葉状、四葉状にあり、これらは、規則的または不規則的にあり、または、他の多葉状にある。他の形態の多孔質担持型触媒が用いられてもよい。多孔質担持型触媒のこれらの種々の形態のサイズは、等価径によって特徴付けられ得る。等価径は、粒子の容積対粒子の外表面積の比の６倍として定義される。押出成形物、ビーズの形態または他の形態で用いられる多孔質担持型触媒の等価径は、それ故に、０．４ｍｍ～４．４ｍｍである。これらの触媒は、当業者に周知である。

【０１４６】

本発明の１つまたは複数の実施形態によると、第１の水素化転化セクション（２０）には、１基または複数基のハイブリッド床反応器（すなわち、沸騰－噴流ハイブリッド床）が含まれ、反応器内に維持された少なくとも１種の第１の担持型水素化転化触媒と、少なくとも１種の同伴型触媒とが同時に含まれており、同伴型触媒は、供給原料とともに反応器に入り、流出物と同伴されて反応器から出る。このケースにおいて、工程（ａ）に関連して上に既に記載されているように、同伴型触媒前駆体が導入された後に、第１の水素化転化反応器に供給原料が注入され、分散型、同伴型またはスラリーの触媒としても知られているコロイド状または分子状の触媒は、ハイブリッド床水素化転化反応器の上流でまたは現場内（in situ）で形成される可能性がある。これらの同伴型触媒は、当業者に周知である。

【０１４７】

ハイブリッド床反応器は、固体相と、液状炭化水素ベースの相と、ガス状相とを含み、当該固体相には、多孔質担持型触媒が膨張型床の形態で含まれ、液状炭化水素ベースの相には、コロイド状または分子状の触媒含有供給原料がそこに分散されて含まれ、ガス状相は、水素を含んでいる。

【０１４８】

ハイブリッド床反応器は、上記のような沸騰床水素化転化反応器であるが、反応器内に維持された膨張床の形態にある多孔質担持型触媒に加えて、水素化転化済み液状流出物（１０５）と同伴されて反応器から取り出された分子状またはコロイド状の触媒を含んでいる。

【０１４９】

１つまたは複数の実施形態によると、ハイブリッド床水素化転化反応器の機能化は、すでに記載された沸騰床反応器の機能化をベースとし、コロイド状または分子状の触媒が、膨張型触媒ゾーンおよび担持型触媒フリーゾーンの両方を含むハイブリッド床反応器内で供給原料全体に分散されていることをさらに伴い、それ故に、従来の沸騰床反応器内の触媒フリーゾーンを構成するものにおいてアップグレード反応を刺激するために利用可能である。

【０１５０】

ハイブリッド床反応器内のコロイド状または分子状の触媒の存在により、さらなる接触水素化活性が、膨張型触媒ゾーン、リサイクルパイプ、および下方および上方の担持型触媒フリーゾーンの両方に提供される。多孔質担持型触媒の外側のフリーラジカルのキャッピングにより、担持型触媒の失活の原因であることが多いセジメントおよびコーク前駆体の形成が最小限となる。これにより、所望の水素化転化反応を実行するためにさもなければ必要とされるだろう多孔質担持型触媒の量における削減が可能になる場合がある。これにより、多孔質担持型触媒が抜き出されかつ交換されることが必要とされる率が低下する場合もある。ハイブリッド床反応器におけるコロイド状または分子状の触媒の使用により、沸騰床反応器（１種または複数種の担持型触媒のみであり、同伴型触媒なし）のケースにおけるのより高い温度で水素化転化が実行されることが可能になる場合もある一方で、上に工程（ｂ）について与えられた温度範囲内のままである。

【０１５１】

本発明による方法の実施形態の１つにおいて、第１の水素化転化セクションの各反応器において異なる第１の水素化転化担持型触媒が用いられてよく、各反応器に固有の担持型触媒は、当該反応器に送られる供給原料に適している。本発明による方法の実施形態の１つにおいて、いくつかのタイプの第１の担持型触媒が、各反応器において用いられる。

【０１５２】

知られているように、例えば、特許FR3033797に記載されているように、第１の水素化転化担持型触媒は、使い古された場合に、フレッシュな担持型触媒、および／または使用済み担持型触媒ではあるが交換されるべき使用済み担持型触媒より高い触媒活性の担持型触媒、および／または再生済み担持型触媒、および／または活性回復済み担持型触媒（活性回復ゾーンから来る触媒；活性回復ゾーンにおいて、堆積された金属の大部分が取り除かれ、その後に、使用済みかつ活性回復済み触媒を再生ゾーンに送り、当該再生ゾーンにおいて、それが含有する炭素および硫黄が取り除かれ、それ故に、触媒の活性を増大させている）と部分的に交換されてよく、これは、使用済み担持型触媒を、好ましくは、反応器の底部のところにおいて取り除くこと、および、交換の使用済み触媒を反応器の頂部のところまたは底部のところのいずれかにおいて導入することによって行われる。この使用済み担持型触媒の交換は、好ましくは、一定の時間間隔で、好ましくは爆発的にまたは実質的に連続的に実行される。この抜き出しおよび交換は、抜き出しおよび注入のデバイスを用いて実行され、当該デバイスにより、有利には、、この水素化転化工程の連続的な機能化が可能となる。

【０１５３】

この担持型触媒の抜き出し／注入の操作様式により、使用済み触媒を変更するためにユニットを停止させることも、失活を補うために反応温度をサイクルに沿って上げることもこのように必要ではない。さらに、一定の操作条件下に作業することにより、サイクルに沿って一定の生成物収率および品質を得ることが可能となる。

【０１５４】

また、担持型触媒は、液の有意なリサイクルによって撹拌しながら維持されるという事実に起因して、反応器にわたる圧力降下は、依然として低くかつ一定であり、反応の発熱性は、触媒床にわたって迅速に平均化され、これは、それ故に、実質的に等温であり、例えば、冷却流の注入を必要としない（クエンチ）。

【０１５５】

本発明の必須の態様の１つは、高温および不飽和分子（オレフィン類または芳香族類）の水素化を可能にする触媒の存在の組み合わせによる、熱分解油のより軽質の生成物への転化を継続するための沸騰床または沸騰－噴流ハイブリッド床の反応器の容量にある。熱分解油の共処理により、水素化転化済み流出物中に得られる一定の留分、特にガソリン留分の収率を改善することがこのように可能になる。

【０１５６】

本発明の別の利点は、熱分解油の共処理のための沸騰床または沸騰－噴流ハイブリッド床で操作する水素化転化反応器の使用と関連して、担持型触媒による不純物、例えば、ケイ素または金属の除去にある。これにより、低純度生成物が得られることが可能となり、これは、それ故に、下流の処理方法、例えば、固定床水素化処理方法においてより容易に処理され得る。沸騰床または沸騰－噴流ハイブリッド床の利点は、担持型触媒が連続的に交換されることにあり、必要に応じて触媒交換を増やすことによって、とりわけ、不純物をより多量に含まれた熱分解油のケースにおいてより深刻な失活を補うことが容易である。

【０１５７】

１つまたは複数の実施形態によると、１基または複数基のハイブリッド床反応器において工程（ｂ）が実行される場合に、供給原料または同伴型触媒前駆体が有機添加物と事前混合された後に、供給原料は、第１の水素化転化セクション（２０）の第１の水素化転化反応器に導入されてよく、とりわけ、１基または複数基のハイブリッド床反応器における水素化転化の前に設備のファウリングを最小限にする。いかなる理論にも縛られることな

く、有機添加物は、供給原料との混合物として、供給原料中に同伴型触媒前駆体の改善された溶解性を可能にし、ファウリング、特に、水素化転化反応器の上流の設備、例えば、加熱デバイス中の金属沈着に起因するファウリングを回避するかまたは減らし、それ故に、同伴型触媒の分散を改善し、それにより、金属活性サイトの向上した利用可能性を生じさせ、コークおよびセジメントの前駆体であるフリーラジカルの水素化を促進し、設備のファウリングにおける相当な低減を生じさせる。前記有機添加物は、触媒でも触媒前駆体でもなく（例えば、それは、金属を含有しない）、少なくとも１個のカルボン酸基および／または少なくとも１個のエステル基および／または少なくとも１個の酸無水物基を有している。それは、好ましくは、少なくとも６個、さらには少なくとも８個の炭素原子、より好ましくは少なくとも８個の炭素原子を含む。１つの実施形態によると、それは、８個の炭素原子を含む。例えば、有機添加物は、２－エチルヘキサン酸、ナフテン酸、カプリル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、オクタン酸エチル、２－エチルヘキサン酸エチル、２－エチルヘキサン酸２－エチルヘキシル、２－エチルヘキサン酸ベンジル、アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジメチル、アジピン酸ビス（２－エチルヘキシル）、ピメリン酸ジメチル、スベリン酸ジメチル、スベリン酸モノメチル、無水ヘキサン酸、無水カプリル酸、およびそれらの混合物であってよい。有機添加物は、好ましくは、混合工程の間に加えられ、有機添加物対触媒前駆体組成物の１種または複数種の活性金属（例えばＭｏ）のモル比は、０．１：１～２０：１、好ましくは０．７５：１～７：１、一層より好ましくは１：１～５：１である。

【０１５８】

（（ｃ）任意選択の中間分離工程）

１つまたは複数の好適な実施形態によると、本発明による方法は、分離工程（ｃ）も含み、これは、第１の水素化転化済み流出物（１０５）の一部または全部を分離し、少なくとも２つの留分を生じさせ、そのうちの１つは、３５０℃以上の温度で主に沸騰する重質留分である。

【０１５９】

１つまたは複数の他の留分は、１つまたは複数の軽質の中間留分である。このようにして分離された軽質留分は、主にガス（H_2、ＨＣｌ、H_2S、NH_3およびC_1－C_4）、ナフサ（またはガソリン、１５０℃未満の温度で沸騰する留分）、ケロセン（またはガスオイル、１５０℃～２５０℃で沸騰する留分）、およびディーゼル（２５０℃～３７５℃で沸騰する画分）の少なくとも一部を含有する。軽質留分は、次いで、少なくとも一部において、分画ユニット（図中に示されていない）に送られてよく、そこで、軽質ガスは、前記軽質留分から、例えば、膨張容器中に通すことによって抽出される。この分画ユニットは、分画工程（ｅ）のものであってよく、とりわけ、第２の水素化工程（ｄ）が実行されるケースにおいてそれであってよい。このようにして回収された水素ガスは、精製および圧縮の施設に送られる場合があるが、有利には、第１の水素化転化工程（ｂ）、および／または実行されるならば第２の水素化転化工程（ｄ）にリサイクルされてよい。回収された水素ガスは、精製所の他の設備において用いられることもできる。

【０１６０】

任意選択の分離工程（ｃ）は、分離セクション（図中に示されていない）において実行され、これは、当業者に知られている任意の分離手段を含む。前記分離セクションは、１個または直列に配置された複数個の膨張容器、および／または１個または複数個の水蒸気ストリッピングおよび／または水素ストリッピングの塔、および／または常圧蒸留塔、および／または真空蒸留塔を含むことができ、好ましくは、「ホットセパレータ」として一般に知られている単一の膨張容器から構成される。分離セクションは、ガスを主に含有している軽質留分を、水溶液との接触によりスクラブ洗浄するための手段を含む場合もある。

【０１６１】

好適な実施形態によると、任意選択の分離工程（ｃ）には、３００℃以上、さらには３５０℃以上の温度で操作されるホットセパレータが含まれ、液相中の塩化アンモニウム塩

の形成を回避する；ホットセパレータの気相、またはホットセパレータからの気相のその後の分離から得られた相の少なくとも１つは、有利には、水または塩基性水溶液（例えば、水酸化ナトリウム溶液、１つまたは複数のアミン溶液）と接触しているように配置され、塩化水素（ＨＣｌ）を少なくとも部分的に取り除き、かつ／または、塩化アンモニウム塩を少なくとも部分的に溶解させる。分離機器または分離容器は、底部のところにおいて、炭化水素画分および塩化物塩を含んでいる水性画分の別個の沈殿のためのゾーンを含む場合があるか、あるいはほかに、水または塩基性水溶液と接触させることによるガスをスクラブ洗浄するための塔を含む場合がある。

【０１６２】

（（ｄ）任意選択の第２の水素化転化工程）

１つまたは複数の好適な実施形態（図中に示されていない）によると、本方法は、工程（ｂ）から得られた第１の流出物（１０５）の一部または全部、または場合による工程（ｃ）からの重質留分の第２の水素化転化工程も含み、第２の水素化転化工程は、第２の多孔質担持型触媒を含んでいる少なくとも１基の第２の沸騰床またはハイブリッド床の反応器において、水素の存在中で行われる。この第２の水素化転化工程は、第２の水素化転化済み流出物を生じさせるように実行される。前記第２の水素化転化済み流出物は、有利には、第１の水素化転化済み流出物（１０５）より多い量の転化生成物を含有し、とりわけ、沸点が最低３００℃、または最低３５０℃、３７５℃、４５０℃、５００℃、または５４０℃である炭化水素の含有率は、供給原料の性質に応じて一層より低い。第２の水素化転化済み流出物は、第１の水素化転化済み流出物（１０５）に相対してさらに低下したコンラドソン炭素残渣、および場合によっては、さらに低下した量の硫黄、および／または窒素、および／または金属、および／またはケイ素、および／またはハロゲン化化合物（例えば、塩素）および／またはアスファルテンを有する場合がある。

【０１６３】

特に、前記第２の水素化転化済み流出物は、有利には、第１の水素化転化済み流出物（１０５）に相対しておよび／または供給原料に相対して、低下した含有率の硫黄、金属、ケイ素、ハロゲン化化合物(例えば塩素)、窒素、コンラドソン炭素、およびアスファルテンを有する場合がある。

【０１６４】

工程ｄ）の終結の際に得られた第２の水素化転化済み流出物のケイ素および／またはハロゲン化化合物（例えば塩素）の含有率は、有利には、第１の水素化転化済み流出物（１０５）および／または供給原料中に含まれる同一の不純物（すなわち、ケイ素および／またはハロゲン化化合物、例えば、塩素）の含有率に相対して低下している。

【０１６５】

好ましくは、第２の水素化転化済み流出物は、液状画分（ＰＩ＋画分）を含み、これは、以下を有している：

－　ケイ素；含有率は、第２の水素化転化済み流出物の前記液状部の全重量に相対して５重量ｐｐｍ以下、好ましくは２重量ｐｐｍ以下、さらには１重量ｐｐｍ以下である、および／または

－　塩素元素；含有率は、第２の水素化転化済み流出物の前記液状部の全重量に相対して、１０重量ｐｐｍ以下、好ましくは５重量ｐｐｍ以下、さらには２重量ｐｐｍ以下、さらには１重量ｐｐｍ以下である。

【０１６６】

第２の水素化転化工程は、第１の水素化転化工程（ｂ）のために記載された方法と同様の方法で実行され、ここでは繰り返されない。これは、とりわけ、以下に言及される詳細を除き、操作条件、用いられる設備および用いられる多孔質担持型水素化転化触媒に当てはまる。

【０１６７】

第１の水素化転化工程（ｂ）と同様に、第２の水素化転化工程は、少なくとも第２の沸騰床またはハイブリッド床の反応器において実行される。それは、第１の水素化転化工程

も１基または複数基の沸騰床反応器において実行されるならば、好ましくは、１基または複数基の沸騰床反応器において実行され、それは、第１の水素化転化工程が１基または複数基のハイブリッド床反応器において実行されるならば、好ましくは、１基または複数基のハイブリッド床反応器において実行される。

【０１６８】

この第２の水素化転化工程において、操作条件は、水素化転化工程（ｂ）におけるものと同様であっても異なってもよいが、温度は、依然として、４０５℃～５５０℃、好ましくは４０５℃～５００℃、より好ましくは４０５℃～４５０℃の範囲内のままであり、反応器に導入される水素の量は、依然として、液状供給原料の容積（m^3）当たり５０Nm^3／m^3～５０００Nm^3／m^3、好ましくは１００Nm^3／m^3～３０００Nm^3／m^3、一層より好ましくは２００Nm^3／m^3～２０００Nm^3／m^3の範囲内のままである。他の圧力およびＨＳＶのパラメータは、水素化転化工程（ｂ）について記載されたものと同一の範囲にある。

【０１６９】

第２の水素化転化工程（ｄ）における操作温度は、第１の水素化転化工程（ｂ）における操作温度より高くてよい。これにより、まだ転化されていない供給原料のより完全な転化が可能になる。第１の水素化転化工程からの液状生成物の水素化転化および供給原料の転化が強化され、水素化処理反応、例えば、とりわけ、水素化脱硫および水素化脱窒も同様である。操作条件は、固体（例えば、コーク）の形成を最小限にするように選ばれる。

【０１７０】

第２の水素化転化反応器において用いられる第２の多孔質担持型水素化転化触媒は、第１の水素化転化セクション（２０）の１基または複数基の第１の水素化転化反応器において用いられたものと同一であってよいか、または、第１の水素化転化工程（ｂ）において用いられる第１の担持型触媒のために定義されるような、処理される供給原料の水素化転化のためにも適した別の多孔質担持型触媒であってよい。

【０１７１】

工程（ａ）において記載されるように、供給原料の熱分解油画分（１０２）は、第１の水素化転化セクション（２０）の第１の水素化転化反応器に導入され、重質炭化水素画分（１０１）と混合されるかまたはされない。しかしながら、熱分解油画分（１０２）は、本発明のコンテクストから逸脱することなく第２の水素化転化セクション（２０）の水素化転化反応器内に配置されてよい。

【０１７２】

（（ｅ）分画工程）

水素化転化工程（ｂ）、または第２の水素化転化工程（ｄ）が実行されるならばそのような工程からの第１の水素化転化済み流出物（１０５）は、次いで、少なくとも一部において、分画セクション（３０）における分画工程（ｅ）を経る。

【０１７３】

この分画工程（ｅ）は、前記水素化転化済み流出物の一部または全部をいくつかの画分に分離し、３５０℃超、好ましくは５００℃超、より好ましくは５４０℃超の温度で主に沸騰する少なくとも１つの重質液状生成物（１０６ｂ）を含む。重質液状生成物（１０６ｂ）は、５４０℃超の温度で沸騰する部分を含有し、これは、残留画分（真空残渣）と呼ばれ、このものは、未転化部分である。重質液状生成物（１０６ｂ）は、２５０℃～３７５℃で沸騰するガスオイル画分の部分および３７５℃～５４０℃で沸騰する部分（真空蒸留物としても知られている）を含有する場合がある。

【０１７４】

この分画工程は、それ故に、上記のような重質液状生成物（１０６ｂ）を含む少なくとも２つの生成物を生じさせ、他の１つまたは複数の生成物（１０６ａ）は、１つまたは複数の軽質の中間留分である。

【０１７５】

分画セクション（３０）は、当業者に知られている任意の分離手段を含む。

【０１７６】
分画セクション（３０）は、それ故に、以下の分離機器の１つまたは複数を含んでよい：１つまたは直列に配置された複数のフラッシュ容器、好ましくは、少なくとも２つの連続するフラッシュ容器の配列、１つまたは複数の水蒸気および／または水素のストリッピング塔、常圧蒸留塔、真空蒸留塔。
【０１７７】
１つまたは複数の実施形態によると、この分画工程（ｅ）は、少なくとも２つの連続するフラッシュ容器の配列によって実行される。
【０１７８】
１つまたは複数の他の実施形態によると、この分画工程（ｅ）は、１つまたは複数の水蒸気および／または水素のストリッピング塔によって実行される。
【０１７９】
１つまたは複数の好適な実施形態によると、この分画工程（ｅ）は、常圧蒸留塔によって、より優先的には常圧蒸留塔および常圧残渣を受ける真空塔によって実行される。
【０１８０】
１つまたは複数の最も好適な実施形態によると、この分画工程（ｅ）は、１つまたは複数のフラッシュ容器、常圧蒸留塔および常圧残渣を受ける真空塔によって実行される。この構成により、任意の下流の脱アスファルト器のサイズを低減させることが可能になり、それ故に、投資および操作のコストを最小にする。
【０１８１】
分画セクション（３０）は、水素化転化済み液状流出物の一部または全部に加えて、本方法に対して外部の１つまたは複数の追加の流出物、例えば、１つまたは複数の炭化水素供給原料（例えば、常圧および／または真空の蒸留物、常圧および／または真空の残渣）、実行されるならば分離工程（ｃ）からの重質留分の一部、分画工程（ｅ）からの中間留分の１つまたは複数の一部、ＤＡＯまたは脱歴工程（ｆ１）が実行されるならばＤＡＯの軽質または重質の画分の一部を受けてもよい。分画セクション（３０）は、水溶液との接触による１つまたは複数の分離済み生成物をスクラブ洗浄するための手段を含んでもよい。
【０１８２】
好適な実施形態によると、分画工程（ｅ）には、３００℃以上、さらには３５０℃以上の温度で操作されるホットセパレータが含まれ、液相中での塩化アンモニウム塩の形成を回避するようにする；ホットセパレータの気相、またはホットセパレータの気相のその後の分離から得られた相の少なくとも１つ、およびまた、ホットセパレータの液相の少なくとも一部またはホットセパレータの液相のその後の分離から得られた相の少なくとも１つは、有利には、水または塩基性水溶液（例えば、水酸化ナトリウム、アミン溶液）と接触しているように配置され、塩化水素（ＨＣｌ）を少なくとも部分的に取り除き、かつ／または塩化アンモニウム塩を少なくとも部分的に溶解させるようにする。分離機器または分離容器は、底部のところにおいて、炭化水素画分および塩化物塩を含んでいる水性画分の別個の沈殿のためのゾーンを含んでよいか、あるいはほかに、水または塩基性水溶液と接触させることによってガスをスクラブ洗浄するための塔を含んでよい。
【０１８３】
大いに好適な実施形態によると、分離工程ｃ）が実行される場合に、分離設備の少なくとも一部は、工程ｃ）とｅ）との間で共有される。
【０１８４】
（（ｆ）１回または複数回の後続処理工程）
重質液状生成物（１０６ｂ）および／または分画工程（ｅ）から得られた１種または複数種の他の生成物の処理の１回または複数回の後続工程（ｆ）が実行されてよい。
【０１８５】
このような工程（ｆ）は、水素化処理、水蒸気分解、流動床接触分解、水素化分解、脱歴および潤滑油の抽出からなるリストから選ばれる少なくとも１回の工程を含んでよい。

後続処理のこれらの例は、徹底的ではない。

【０１８６】

具体的には、分画手段（３０）における分画工程（ｅ）から得られる場合がある種々の炭化水素生成物は、図面において、一般参照符号（４０）下に示されるように、精油所における種々の加工処理に送られてよく、全てのこれらの後処理の詳細は、一般に当業者に知られているのでここではそれらは記載されていない。例えば、ガス画分、ナフサ（ガソリン）、中間蒸留物、ＶＧＯ、ＤＡＯは、水素化処理、水蒸気分解、流動床接触分解（ＦＣＣ）、水素化分解、潤滑油抽出等の加工処理に送られてよい。残渣（常圧または真空の残渣）は、他の適用、例えば、ガス化、瀝青、重質燃料油等の製造のために後処理されても用いられてもよい。重質画分は、残渣を含めて、水素化転化処理、例えば、工程（ｂ）または（ｄ）における水素化転化反応器にリサイクルされることもできる。

【０１８７】

１つまたは複数の実施形態によると、水素化転化法には、工程（ｆ１）が含まれ、当該工程（ｆ１）は、脱歴器において、分画工程（ｅ）において得られた前記重質液状生成物（１０６ｂ）の一部または全部を、少なくとも１種の炭化水素ベースの溶媒により脱歴し、脱歴された油ＤＡＯおよび残留アスファルトを生じさせる（「ＳＤＡ」：Solvent De Asphalting step（溶媒脱歴工程））。

【０１８８】

このような脱歴工程（ｆ１）は、当業者に周知の条件下に実行される。参照がこのようになされてよいのは、Billonらによる１９９４年に出版されたRevue de l'Institut Francais du Petroleの論文の第４９巻、第５号の４９５～５０７ページ、J.F. Le Page、S.G. ChatilaおよびM. Davidsonによる製本"Raffinage et conversion des produits lourds du petrole"、Edition Technip、ページ１７－３２または特許US4239616、US4354922、US4354928、US4440633、US4536283、およびUS4715946である。脱歴は、１基または複数基のミキサ－セトラまたは１基または複数基の抽出カラムにおいて実行されてよい。脱歴器は。それ故に、少なくとも１基のミキサ－セトラまたは少なくとも１基の抽出カラムを含む。脱歴は、液－液抽出であり、一般に、６０℃～２５０℃の平均温度で、少なくとも１種の低沸騰炭化水素ベースの溶媒、好ましくはパラフィン系溶媒、好ましくはプロパンより重質のもの、優先的には３～７個の炭素原子を含有しているものにより実行される。好適な溶媒には、プロパン、ブタン、イソブタン、ペンタン、イソペンタン、ネオペンタン、ヘキサン、イソヘキサン、C_6炭化水素、ヘプタン、C_7炭化水素、多かれ少なかれ非極性の軽質ガソリン、およびまた上記の溶媒から得られた混合物が含まれる。好ましくは、溶媒は、ブタン、ペンタンまたはヘキサン、およびまたそれらの混合物である。脱歴器に入る溶媒／供給原料の（容積／容積）比は、一般に３／１～１６／１、好ましくは４／１～８／１である。好ましくは、脱歴器は、少なくとも１基の抽出カラム、好ましくは（例えば、Solvahl（登録商標）方法において使用されるように）１つのみを含み、当該脱歴器において、脱歴器に入る溶媒／供給原料（容積／容積）比は、好ましくは低く、典型的には４／１～８／１、さらには４／１～６／１である。脱歴器は、C_7アスファルテンから実質的にフリーであるＤＡＯを生じさせ、前記C_7アスファルテン含有率は、好ましくは、２重量％未満、より優先的には０．５重量％未満、一層より優先的には０．０５重量％未満であり、残留アスファルトは、残渣中の不純物の大部分を濃縮しており、前記残留アスファルトは、抜き取られる。ＤＡＯ収率は、操作条件および用いられる溶媒、および脱歴器に送られる供給原料、とりわけ、重質液状生成物（１０６ｂ）の質に応じて一般に４０重量％～９５重量％である。

【０１８９】

１つまたは複数の実施形態によると、水素化転化法には、分画工程（ｅ）からの１つまたは複数の液状生成物の水素化処理の少なくとも１回の工程（ｆ２）が含まれ、当該工程は、好ましくは固定床で、水素化処理セクションにおいて実行される。水素化処理セクションは、ｎ個の触媒床を含有している少なくとも１基の固定床反応器を含んでよく、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おり、前記

水素化処理反応セクションは、工程ｅ）から得られた液状生成物の少なくとも一部と、水素を含んでいるガス流れとを給送され、水素化処理済み流出物を得る。

【０１９０】

このような工程には、当業者に周知である水素化処理反応、より具体的には、芳香族類またはオレフィン類の水素化、水素化脱硫および水素化脱窒等の水素化処理反応が含まれる。

【０１９１】

前記水素化処理反応セクションが有利に操作される際の平均温度（Ｗｅｉｇｈｔ Ａｖｅｒａｇｅ Ｂｅｄ Ｔｅｍｐｅｒａｔｕｒｅ：ＷＡＢＴ）は、２５０℃～４３０℃、好ましくは３００～４００℃であり、その際の水素の分圧は、１．０ＭＰａ（ａｂｓ）～２０．０ＭＰａ（ａｂｓ）、好ましくは３．０ＭＰａ（ａｂｓ）～１５．０ＭＰａ（ａｂｓ）であり、１種または複数種の触媒の容積当たりの時空間速度（ＨＳＶ）は、０．１h^{-1}～１０．０h^{-1}、好ましくは０．１h^{-1}～５．０h^{-1}、優先的には０．２h^{-1}～２．０h^{-1}、好ましくは０．２h^{-1}～１．０h^{-1}である。工程ｆ２）における水素被覆率は、工程ｆ２）に給送する供給原料の容積（m^3）当たり水素有利には５０Nm^3～２０００Nm^3、好ましくは１００Nm^3～１０００Nm^3、より優先的には１２０Nm^3～８００Nm^3である。

【０１９２】

水素化処理セクションは、いくつかの、好ましくは２基の反応器を含んでもよく、これらは、当業者に周知な直列でおよび／または並列でおよび／またはＰＲＳ（リード－ラグ）でおよび／またはスイングモードで操作することができる。あるいは、水素化処理セクションは、ｎ個の触媒床を含有している単一の固定床反応器を含んでよく、ｎは、好ましくは１～１０、さらには２～５である。

【０１９３】

水素化処理セクションの上流でまたはそこへの入口のところにおいて水素化転化からの触媒微粒子および／または触媒を回収するための手段が用いられてよく、例えば、１つまたは複数のフィルタ、さらには反応器内部部品、例えば、フィルタトレイタイプのものがあり、その１つの例は、特許FR3051375に記載されている。工程ｆ２）において用いられる固定床水素化処理触媒は、石油留分を加工処理するためにとりわけ用いられる既知の水素化処理および水素化脱金属の触媒から選ばれてよい。既知の水素化処理触媒は、例えば、特許EP0113297、EP0113284、US6589908、US4818743またはUS6332976に記載されているものである。既知の水素化脱金属触媒は、例えば、特許EP0113297、EP0113284、US5221656、US5827421、US7119045、US5622616およびUS5089463に記載されているものである。

【０１９４】

特に、前記水素化処理触媒は、担体、好ましくは、鉱物担体と、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。

【０１９５】

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、少なくとも１種の第ＶＩＩＩ族元素、および／または少なくとも１種の第ＶＩＢ族元素を含み、当該第ＶＩＩＩ族元素は、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、当該第ＶＩＢ族元素は、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。第ＶＩＢ族および第ＶＩＩＩ族からの金属元素の酸化物の全含有率は、水素化処理触媒の全重量に相対して好ましくは０．１重量％～４０重量％、より優先的には５重量％～３５重量％である。重量比は、金属酸化物として表されて、１種または複数種の第ＶＩＩＩ族に相対する１種または複数種の第ＶＩＢ族金属の間で、好ましくは１～２０、より優先的には２～１０である。例えば、工程ｆ２）の水素化処理セクションが含む水素化処理触媒は、（水素化処理触媒の全重量に相対するニッケル酸化物ＮｉＯとして表されて）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、および（水素化処理触媒の全重量に相対するモリブデン酸化物MoO_3またはタングステン酸化物WO_3として

表されて）モリブデンおよび／またはタングステンの全重量で１．０重量％～３０重量％、好ましくは３重量％～２９重量％を、鉱物担体上に含んでいる。

【０１９６】

水素化処理触媒のための担体は、有利には、アルミナ、シリカ、シリカ－アルミナ、マグネシア、粘土およびその混合物から選ばれる。担体は、ドーパント化合物を含有してもよい（例えば、ホウ素酸化物、特に三酸化ホウ素、ジルコニア、セリア、チタン酸化物、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）。

【０１９７】

好ましくは、水素化処理触媒は、アルミナ担体、好ましくはリンと任意選択にホウ素とをドープされたアルミナ担体を含む。用いられるアルミナは、例えば、γ（ガンマ）またはη（エータ）のアルミナであってよい。

【０１９８】

水素化処理触媒は、有利には、押出成形物またはビーズの形態で用いられ、一般に、ミリメートルのサイズにあり、例えば、等価径は、０．４ｍｍ～４．４ｍｍである。

【０１９９】

有利には、工程ｆ２）において用いられる水素化処理触媒の比表面積は、（規格ASTM D3663による窒素吸着によるＢＥＴの決定法によって測定されて）２５０m^2／ｇ以上、さらには３００m^2／ｇ以上、かつ、有利には８００m^2／ｇ以下、さらには６００m^2／ｇ以下、さらには４００m^2／ｇ以下である。

【０２００】

重質残渣画分の一部（例えば、重質液状生成物（１０６ｂ）の一部および／または残留アスファルトの一部、またはＤＡＯの一部）を水素化転化システム（例えば、第１の水素化転化反応器または上流）にリサイクルすることが望まれる場合、ハイブリッド床反応器が機能しているケースにおいて、同伴型触媒を残渣、および／または残留アスファルト画分中に残すことが有利である場合がある。リサイクルされた流れ上のパージが実行されて、一般に、一定の化合物が過剰なレベルまで蓄積することを防止するようにしてよい。本発明の目的のために、このようなリサイクル流れは、上記定義の熱分解油画分（１０２）および重質炭化水素画分（１０１）を含む供給原料の一部を形成しないことが明記される。

【０２０１】

（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生じた流出物の特徴を決定するために用いられる分析の方法および／または標準は、当業者に知られている。それらは、特に、情報目的のために下に列挙されている。同等とされる他の方法が用いられることもでき、とりわけ、同等のＩＰ、ＥＮまたはＩＳＯの方法がある。

【０２０２】

【表１】
表１

項目	方法
１５℃での密度	ASTM D4052
硫黄含有率	ISO 20846
窒素含有率	ASTM D4629
臭素価（オレフィンの含有率)	ASTM D1159
無水マレイン酸価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	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
クロリド含有率	ASTM D7536
金属の含有率：	ASTM-D5185
Ｐ	
Ｆｅ	
Ｓｉ	
Ｎａ	
C_7アスファルテンの含有率	ASTM D6560
コンラドソン炭素	ASTM D482
粘度	ASTM D3236

（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。

【０２０３】
（実施例）
以下の実施例は、本発明による方法の一定の性能品質を示すことの方に向けられる。

【０２０４】
これらの実施例は、Ｈ－Ｏｉｌ（登録商標）－タイプの沸騰床水素化転化法においてプラスチック熱分解油を共処理することの可能性を例証する。当該方法は、より軽質の炭化水素にそれを転化し、この炭化水素は。石油の精製から得られた燃料、潤滑油または任意の他の生成物を生じさせるためのベースとして用いられ得る。Ｈ－Ｏｉｌ（登録商標）方法中に存在する担持型触媒の、熱分解油中に存在する不純物を除去し、それ故に、これらの生成物の後処理を容易にする能力も実証される。

【０２０５】
これらの実施例を、Ｈ－Ｏｉｌ（登録商標）方法の操作条件を代表する（バッチ反応器として知られている）密閉型反応器において実行した。

【０２０６】
実施例１は、プラスチック熱分解油を含まない基準供給原料（真空残渣）のための水素化転化法の性能品質を例証する比較例である。

【０２０７】
実施例２は、Ｈ－Ｏｉｌ（登録商標）方法の性能品質を、プラスチック熱分解油画分および実施例１において用いられた基準供給原料（真空残渣）の画分を含む供給原料により

例証する。媒体の均質化の予備工程（任意選択の工程）の間に混合物を使用した。

【０２０８】

（供給原料）

供給原料の重質画分（Ｉ）は、石油原油の蒸留に直接的に由来する「直留」真空残渣（ＳＲ－ＶＲ）である。供給原料のプラスチック熱分解油（ＩＩ）の画分は、プラスチックの混合物から得られかつ高レベルの不純物を含有している熱分解油である。

【０２０９】

供給原料のこれら２つの画分の主要な特徴を下記の表２に示す。

【０２１０】

【表２】

表２

水素化転化のための供給原料		画分Ｉ	画分ＩＩ
供給原料	－	ＳＲ－ＶＲ	熱分解油
密度	－	１．００４	０．８３４
臭素価	ｇ／１００ｇ	－	５９
ＭＡＶ	ｍｇ／ｇ	－	３６
粘度	ｃＳｔ	９２２（１００℃）	２．５（４０℃）
コンラドソン炭素	重量％	１８．１	－
C_7アスファルテン	重量％	６．１	－
ニッケル＋バナジウム	重量ｐｐｍ	２５７	＜ＤＬ*
Ｓｉ	重量ｐｐｍ	＜ＤＬ*	９２
塩素	重量ｐｐｍ	２４	８８
窒素	重量ｐｐｍ	４８９５	２１０９
硫黄	－	３．２５重量％	１３５重量ｐｐｍ
酸素	重量％	０．４６	０．５８
水素	重量％	１０．８	１１．６
１８０℃－の含有率	重量％	0	５１．０
１８０－３５０℃の含有率	重量％	0	３４．０
３５０－５４０℃の含有率	重量％	１３．９	１２．１
５４０℃＋の含有率	重量％	８６．１	２．９

(*) DL: Detection Limit（検出限界）

【０２１１】

これらの実施例の操作条件を以下の表３にまとめる。

【０２１２】

【表３】

表３

実施例		１ 基準　１００％画分Ｉ	２ １０％　熱分解油
供給原料		画分Ｉ（１００重量％）	画分Ｉ（９０重量％） ＋画分ＩＩ（１０重量％）
均質化定常段階の継続時間	h	ＮＣ**	１
均質化定常段階の温度	℃	ＮＣ**	２００
反応温度	℃	４２０	４２０
反応時間	分	１５０	１５０
反応圧力	MPa	１６	１６

(**) NC: Not concerned（無関係）

【０２１３】

（実施例１の手順）

バッチ反応器に事前に決められた量のアルミナ担持ＮｉＭｏ触媒およびＳＲ－ＶＲ（供給原料の画分Ｉ）１００％を充填する。ＳＲ－ＶＲを事前に１００℃に加熱して、低粘性にしておく。反応器を密閉し、窒素によりパージし、水素によりパージし、次いで、水素により約３ＭＰａの圧力まで昇圧する。反応器を、次いで、１００℃に加熱する。この温度で、撹拌を５００ｒｐｍでスタートする。徐々に、１００℃から反応温度に昇温し、並行して、撹拌を徐々に５００ｒｐｍから１０００ｒｐｍに大きくする。反応温度に達した時に、H_2を加えることによって反応器内の圧力を、瞬時に標的値に調節する。この時点で、反応時間をカウントダウンする。実験時間の終わりに、反応器を急速冷却して、反応を止め、反応器が室温になった時に撹拌を止め、液状流出物およびガスを分析のために集める。

【０２１４】

（実施例２の手順）

バッチ反応器に、最初に、実施例１についてと同一量のアルミナ担持ＮｉＭｏ触媒および粘性を低くするために１００℃に事前に加熱されたＳＲ－ＶＲ（供給原料の画分Ｉ）９０重量％を充填し、次いで、プラスチック熱分解油（供給原料の画分ＩＩ）１０％を加える。反応器を密閉し、窒素によりパージし、水素によりパージし、次いで、水素により約３ＭＰａの圧力まで加圧する。反応器を、次いで、１００℃に加熱する。この温度で、撹拌を５００ｒｐｍでスタートする。徐々に、１００℃から２００℃に昇温し、並行して、撹拌を徐々に５００ｒｐｍから１０００ｒｐｍに大きくする。２００℃で、反応器内の圧力は、４ＭＰａである。この温度での１時間の安定段階を適用し、ＳＲ－ＶＲ（供給原料Ｉ）中の熱分解油（供給原料の画分ＩＩ）の良好な分散を確保するが、この工程は、任意選択的である。この安定段階に続いて、バッチ反応器を反応温度に加熱し、この時点で、H_2を加えることによって反応器内の圧力を標的値に瞬時に調節する。この時点で、反応時間をカウントダウンする。実験時間の終わりに、反応器を急速冷却して、反応を止め、反応器が室温にある時に撹拌を止め、液状流出物およびガスを分析のために集める。

【０２１５】

（全体的な結果および性能品質）

これらの実施例の全液状流出物の品質および水素化転化の性能品質に関する結果を以下

の表４、５および６に詳述する。

【０２１６】

【表４】

表４

実験		実施例１（基準１００％ＳＲ－ＶＲ供給原料）	実施例２（１０％の熱分解油を伴う）
密度	－	０．８９８９	０．８７８２
コンラドソン炭素	重量％	４．１	３．２
C_7アスファルテン	重量％	０．４５	０．４３
セジメント（ＩＰ－３７５）	重量％	＜ＤＬ*	０．０４
Ｖ	ｐｐｍ	＜２	２．８
Ｓｉ	ｐｐｍ	＜ＤＬ*	＜ＤＬ*
塩素	ｐｐｍ	＜ＤＬ*	＜ＤＬ*
窒素	ｐｐｍ	２９１５	２７３２
硫黄	重量％	０．５	０．３９
酸素	重量％	０．２２	０．２７
水素	重量％	１２．２５	１２．５５

(*) DL: Detection Limit（検出限界）

(**) NC: Not concerned（無関係）

【０２１７】

【表５】

表５

実験			実施例１（基準１００％ＳＲ－ＶＲ供給原料）	実施例２（１０％の熱分解油を伴う）
収率		重量％／供給原料		
	H_2S		２．９	２．６
	H_2O		０．３	０．３
	NH_3		０．３	０．３
	C_1		０．９	１．０
	C_2		０．５	０．６
	C_3		０．４	０．４
	C_4		０．２	０．２
	C_1－C_4		１．９	２．１
	ＰＩ－１８０℃		８．２	１２．０
	１８０－３５０℃		２５．６	２５．７
	３５０－５４０℃		４０．１	３８．５
	５４０℃＋		２２．２	２０．１
５４０℃＋留分の転化率		重量％／５４０℃＋供給原料	７４．１	７４．５

【０２１８】

【表６】
表６

Δ実施例			１－２
収率			
	H_2S	重量%／供給原料	－０．３
	H_2O		０．０
	NH_3		０．０
	C_1		０．１
	C_2		０．１
	C_3		０．０
	C_4		０．０
	C_1-C_4		０．２
	ＰＩ-１８０℃		３．８
	１８０-３５０℃		０．１
	３５０－５４０℃		－１．６
	５４０℃＋		－２．１

【０２１９】
５４０℃＋留分の転化率は、供給原料と、全液状流出物との間の質量差によって計算され、以下の通りである。
【０２２０】
【数１】

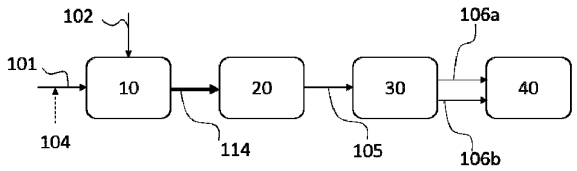
$$\text{転化率 } 540^+\,°C\,(\%) = \left(1 - \frac{\text{質量 } 540^+\,°C \text{ 流出物}}{\text{質量 } 540^+\,°C \text{ 供給原料}}\right) x100$$

【０２２１】
プラスチック熱分解油の存在により、５４０℃＋転化率は影響を受けず、それ故に、ＰＩ－１８０℃留分の収率における有意な増大が可能とされながら同時に、重質留分の収率が低下することが観察される。
【０２２２】
プラスチック熱分解油中のケイ素の存在にも拘わらず、水素化転化生成物は、もはやなにも含有していないことも示され、これは、ケイ素は、担持型触媒によって除去されたことを指し示している。同様に、塩素は、全体的に転化された。この工程から得られた生成物は、それ故に、低不純物であり、とりわけ、固定床水素化処理方法に給送されてよい。
【０２２３】
さらに、プラスチック熱分解油の共処理は、未転化生成物を大幅には不安定にしないようである。セジメント含有率が０．０４重量%に過ぎないからであり、これは、水素化転化法の終わりに非常に低く、完全に我慢できる値である。水素化処理性能（とりわけ、水素化脱窒および水素化脱硫）も維持されるか、さらには改善される。
【図面の簡単な説明】
【０２２４】
【図１】本発明による水素化転化法の１つの実施形態を図示する。
【図２】本発明による水素化転化法の別の実施形態を図示する。

【図面】

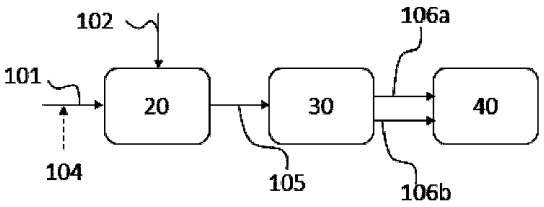
【図１】

Fig. 1



【図２】

Fig. 2



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2023/055822

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C10G 1/00(2006.01)i; ***C10G 1/10***(2006.01)i; ***C10G 65/02***(2006.01)i; ***C10G 65/12***(2006.01)i; ***C10B 53/00***(2006.01)i; ***C10G 49/04***(2006.01)i; ***C10G 49/10***(2006.01)i; ***C10G 69/02***(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; 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	US 2016362609 A1 (WARD ANDREW MARK [GB] ET AL) 15 December 2016 (2016-12-15) figure 1 paragraph [0012] - paragraph [0048] examples 1-6	1-17
A	FR 3103822 A1 (IFP ENERGIES NOW [FR]) 04 June 2021 (2021-06-04) figure 1 paragraph [0015] - paragraph [0093] examples 1-3	1-17
A	FR 3075810 A1 (IFP ENERGIES NOW [FR]) 28 June 2019 (2019-06-28) figure 1 page 5, line 25 - page 22, line 25 examples 1-4	1-17

☐ 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
23 March 2023	**03 April 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/EP2023/055822

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
US 2016362609 A1	15 December 2016	CN 106164223 A	23 November 2016
		EA 201691364 A1	30 January 2017
		EP 3110912 A1	04 January 2017
		ES 2673596 T3	25 June 2018
		JP 6378368 B2	22 August 2018
		JP 2017512246 A	18 May 2017
		KR 20160146676 A	21 December 2016
		SG 11201606314U A	30 August 2016
		US 2016362609 A1	15 December 2016
		WO 2015128033 A1	03 September 2015
FR 3103822 A1	04 June 2021	AU 2020395451 A1	02 June 2022
		BR 112022008255 A2	12 July 2022
		CA 3155475 A1	10 June 2021
		CN 114729264 A	08 July 2022
		EP 4069802 A1	12 October 2022
		FR 3103822 A1	04 June 2021
		JP 2023503687 A	31 January 2023
		KR 20220106135 A	28 July 2022
		US 2023002688 A1	05 January 2023
		WO 2021110395 A1	10 June 2021
FR 3075810 A1	28 June 2019	CN 111788286 A	16 October 2020
		EP 3728519 A1	28 October 2020
		FR 3075810 A1	28 June 2019
		PL 3728519 T3	16 May 2022
		RU 2020123947 A	21 January 2022
		US 2021102130 A1	08 April 2021
		WO 2019121074 A1	27 June 2019

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

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2023/055822

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. C10G1/00 C10G1/10 C10G65/02 C10G65/12 C10B53/00
C10G49/04 C10G49/10 C10G69/02 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 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	US 2016/362609 A1 (WARD ANDREW MARK [GB] ET AL) 15 décembre 2016 (2016-12-15) figure 1 alinéa [0012] - alinéa [0048] exemples 1-6	1-17
A	FR 3 103 822 A1 (IFP ENERGIES NOW [FR]) 4 juin 2021 (2021-06-04) figure 1 alinéa [0015] - alinéa [0093] exemples 1-3	1-17
A	FR 3 075 810 A1 (IFP ENERGIES NOW [FR]) 28 juin 2019 (2019-06-28) figure 1 page 5, ligne 25 - page 22, ligne 25 exemples 1-4	1-17

☐ 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
23 mars 2023	03/04/2023

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/EP2023/055822

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2016362609 A1	15-12-2016	CN 106164223 A	23-11-2016
		EA 201691364 A1	30-01-2017
		EP 3110912 A1	04-01-2017
		ES 2673596 T3	25-06-2018
		JP 6378368 B2	22-08-2018
		JP 2017512246 A	18-05-2017
		KR 20160146676 A	21-12-2016
		SG 11201606314U A	30-08-2016
		US 2016362609 A1	15-12-2016
		WO 2015128033 A1	03-09-2015
FR 3103822 A1	04-06-2021	AU 2020395451 A1	02-06-2022
		BR 112022008255 A2	12-07-2022
		CA 3155475 A1	10-06-2021
		CN 114729264 A	08-07-2022
		EP 4069802 A1	12-10-2022
		FR 3103822 A1	04-06-2021
		JP 2023503687 A	31-01-2023
		KR 20220106135 A	28-07-2022
		US 2023002688 A1	05-01-2023
		WO 2021110395 A1	10-06-2021
FR 3075810 A1	28-06-2019	CN 111788286 A	16-10-2020
		EP 3728519 A1	28-10-2020
		FR 3075810 A1	28-06-2019
		PL 3728519 T3	16-05-2022
		RU 2020123947 A	21-01-2022
		US 2021102130 A1	08-04-2021
		WO 2019121074 A1	27-06-2019

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

フロントページの続き

,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,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

ワ プレオ １ エ ４ イエフペ エネルジ ヌヴェル 内

(72)発明者 マルケス ホアン

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 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 グエン－ホン ドゥック

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

Ｆターム（参考） 4H129 CA08 CA21 CA22 CA28 DA14 KA05 KA07 KB01 KB03 KC03X KC03Y KD15X KD15Y KD16X KD22X KD24X KD24Y MA01 MA12 MB13A MB13B