



(12) PATENT

(19) NO

(11) 335523

(13) B1

NORGE

(51) Int Cl.

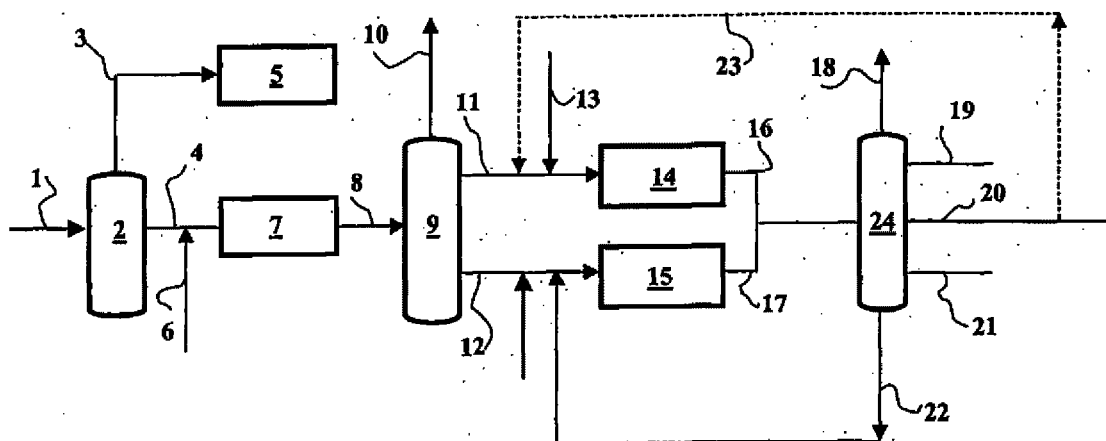
C10G 65/00 (2006.01)

C10G 65/14 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20035834	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	2002.06.26 PCT/FR2002/02204
(22)	Inng.dag	2003.12.29	(85)	Videreføringsdag	2003.12.29
(24)	Løpedag	2002.06.26	(30)	Prioritet	2001.07.06, FR, 08969
(41)	Alm.tilgj	2004.03.03			
(45)	Meddelt	2014.12.22			
(73)	Innehaver	ENI SpA, Piazzale Enrico Mattei, 1, IT-00144 ROMA, Italia Institut Francais du Petrole, 1 & 4, avenue de Bois-Préau, FR-92852 RUEIL MALMAISON CEDEX, Frankrike EniTecnologie SpA, Via Felice Maritano, 26, IT-20097 SAN DONATO MILANESE-MILANO, Italia			
(72)	Oppfinner	Christophe Gueret, 43, grande rue de la Plaine, FR-69560 SAINT-ROMAIN-EN-GAL, Frankrike Eric Benazzi, 44, rue le Val Sablons, FR-78400 CHATOU, Frankrike			
(74)	Fullmektig	Bryn Aarflot AS, Postboks 449 Sentrum, 0104 OSLO, Norge			
(54)	Benevnelse	Fremgangsmåte og apparat for fremstilling av mellomdestillater fra en parafintilførsel fremstilt av Fischer-Tropsch prosessen.			
(56)	Anførte publikasjoner	EP 0321303 A2 US 5378348 A			
(57)	Sammendrag				

Oppfinnelsen vedrører en fremgangsmåte for å fremstille mellomdestillater fra effluenter oppnådd fra Fischer-Tropsch prosessen, omfattende separasjon av en tung fraksjon med et initielt kokepunkt på 120°C til 200°C, hydrogenbehandling av den nevnte fraksjonen og fraksjonering av den hydrogenbehandlede fraksjonen for å oppnå minst én mellomfraksjon og minst én fraksjon som er tyngre enn mellomfraksjonen. Mellomfraksjonen koker mellom T1 og T2, der T1 er i området på fra 120°C til 200°C og T2 er i området på fra 300°C til 410°C. Tung- og mellomfraksjonene behandles over en hydrokrakkings/hydroisomeriseringskatalysator og effluentene oppnådd destillerer. Oppfinnelsen vedrører også et apparat.



Den foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte og et apparat for behandling av tilførsler fra Fischer-Tropsch prosessen ved hydrokracking og hydroisomerisering for å oppnå mellomdestillater (gass-olje, kerosin).

I Fischer-Tropsch prosessen, blir syntesegass ($\text{CO} + \text{H}_2$) katalytisk omgjort til oksygenholdige produkter og hovedsakelig lineære hydrokarboner i gass-, væske- eller fast form. Produktene er generelt fri fra heteroatomiske urenheter så som svovel, nitrogen eller metaller. De inneholder praktisk talt ingen aromater, naftener eller, mer generelt, sykliske forbindelser, spesielt når kobolt-katalysatorer anvendes. Derimot kan de inkludere en ikke ubetydelig mengde oksygenholdige forbindelser som, uttrykt som vekt av oksygen, generelt er mindre enn ca. 5 vekt%, og også en mengde umettede forbindelser (generelt olefiner) som generelt er mindre enn 10 vekt%. Disse produktene, som hovedsakelig består av normale parafiner, kan imidlertid ikke anvendes som de er, særlig fordi deres kuldeegenskaper ikke er kompatible med konvensjonell bruk av petroleumsfraksjoner. For eksempel er flytepunktet til en lineær hydrokarbon som inneholder 20 karbonatomer per molekyl (kokepunkt på ca. 340°C , det vil si vanligvis inkludert i mellomdestillatfraksjonen) på omtrent $+37^\circ\text{C}$, hvilket gjør det umulig å bruke ettersom spesifikasjonen for gass-olje er på -15°C . Hydrokarboner fra Fischer-Tropsch prosessen som hovedsakelig omfatter n-parafiner må omgjøres til produkter med en høyere tilsatt verdi så som gass-olje, kerosin, som oppnås etter for eksempel katalytiske hydroisomeriseringsreaksjoner.

Europeisk patent EP-A-0 583 836 beskriver en fremgangsmåte for fremstilling av mellomdestillater fra en tilførsel oppnådd fra Fischer-Tropsch prosessen. I denne fremgangsmåten blir hele tilførselen behandlet, selv om det er mulig å fjerne C_4 -fraksjonen og oppnå en C_5+ fraksjon som koker ved omtrent 100°C . Nevnte tilførsel gjennomgår hydrogenbehandling og deretter hydroisomerisering med konvertering (av produkter som koker over 370°C til produkter med et lavere kokepunkt) av minst 40 vekt%. En katalysator som kan anvendes i hydrogen-konvertering er en formulering som inkluderer platina på silika-alumina. Konvertering av høyst 60 vekt% er beskrevet i eksemplene.

EP-A-321 303 beskriver også en fremgangsmåte for å behandle nevnte tilførsler med den hensikt å fremstille mellomdestillater og muligens oljer. I én utførelsesform oppnås mellomdestillatene ved en fremgangsmåte bestående av å behandle tungfraksjonen av tilførselen, det vil si med et initielt kokepunkt i området på fra 232°C til 343°C , ved hydroisomerisering over en fluorholdig katalysator som inneholder

et gruppe VIII metall og alumina og med spesielle fysisk-kjemiske karakteristika. Etter hydroisomerisering destillerer effluenter og den tunge delen resirkuleres til hydroisomeriseringstrinnet. Hydroisomeriseringskonverteringen for 370°C+ produkter er gitt å være i området 50-95 vekt% og eksemplene angir opptil 85-87%.

5 Den foreliggende oppfinnelse foreslår en alternativ fremgangsmåte for å fremstille mellomdestillater uten å fremstille oljer. Denne fremgangsmåten kan:

- merkbart forbedre kuldeegenskapene til parafiner fra Fischer-Tropsch prosessen og ha kokepunkter tilsvarende de gass-olje- og kerosin-fraksjoners kokepunkter (også kjent som mellomdestillater) og spesielt kan den forbedre frysepunktet til kerosiner;
- øke mengden av tilgjengelige mellomdestillater ved å hydrokrakke de tyngste parafinene til stede i effluenter og således etterlate Fischer-Tropsch prosessen med kokepunkter som er høyere enn kokepunktene til kerosin- og gass-olje-fraksjoner, for eksempel 380°C+ fraksjonen.

15 Mer presist vedrører denne oppfinnelsen en fremgangsmåte for å fremstille mellomdestillater fra en parafintilførsel fremstilt av Fischer-Tropsch prosessen, omfattende de følgende suksessive trinn:

- a) separering av en enkelt fraksjon, betegnet den tunge fraksjonen, med et initielt kokepunkt i området 120-200°C;
- b) hydrogenbehandling av minst en del av den nevnte tunge fraksjonen;
- c) fraksjonering til minst tre fraksjoner:
 - minst én mellomfraksjon med et initielt kokepunkt T1 i området på fra 120°C til 200°C, og et sluttpunkt T2 på mer enn 300°C og mindre enn 410°C;
 - minst én lett fraksjon med et kokepunkt under kokepunktet til mellomfraksjonen;
 - minst én tung fraksjon med et kokepunkt over kokepunktet til mellomfraksjonen;
- d) føring av minst en del av den nevnte mellomfraksjonen over en amorf hydroisomeriserings-/hydrokrakkingskatalysator;

- e) føring av minst en del av den nevnte tunge fraksjonen over en amorf hydrokrakkings-/hydroisomeriseringskatalysator;
- f) destillering av de hydrokrakkede/hydroisomeriserte fraksjonene for å oppnå mellomdestillater, og resirkulering av restfraksjonen med et kokepunkt høyere enn kokepunktet til de nevnte mellomdestillatene til trinn e) over den amorfe katalysatoren som behandler den tunge fraksjonen.

Mer detaljert er trinnene som følger:

- a) Parafineffluenten fra Fischer-Tropsch synteseenheten fraksjoneres (for eksempel destilleres) til minst to fraksjoner. En (eller flere) lette fraksjoner separeres fra tilførselen for å oppnå en tung fraksjon med et initielt kokepunkt som er lik en temperatur i området på fra 120°C til 200°C, og helst i området på fra 130°C til 180°C, for eksempel ca. 150°C, med den lette fraksjonen kokende under den tunge fraksjonen. Den tunge fraksjonen har generelt et parafin-innhold på i det minste 50 vekt%.
- b) I det minste en del av (helst hele) den nevnte tunge fraksjonen bringes i kontakt med en hydrogenbehandlingskatalysator i nærvær av hydrogen.
- c) Den hydrogenbehandlede parafineffluenten fraksjoneres til minst tre fraksjoner:
- en lett fraksjon omfattende forbindelser med kokepunkter på mindre enn en temperatur T1 i området på fra 120°C til 200°C, helst i området på fra 130°C til 180°C, for eksempel ca. 150°C. Med andre ord er T1-fraksjoneringspunktet i området mellom 120°C og 200°C;
 - en mellomfraksjon omfattende forbindelser med kokepunkter i området fra fraksjoneringspunktet T1 som definert ovenfor til en temperatur T2 på mer enn 300°C, mer foretrukket på mer enn 350°C og mindre enn 410°C, og enda mer foretrukket på 370°C;
 - en tung fraksjon omfattende forbindelser med kokepunkter som er høyere enn sluttunktet T2 som definert ovenfor.

Mellom- og tungfraksjonene har generelt et parafin-innhold på minst 50 vekt%.

- d) Minst en del av (helst hele) mellomfraksjonen bringes i kontakt med en hydroisomeriserings-/hydrokrakkingskatalysator i nærvær av hydrogen for å fremstille mellomdestillater.
- e) Minst en del av (helst hele) den tunge fraksjonen bringes i kontakt med en hydroisomeriserings-/hydrokrakkingskatalysator i nærvær av hydrogen for å fremstille mellomdestillater.
- f) Effluentene som forlater trinn d) og e) gjennomgår et separasjons-trinn i en destilleringstreng for å separere de lette produktene som det er uunngåelig at dannes under de nevnte trinn, for eksempel (C1-C4) gass, og en bensin-fraksjon, og også for å destillere minst én gass-olje-fraksjon og også minst én kerosin-fraksjon, og også for å destillere den ikke-hydrokrakkede fraksjonen hvis bestanddeler har kokepunkter som er høyere enn kokepunktene til mellomdestillatene (kerosin + gass-olje). Denne ikke-hydrokrakkede fraksjonen (betegnet restfraksjonen) har generelt et initielt kokepunkt på minst 350°C, helst mer enn 370°C. Denne restfraksjonen resirkuleres til trinn e) over den hydroisomeriserings-/hydrokrakkingskatalysatoren som behandler den tunge fraksjonen.

Uventet nok har anvendelsen av en fremgangsmåte i henhold til oppfinnelsen resultert i et antall fordeler. Særlig er det oppdaget at det er viktig å ikke behandle den lette hydrokarbonfraksjonen i Fischer-Tropsch effluenten, som lett fraksjon omfatter, når det gjelder kokepunkter, en bensin-fraksjon (C₅ til høyst 200°C og vanligvis til ca. 150°C).

Uventet er det også at resultatene oppnådd viser at det er bedre å sende den nevnte bensin-fraksjonen (C₅ til høyst 200°C) til en dampkrakker for å fremstille olefiner enn å behandle den i fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen, ettersom det har vist seg at kvaliteten på denne fraksjonen kun forbedres litt. Særlig forblir dens motoroktantall og forskningsoktantall for lave til at fraksjonen kan innlemmes i bensin-bassenget. Fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen kan fremstille mellomdestillater (kerosin, gass-olje) med et minimum av bensin oppnådd. Videre er mellomdestillat *avkastningene* (kerosin + gass-olje) av fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen høyere enn de som forekommer innen kjent teknikk, spesielt fordi kerosin-fraksjonen (generelt med et initielt kokepunkt på fra 150°C til 160°C til et

sluttunkt på fra 260°C til 280°C) er blitt optimalisert (eller til og med maksimalisert med hensyn til kjent teknikk), og videre, uten skade på gass-olje-fraksjonen. I tillegg har denne kerosin-fraksjonen uventede gode kuldeegenskaper (frysepunkt, for eksempel).

5 Det faktum at den lette fraksjonen fra Fischer-Tropsch effluenten ikke behandles betyr at volumet av anvendte hydrogenbehandlings- og hydroisomeriseringskatalysatorer kan minimeres, og derved minimeres reaktorstørrelse og kostnader reduseres.

10 Videre, og også uventet, er den katalytiske ytelsen (aktivitet, selektivitet) og/eller varigheten av syklusen for hydrogenbehandlings- og hydroisomeriseringskatalysatorer anvendt i fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen, forbedret.

Detaljert beskrivelse av oppfinnelsen

15 Beskrivelsen viser til figur 1, selv om figur 1 ikke begrenser oppfinnelsens område.

Trinn a)

Effluenten fra Fischer-Tropsch synteseenheten omfatter hovedsakelig parafiner, men inneholder også olefiner og oksygenholdige forbindelser så som alkoholer. 20 Den inneholder også vann, CO₂, CO og ureagert hydrogen så vel som lette C1 til C4 hydrokarboner i gassform. Effluenten fra Fischer-Tropsch synteseenheten ankommende via linje 1 fraksjoneres (for eksempel ved destillering) i en separasjonsanordning (2) til minst to fraksjoner: minst én lett fraksjon og en tung fraksjon med et initielt kokepunkt lik en temperatur i området på fra 120°C til 200°C, foretrukket i området 25 på fra 130°C til 180°C og mer foretrukket ved en temperatur på ca. 150°C; med andre ord er fraksjoneringspunktet på mellom 120°C og 200°C. Den lette fraksjonen til figur 1 forlater via linje (3) og den tunge fraksjonen forlater via linje (4).

30 Fraksjonering kan utføres ved hjelp av metoder som er velkjente for fagpersonen, så som flash, destillering, etc. I et ikke-begrensende eksempel gjennomgår effluenten fra Fischer-Tropsch synteseenheten flash, dekantering for å eliminere vann og destillering for å oppnå i det minste de to fraksjonene beskrevet ovenfor.

Den lette fraksjonen behandles ikke i henhold til oppfinnelsens fremgangsmåte, men kan, for eksempel, utgjøre en god petrokjemisk tilførsel, mer spesielt for

en dampkrakkingsenhet (5). Den tunge fraksjonen beskrevet ovenfor behandles i henhold til oppfinnelsens fremgangsmåte.

Trinn b)

Denne fraksjonen, i nærvær av hydrogen (linje 6), tas inn i en sone (7) som inneholder en hydrogenbehandlingskatalysator for å redusere mengden av olefinske og umettede forbindelser, og for å hydrobehandle de oksygenholdige forbindelsene (alkoholer) til stede i den tunge fraksjonen beskrevet ovenfor.

Katalysatorene som brukes i dette trinn b) er ikke-krakkende hydrogenbehandlingskatalysatorer eller noe krakkende hydrogenbehandlingskatalysatorer omfattende i det minste ett metall fra gruppe VIII og/eller gruppe VI i det periodiske systemet. Det foretrekkes at katalysatoren omfatter minst ett metall fra gruppen dannet av nikkel, molybden, wolfram, kobolt, ruthenium, indium, palladium og platina, og at den omfatter minst én support.

Hydrodehydrogeneringsfunksjonen er foretrukket utstyrt med minst ett gruppe VIII metall eller forbindelse av et gruppe VIII metall så som nikkel eller kobolt. En kombinasjon av minst ett metall eller forbindelse av et metall fra gruppe VI i det periodiske systemet (særlig molybden eller wolfram) og minst ett metall eller forbindelse av et metall fra gruppe VIII i det periodiske systemet (særlig kobolt eller nikkel) kan anvendes. Konsentrasjonen av ikke-edle gruppe VIII metall, når anvendt, er 0,01-15 vekt% med hensyn til den ferdige katalysatoren.

Fordelaktig er minst ett element valgt fra P, B, Si deponert på bæreren.

Denne katalysatoren kan fordelaktig inneholde fosfor; denne forbindelsen har to fordeler over hydrogenbehandlingskatalysatorer: lett å tilberede, særlig i forbindelse med impregnering av nikkel- og molybdenløsninger, og bedre hydrogeneringsaktivitet.

I en foretrukket katalysator er den totale konsentrasjonen av gruppe VI og VIII metaller, uttrykt som metalloksider, i området på fra 5 til 40 vekt%, foretrukket i området på fra 7 til 30 vekt%, og vektforholdet, uttrykt som oksidet av gruppe VI metallet (eller metallene) over gruppe VIII metallet (eller metallene) er i området på fra 1,25 til 20, foretrukket i området mellom 2 og 10. Fordelaktig, hvis den inneholder fosfor, konsentrasjonen av fosforpentoksid, P_2O_5 , er mindre enn 15 vekt%, foretrukket mindre enn 10 vekt%.

Det er også mulig å anvende en katalysator inneholdende bor og fosfor; fordelaktig er bor og fosfor promoterings-elementer deponert på bæreren, for eksempel

katalysatoren beskrevet i EP-A-297 949. Summen av mengdene med bor og fosfor, uttrykt som vekten av bortrioksid og fosforpentoksid, med hensyn til vekten av bæreren, er ca. 5% til 15%, atomforholdet av bor til fosfor er omtrent 1:1 til 2:1 og minst 40% av det totale porevolumet av den ferdige katalysatoren inneholdes i porene med en midlere diameter på mer enn 13 nanometer. Foretrukket er mengden av gruppe VI metall, så som molybden eller wolfram, slik at atomforholdet av fosfor til gruppe VIB metall er ca. 0,5:1 til 1,5:1; mengdene av gruppe VIB metall til gruppe VIII metall, så som nikkel eller kobolt, er slik at atomforholdet av gruppe VIII metall til gruppe VIB metall er ca. 0,3:1 til 0,7:1. Mengdene av gruppe VIB metall, uttrykt som vekten av metall med hensyn til vekten av ferdig katalysator, er ca. 2% til 30% og mengden av gruppe VIII metall, uttrykt som vekten av metall med hensyn til vekten av ferdig katalysator, er ca. 0,01% til 15%.

Enda en spesielt fordelaktig katalysator inneholder en silisiumpromoter deponert på en support. En viktig katalysator inneholder BSi eller PSi.

Ni på aluminakatalysatorer, NiMo på aluminakatalysatorer, NiMo på alumina-katalysatorer dopet med bor og fosfor og NiMo på silika-alumina-katalysatorer er også foretrukket. Fordelaktig velges eta- eller gamma-alumina.

Når edelmetaller anvendes (platina og/eller palladium), er metallinnholdet foretrukket i området på fra 0,05 til 3 vekt% med hensyn til den ferdige katalysatoren, foretrukket i området på fra 0,1 til 2 vekt% av katalysatoren.

Disse metallene deponeres på en support som foretrukket er en alumina, men som også kan være boroksid, magnesia, zirkonia, titanoksid, en leire eller en kombinasjon av disse oksidene. Disse katalysatorene kan også fremstilles ved en hvilken som helst metode kjent av fagpersonen, eller de kan fås fra selskaper som spesialiserer seg på fremstilling og markedsføring av slike katalysatorer.

I hydrogenbehandlingsreaktoren (7), bringes tilførselen i kontakt med katalysatoren i nærvær av hydrogen ved operasjonstemperaturer og -trykk som kan utføre hydrodeoksygenering (HDO) av alkoholene og hydrogenering av olefinene til stede i tilførselen. Reaksjonstemperaturene anvendt i hydrogenbehandlingsreaktoren er i området på fra 100°C til 350°C, foretrukket i området på fra 150°C til 300°C, mer foretrukket i området på fra 150°C til 275°C, og enda mer foretrukket i området på fra 175°C til 250°C. Det totale trykkområdet anvendt er 5 til 150 bar, foretrukket i området på fra 10 til 100 bar, mer foretrukket i området 10 til 90 bar. Hydrogenet som tilføres hydrogenbehandlingsreaktoren introduseres i en strømningshastighet som er

slik at hydrogen/hydrokarbon-volumforholdet er i området på fra 100 til 3000 N./l/h, foretrukket i området på fra 100 til 2000 Nl/l/h, mer foretrukket i området på fra 250 til 1500 Nl/l/h. Tilførselens strømningshastighet er slik at romhastigheten per time er i området på fra 0,1 til 10 h⁻¹, foretrukket i området på fra 0,2 til 5 h⁻¹, mer foretrukket i området på fra 0,2 til 3 h⁻¹. Under disse forholdene reduseres mengden umettede oksygenholdige molekyler fra mindre enn 0,5% til mindre enn ca. 0,1% generelt. Hydrogenbehandlingstrinnet utføres under forhold som er slik at konverteringen av produkter med kokepunkter på 370°C eller mer til produkter med kokepunkter på mindre enn 370°C begrenses til 30 vekt%, foretrukket til mindre enn 20% og mer foretrukket til mindre enn 10%.

Trinn c)

Effluenten fra hydrogenbehandlingsreaktoren tilføres via en linje (8) til en fraksjoneringszone (9) hvor den fraksjoneres til minst tre fraksjoner:

- minst én lett fraksjon (som forlater via linje 10), hvis bestanddeler har kokepunkter lavere enn temperatur T1 i området på fra 120°C til 200°C, foretrukket i området på fra 130°C til 180°C, mer foretrukket ved en temperatur på omtrent 150°C. Med andre ord ligger fraksjoneringspunktet mellom 120°C og 200°C;
- minst én mellomfraksjon (linje 11) omfattende forbindelser med et kokepunkt i området fra fraksjoneringspunktet T1 som definert ovenfor til en temperatur T2 som er mer enn 300°C, mer foretrukket mer enn 350°C og mindre enn 410°C, eller enda mer foretrukket 370°C;
- minst én tung fraksjon (linje 12) omfattende forbindelser med kokepunkter på mer enn sluttpunktet T2 som definert ovenfor.

En fraksjon mellom et kokepunkt T1 i området 120-200°C og T2, høyere enn 300°C og lavere enn 370°C, foretrekkes. 370°C-fraksjonen er enda mer foretrukket, det vil si at den tunge fraksjonen er en 370°C+ fraksjon.

Fraksjonering ved 370°C kan separere minst 90 vekt% av de oksygenholdige forbindelsene og olefinene, og vanligvis minst 95 vekt%. Den tunge fraksjonen som skal behandles renses deretter og eliminering av heteroatomene eller umettede forbindelser ved hydrogenbehandling er så nødvendig.

Fraksjonering utføres ved destillering i dette tilfellet, men kan også utføres i ett eller flere trinn og ved hjelp av andre metoder enn destillering.

Denne fraksjoneringen kan utføres av metoder som er velkjente for fagpersonen, så som flash og/eller destillering, etc.

5 Den lette fraksjonen behandles ikke ved hjelp av fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen, men kan, for eksempel, utgjøre en god tilførsel for en petrokjemisk enhet, mer spesielt for en dampkrakker (dampkrakkingsenhet 5).

Mellom- og de tunge fraksjonene beskrevet ovenfor behandles ved hjelp av fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen.

10

Trinn d)

Minst en del av den nevnte mellomfraksjonen introduseres deretter (linje 11) i sone (14) inneholdende hydroisomeriserings-/hydrokrakkingskatalysator), sammen med en valgfri strøm av hydrogen (linje 13).

15 Hydroisomeriserings-/hydrokrakkingskatalysatorene vil bli beskrevet mer detaljert nedenfor.

Operasjonsforholdene trinn d) utføres i er de følgende:

Trykket holdes mellom 2 og 150 bar, foretrukket i området på fra 5 til 100 bar, fordelaktig mellom 10 og 90 bar, romhastigheten er i området på fra $0,1 \text{ h}^{-1}$ til 10 h^{-1} , foretrukket i området på fra $0,2$ til 7 h^{-1} , og fordelaktig i området på fra $0,5$ til $5,0 \text{ h}^{-1}$. Hydrogenstrømningshastigheten er i området på fra 100 til 2000 normale liter hydrogen per liter tilførsel per time, foretrukket i området på fra 150 til 1500 liter hydrogen per liter tilførsel.

25 Temperaturen anvendt i dette trinn er i området på fra 200°C til 450°C , foretrukket i området på fra 250°C til 450°C , fordelaktig i området på fra 300°C til 450°C , mer fordelaktig på mer enn 320°C eller, for eksempel, i området mellom 320 - 420°C .

Hydroisomeriserings- og hydrokrakkingstrinn d) utføres fordelaktig under slike forhold at konverteringen per pass produkter med kokepunkter på 150°C eller mer til produkter med kokepunkter på mindre enn 150°C er så lav som mulig, foretrukket mindre enn 50%, mer foretrukket mindre enn 30%, og kan fremstille mellomdestillater (gass-olje og kerosin) med kuldeegenskaper (flytepunkt og frysepunkt) som er tilstrekkelig gode til å kunne tilfredsstille de eksisterende spesifikasjoner for den typen drivestoff.

Dette trinn d) forsøker å tilveiebringe hydroisomerisering heller enn hydrokraking.

Trinn e)

5 Minst en del av den nevnte tunge fraksjonen introduseres via linje (12) inn i en sone (15) der den bringes i kontakt med en amorf hydroisomeriserings-/hydrokrakkingskatalysator i nærvær av hydrogen, for å fremstille en mellomdestillatfraksjon (kerosin + gass-olje) med gode kuldeegenskaper.

10 Katalysatoren anvendt i sone (15) i trinn e) for å utføre tungfraksjon hydrokrakkings- og hydroisomeriseringsreaksjonene i henhold til oppfinnelsen er av samme type som den til stede i reaktor (14). Det skal imidlertid bemerkes at katalysatorene anvendt i reaktorene (14) og (15) kan være identiske eller forskjellige.

15 I kontakt med katalysatoren og i nærvær av hydrogen under dette trinn e), gjennomgår fraksjonen som går inn i reaktoren hovedsakelig hydrokrakkingsreaksjoner som, sammen med n-parafin hydroisomeriseringsreaksjoner, forbedrer kvaliteten på produktene som dannes, særlig kuldeegenskapene til kerosinet og gass-oljen, og kan også fremstille svært gode destillatavkastninger. Konverteringen av produkter med kokepunkter på 370°C eller mer til produkter med et kokepunkt på mindre enn 370°C er mer enn 80 vekt%, ofte minst 85% og foretrukket 88% eller mer. På en

20 annen side er konverteringen av produkter med kokepunkter på mindre enn 260°C høyst 90 vekt%, generelt 70% eller 80% på det meste, foretrukket høyst 60 vekt%.

I dette trinn e) ansføres således hydrokraking, foretrukket ved å begrense gass-olje-kraking.

25 Valg av operasjonsforhold kan finjustere kvaliteten på produktene (diesel, kerosin) og særlig kuldeegenskapene til kerosin, samtidig som en god diesel- og/eller kerosin-avkastning beholdes. Fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen kan fremstille både kerosin og gass-olje av god kvalitet.

Trinn f)

30 Effluentene fra reaktorer (14) og (15) sendes via linjer (16) og (17) til en destilleringstreng, som kombinerer atmosfærisk destillering og muligens vakuumdestillering som separerer de lette produktene som uunngåelig dannes i trinn d) og e), for eksempel (C₁-C₄) gass (linje 18) og en bensin-fraksjon (linje 19), og kan destillere minst én gass-olje-fraksjon (linje 21) og kerosin-fraksjon (linje 20). Gass-olje- og

kerosin-fraksjonene kan delvis resirkuleres (linje 23) enten sammen eller hver for seg, til hodet på hydroisomeriserings-/hydrokrakkingsreaktor (14), trinn d).

En fraksjon (linje 22) med et kokepunkt over kokepunktet til gass-olje, det vil si hvis bestanddeler har kokepunkter høyere enn kokepunktene til mellomdestillatene (kerosin + gass-olje), destilleres også. Denne fraksjonen, betegnet restfraksjonen, har generelt et initielt kokepunkt på minst 350°C, foretrukket på mer enn 370°C. Denne fraksjonen resirkuleres fordelaktig til hodet på reaktoren for hydroisomerisering/hydrokraking av den tunge fraksjonen (trinn e).

Det kan også være fordelaktig å resirkulere en del av kerosinet og/eller gass-oljen til trinn d), trinn e) eller begge trinnene. Foretrukket resirkuleres en del av minst én av kerosin- og/eller gass-olje-fraksjonene til trinn d) (sone 14). Det har vist seg å være fordelaktig å resirkulere en del av kerosinet for å forbedre dets kuldeegenskaper.

Fordelaktig og samtidig, resirkuleres en del av den ikke-hydrokrakkede fraksjonen til trinn e) (sone 15).

Det er klart at gass-olje- og kerosin-fraksjonene foretrekkes gjenvunnet separat, men fraksjoneringspunktene justeres av operatøren for å tilpasse behovene.

Figur 1 viser en destilleringsskolonne (24), men to kolonner kan anvendes for å behandle fraksjonene fra sone (14) og (15) separat.

Figuren viser bare kerosinresirkuleringen til katalysatoren til reaktor (14). Det er klart at en del av gass-oljen kan resirkuleres (separat eller med kerosinet), foretrukket til den samme katalysatoren som kerosinet.

Produkter oppnådd

Gass-olje(ne) oppnådd har et flytepunkt på høyst 0°C, generelt på mindre enn -10°C og vanligvis på mindre enn -15°C. Cetan-indeksen er på mer enn 60, generelt mer enn 65, vanligvis mer enn 70.

Kerosinet/kerosinene oppnådd har et frysepunkt på høyst -35°C, generelt på mindre enn -40°C. Røykpunktet er mer enn 25 mm, generelt mer enn 30 mm. I denne fremgangsmåten, fremstilles så lite (uønsket) bensin som mulig. Bensin-avkastningen vil alltid være mindre enn 50 vekt%, foretrukket mindre enn 40 vekt%, fordelaktig mindre enn 30 vekt% eller 20 eller til og med 15 vekt%.

Oppfinnelsen vedrører også et apparat for fremstilling av mellomdestillater omfattende:

- minst én sone (2) for fraksjonering av en tilførsel fra en Fischer-Tropsch synteseenhet, inneholdende minst én linje (1) for å introdusere tilførselen, minst én linje (4) for å trekke ut en tung fraksjon med et initielt kokepunkt identisk med temperaturen i området 120-200°C, og minst én linje (3) for å trekke ut minst én fraksjon som er lettere enn den tunge fraksjonen;
- minst én hydrogenbehandlingssone (7) utstyrt med en innløpslinje for i det minste en del av den nevnte tunge fraksjonen;
- minst én sone (9) for fraksjonering av den hydrogenbehandlede effluenter med:
 - minst én linje (8) for å introdusere en effluent;
 - minst 3 linjer for å trekke ut separate fraksjoner, én (10) for å trekke ut en lett fraksjon som koker under en mellomfraksjon, en ytterligere linje (11) for å trekke ut en mellomfraksjon med et initielt kokepunkt T1, der T1 er i området på fra 120°C til 200°C, og et slutt punkt T2 som er på mer enn 300°C og mindre enn 410°C og en ytterligere linje (12) for å trekke ut en tung fraksjon med et kokepunkt som er høyere enn kokepunktet til mellomfraksjonen;
- minst én sone (14) inneholdende en hydrokrakkings-/hydroisomeriseringskatalysator utstyrt med en linje (11) for innløp av i det minste en del av den nevnte fraksjonen;
- minst én sone (15) inneholdende en hydrokrakkings-/hydroisomeriseringskatalysator utstyrt med en linje (12) for innløp av i det minste en del av den nevnte tunge fraksjonen;
- minst én destilleringskolonne (24) utstyrt med en linje (16, 17) for innløp av effluenter fra sone (14) og (15), linje (20) og (21) for å trekke ut mellomdestillatene og en linje (22) for å trekke ut restfraksjonen med et kokepunkt over mellomdestillatenes kokepunkt;
- minst én linje for resirkulering av restfraksjonen til sonen (15) for behandling av den tunge fraksjonen.

Foretrukket omfatter den videre i det minste én linje (3) for å sende den lette fraksjonen til en dampkrakkingsenhet (5).

Fordelaktig, omfatter den en linje (23) for resirkulering av en del av i det minste kerosin- eller gass-olje-fraksjonene oppnådd fra utløpet fra kolonnen (24) for destillering av hydrokrakkede fraksjoner, til i det minste én av sonene (14, 15) inneholdende en hydrokrakkings-/hydroisomeriseringskatalysator.

Hydroisomeriserings-/hydrokrakkingskatalysatorer

De fleste katalysatorer som nå brukes til hydroisomerisering/hydrokraking er bifunksjonelle av natur, og kombinerer en syrefunksjon med en hydrogenenerende funksjon. Syrefunksjonen tilveiebringes av supportter med store overflateareal (generelt 150 til 800 m²/g) med en overfladisk surhet, så som halogenert (klorinert eller fluorinert) aluminaer, fosforente aluminaer, kombinasjoner av bor og aluminiumoksid, silika-aluminaer. Den hydrogenenerende funksjonen tilveiebringes enten av én eller flere metaller fra gruppe VIII i det periodiske systemet, så som jern, kobolt, nikkel, ruthenium, rhodium, palladium, osmium, iridium og platina, eller ved å kombinere minst ett gruppe VI metall så som krom, molybden eller wolfram og minst ett gruppe VIII metall.

Balansen mellom de to, syre og hydrogenenerende, funksjonene er den fundamentale parameter som styrer katalysatorens aktivitet og selektivitet. En svak syrefunksjon og en sterk hydrogenenerende funksjon frembringer katalysatorer som har lav aktivitet og selektivitet når det gjelder isomerisering, mens en sterk syrefunksjon og en svak hydrogenenerende funksjon frembringer katalysatorer som er svært aktive når det gjelder kraking. En tredje mulighet er å anvende sterk syrefunksjon og en sterk hydrogenenerende funksjon for å oppnå en svært aktiv katalysator som også er svært selektiv når det gjelder isomerisering. Det er således mulig å justere aktivitets-/selektivitetsbalansen til katalysatoren ved skjønnsomt valg av hver av funksjonene.

Mer presist, hydroisomeriserings-/hydrokrakkingskatalysatorer er bifunksjonelle katalysatorer omfattende en amorf syresupport (foretrukket en silika-alumina) og en hydrodehydrogenerende metallisk funksjon utstyrt med i det minste ett edelt metall.

Bæreren er amorf, det vil si fri fra molekylær sikt, og spesielt zeolitt, og dette gjelder også for katalysatoren. Den amorfe syrebæreren er fordelaktig en silika-alumina, men andre supportter kan anvendes. Når silika-alumina anvendes fore-

trekkes det at katalysatoren ikke inneholder noe tilsatt halogen bortsett fra det som kan introduseres i løpet av impregneringen av det edle metallet, for eksempel. Mer generelt og foretrukket, inneholder katalysatoren intet tilsatt halogen, for eksempel fluor. Generelt, og foretrukket, har ikke bæreren gjennomgått impregnering med en silisiumforbindelse.

Et antall foretrukne katalysatorer vil bli beskrevet nedenfor for bruk i hydrokrakkings-/hydroisomeriseringstrinnet av fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen.

I en første foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen, anvendes en katalysator som omfatter en spesiell silika-alumina som kan produsere høyst aktive katalysatorer som også er høyst selektive for isomerisering av effluenter fra Fischer-Tropsch synteseenheter.

Mer presist, den foretrukne katalysatoren omfatter (og det er foretrukket at den hovedsakelig består av) 0,05-10 vekt% av minst ett edelt gruppe VIII metall deponert på en amorf silika-alumina support (som foretrukket inneholder 5 til 70 vekt% silika) med et BET-spesifikt overflateareal på 100-500 m²/g og katalysatoren har:

- en midlere mesopordiameter i området på fra 1-12 nm;
- et porevolum for porer med en diameter i området fra den midlere diameteren som definert ovenfor redusert med 3 nm til den midlere diameteren som definert ovenfor øket med 3 nm av mer enn 40% av det totale porevolumet;
- en edelmetall-dispersjon i området 20-100%;
- en edelmetall-distribusjonskoeffisient på mer enn 0,1.

I mer detalj er katalysatorens karakteristika som følger:

Den foretrukne bæreren anvendt for å fremstille katalysatoren består av silika SiO₂ og alumina Al₂O₃. Mengden av silika i bæreren, uttrykt i vektprosent, er generelt i området 1% til 95%, fordelaktig mellom 5% og 95%, foretrukket i området på fra 10% til 80%, mer foretrukket i området på fra 20% til 70% og mellom 22% og 45%. Dette silikainnholdet kan måles presist med røntgen-fluorescens.

For denne spesielle type reaksjon, er den metalliske funksjonen utstyrt med et edelmetall fra gruppe VIII i det periodiske systemet, mer spesielt platina og/eller palladium.

Mengden edelmetall, uttrykt i vektprosent av metall med hensyn til katalysatoren, er i området 0,05% til 10%, foretrukket i området på fra 0,1% til 5%.

Dispersjonen, som representerer fraksjonen av metall tilgjengelig for reaktanten med hensyn til den totale mengde metall i katalysatoren, kan måles ved hjelp av H_2/O_2 volumetrisk analyse, for eksempel. Metallet reduseres først, det vil si det gjennomgår en behandling i en strøm av hydrogen ved høy temperatur under forhold slik at alle platinaatomene tilgjengelig for hydrogen omgjøres til metallform. En strøm av oksygen passerer deretter under operasjonsforhold slik at alle de reduserte platinaatomene tilgjengelig for oksygen oksideres til PtO_2 . Beregning av differansen mellom mengden oksygen introdusert og mengden oksygen trukket tilbake fører til mengden oksygen forbrukt; deretter kan sistnevnte verdi anvendes til å bestemme mengden platina tilgjengelig for oksygen. Dispersjonen er således lik forholdet mellom mengden platina tilgjengelig for oksygen og den totale mengden platina i katalysatoren. I vårt tilfelle er dispersjonen i området på fra 20% til 100%, foretrukket i området på fra 30% til 100%.

Distribusjonen av det edle metallet representerer distribusjonen av metallet i katalysatorkorn; metallet kan dispergeres godt eller dårlig. Det er mulig for platina å være dårlig distribuert (for eksempel detektert i en ring hvis tykkelse er vesentlig mindre enn kornradiusen) men godt dispergert, det vil si at alle platinaatomene lokalisert i en ring er tilgjengelige for reaktantene. I vårt tilfelle er platinadistribusjonen god, det vil si at platinaprofilen, målt ved bruk av Castaing mikrosondemetoden, har en distribusjonskoeffisient på mer enn 0,1, foretrukket mer enn 0,2.

BET-overflatearealet til bæreren er i området på fra $100 \text{ m}^2/\text{g}$ til $500 \text{ m}^2/\text{g}$, foretrukket i området på fra $250 \text{ m}^2/\text{g}$ til $450 \text{ m}^2/\text{g}$, og for supporter basert på silika-alumina, er det mer foretrukket i området på fra $310 \text{ m}^2/\text{g}$ til $450 \text{ m}^2/\text{g}$.

For foretrukne katalysatorer basert på silika-alumina, måles den midlere porediameteren til katalysatoren ved hjelp av en poredistribusjonsprofil oppnådd ved hjelp av et kvikksølvporosimeter. Den midlere porediameteren defineres som den diameter som korresponderer til kansellering av den derivative kurven oppnådd fra kvikksølvporositetskurven. Den midlere porediameteren, som definert, er i området på fra 1 nm (1×10^{-9} meter) til 12 nm (12×10^{-9} meter), foretrukket i området på fra 1 nm (1×10^{-9} meter) til 11 nm (11×10^{-9} meter) og mer foretrukket i området på fra 3 nm (4×10^{-9} meter) til $10,5 \text{ nm}$ ($10,5 \times 10^{-9}$ meter).

Den foretrukne katalysatoren har en poredistribusjon slik at porevolumet til porer med en diameter i området fra den midlere diameteren som definert ovenfor redusert med 3 nm , til den midlere diameteren som definert ovenfor øket med 3 nm

(det vil si den midlere diameteren ± 3 nm) er mer enn 40% av det totale porevolumet, foretrukket i området på fra 50% til 90% av det totale porevolumet, og enda mer fordelaktig i området på fra 50% til 70% av det totale porevolumet.

For den foretrukne silika-alumina-baserte katalysatoren, er den generelt mindre enn 1,0 ml/g, foretrukket i området på fra 0,3 til 0,9 ml/g, og mer fordelaktig mindre enn 0,85 ml/g.

Silika-aluminaet (spesielt det anvendt i den foretrukne utførelsesformen) prepareres og dannes ved hjelp av de konvensjonelle metoder som er velkjente for fagpersonen. Fordelaktig, før impregnering av metallet, kalsineres bæreren, for eksempel ved hjelp av en varmebehandling ved 300-750°C (foretrukket 600°C) i en periode i området på fra 0,25 til 10 timer (foretrukket 2 timer) i 0-30 volum% av vanndamp (foretrukket ca. 7,5% for en silika-alumina-matriks).

Edelmetallsaltet introduseres ved hjelp av en av de konvensjonelle metoder for å deponere et metall (foretrukket platina og/eller palladium, der platina foretrekkes) på overflaten av en support. En foretrukket metode er tørrimpregnering, som består av å introdusere metallsaltet i et volum av løsningen som er lik porevolumet til katalysatormassen som skal impregneres. Før reduksjonsoperasjonen, kan katalysatoren kalsineres, for eksempel i tørr luft ved 300-750°C (foretrukket 520°C) i 0,25-10 timer (foretrukket 2 timer).

I en andre foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen omfatter den bifunksjonelle katalysatoren minst ett edelmetall deponert på en amorf syresupport, der dispersjonen til edelmetallet er mindre enn 20%.

Det er foretrukket at fraksjonen av edelmetallpartikler med en størrelse på mindre enn 2 nm representerer høyst 2 vekt% av edelmetallet deponert på katalysatoren.

Fordelaktig har minst 70% (foretrukket minst 80% og mer foretrukket minst 90%) av edelmetallpartiklene en størrelse på mer enn 4 nm (antall %).

Bæreren er amorf, og inneholder ingen molekyllær sikt; katalysatoren inneholder heller ingen molekyllær sikt.

Den amorfe syrebæreren velges generelt fra gruppen dannet av silika-alumina, en halogenert alumina (foretrukket fluorinert), en silisium-dopet alumina (deponert silisium), en blanding av alumina og titanoksid, et sulfert zirkonia, et zirkonia dopet med wolfram, og blandinger derav med minst én amorf matriks valgt fra gruppen

dannet av alumina, titanoksid, silika, boroksid, magnesia, zirkonia eller leire, for eksempel. Det foretrekkes at bæreren består av en amorf silika-alumina.

En foretrukket katalysator omfatter (foretrukket består den hovedsakelig av) 0,05 til 10 vekt% av minst ett edelt gruppe VIII metall deponert på en amorf silika-alumina support.

I mer detalj er katalysatorens karakteristika som følger:

Den foretrukne bæreren anvendt for å fremstille katalysatoren består av silika SiO_2 og alumina, Al_2O_3 fra dens syntese. Mengden silika i bæreren, uttrykt i vektprosent, er generelt i området på fra 1% til 95%, fordelaktig mellom 5% og 95%, foretrukket i området på fra 10% til 80%, mer foretrukket i området på fra 20% til 70% eller til og med i området på fra 22% til 45%. Dette silika-innholdet kan måles presist ved hjelp av røntgen-fluorescens.

For denne spesielle type reaksjon tilføres den metalliske funksjonen ved hjelp av et edelmetall fra gruppe VIII i det periodiske systemet, særlig platina og/eller palladium.

Mengden edelmetall, uttrykt i vektprosent av metallet med hensyn til katalysatoren, er i området på fra 0,05% til 10%, foretrukket i området 0,1% til 5%.

Dispersjonen (målt som ovenfor) er mindre enn 20%, generelt mindre enn 1%, foretrukket 5%.

Vi anvendte transmisjonselektronmikroskopi for å bestemme størrelsen og distribusjonen av metallpartiklene. Etter fremstilling, ble katalysatorprøven knust fint i en agatmorter og deretter dispergert i etanol ved hjelp av ultralyd. Prøver ble tatt fra forskjellige steder for å sikre en korrekt representasjon og ble deponert på en kopper-rist belagt med en tynn karbonfilm. Ristene ble deretter lufttørket under en infrarød lampe før de ble introdusert inn i mikroskopet for observering. For å anslå den midlere partikkelstørrelsen til edelmetallet ble flere hundre målinger gjort fra flere titalls eksponeringer. Dette settet målinger gjorde at et histogram over partikkelstørrelsesdistribusjon kunne produseres. Vi kunne dermed presist anslå andelen av partikler som korresponderer til hvert partikkelstørrelsesområde.

Platinadistribusjonen er god, det vil si at platinaprofilen, målt ved hjelp av Castaing mikrosondemetoden, har en distribusjonskoeffisient på mer enn 0,1, fordelaktig på mer enn 0,2, foretrukket på mer enn 0,5.

BET-overflatearealet av bæreren er generelt i området på fra 100 m²/g til 500 m²/g, foretrukket i området 250 m²/g til 450 m²/g, og for silika-alumina-baserte supportter, mer foretrukket 310 m²/g.

For silika-alumina-baserte supportter er det generelt mindre enn 1,2 ml/g, foretrukket i området på fra 0,3 til 1,1 ml/g, og mer fordelaktig mindre enn 1,05 ml/g.

Silika-aluminaet og generelt en hvilken som helst support prepareres og dannes ved hjelp av de konvensjonelle metoder som er velkjente for fagpersonen. Fordelaktig kalsineres bæreren før impregneringen av metallet, for eksempel ved hjelp av en varmebehandling ved 300-750°C (foretrukket 600°C) i en periode i området på fra 0,25 til 10 timer (foretrukket 2 timer) i 0-30 volum% av vanndamp (foretrukket ca. 7,5% for en silika-alumina matriks).

Metallsaltet introduseres ved hjelp av en av de konvensjonelle metoder for å deponere et metall (foretrukket platina) på overflaten av en support. En foretrukket metode er tørrimpregnering som består av å introdusere metallsaltet i et volum av løsningen som er lik porevolumet av katalysatormassen som skal impregneres. Før reduksjonsoperasjonen og for å oppnå metallpartikkelstørrelsesdistribusjonen, kalsineres katalysatoren i fuktig luft ved 300-750°C (foretrukket 550°C) i 0,25-10 timer (foretrukket 2 timer). Det delvise trykket av H₂O under kalsinering er, for eksempel, 0,05 bar til 0,50 bar (foretrukket 0,15 bar). Andre kjente behandlingsmetoder for å fremstille en dispersjon på mindre enn 20% er også passende.

En videre foretrukket katalysator for bruk i oppfinnelsen omfatter minst ett hydrodehydrogeneringselement (foretrukket deponert på en support) og en support omfattende (eller foretrukket bestående av) minst én silika-alumina, der nevnte silika-alumina har de følgende karakteristika:

- en silika SiO₂ vektinnhold i området på fra 10% til 60%, foretrukket i området på fra 20% til 60%, mer foretrukket i området på fra 20 til 50 vekt% eller 30 til 50 vekt%;
- et Na-innhold på mindre enn 300 vekt-ppm, foretrukket mindre enn 200 vekt-ppm;
- et totalt porevolum i området på fra 0,5 til 1,2 ml/g, målt ved hjelp av et kvikksølvporosimeter;
- der porositeten av det nevnte silika-alumina er som følger:
 - (i) volumet av mesoporer med en diameter i området 40 Å til 150 Å, hvori den midlere diameter er i området på fra

80 Å til 120 Å, representerer 30% til 80% av det totale porevolumet som definert ovenfor, foretrukket i området på fra 40% til 70%.

(ii) Makroporevolumet, hvori diameteren er mer enn 500 Å, og foretrukket i området på fra 1000 Å til 10.000 Å, representerer mellom 20% og 80% av det totale porevolumet, foretrukket i området på fra 30% til 60% av det totale porevolumet; mer foretrukket representerer makroporevolumet minst 35% av det totale porevolumet.

- et spesifikt overflateareal på mer enn 200 m²/g, foretrukket mer enn 250 m²/g.

De følgende målingene utføres også på silika-aluminaet:

- diffraktogrammer på silika-aluminaene i henhold til oppfinnelsen, oppnådd ved røntgendiffraksjon, tilsvarer en blanding av silika og alumina med en viss evolusjon mellom gamma-aluminaet og silikaen avhengig av SiO₂-innholdet i prøvene. I disse silika-aluminaene, en alumina observeres som har lavere krystallinitet sammenlignet med enkeltstående alumina.
- ²⁷Al NMR spektra av silika-aluminaer viser to distinkte blokker av topper. Hver blokk kan oppløses til minst to arter. Vi ser en vesentlig dominering av den arten hvori maksimumet resonerer ved omtrent 10 ppm og som strekker seg mellom 10 og 60 ppm. Posisjonen til maksimumet synes å fortelle oss at disse artene er hovedsakelig av type Al_{VI} (oktahedral). Alle spektraene oppviser en andre type art som resonerer ved omtrent 80-110 ppm. Disse artene skulle tilsvare Al_{IV} (tetrahedrale) atomer. For silika-innholdene til den foreliggende oppfinnelsen (mellom 10% og 60%), er proporsjonene til tetrahedrale Al_{IV} arter nære og er ca. 20% til 40%, foretrukket i området på fra 24% til 31%.
- Silisiummiljøet i silika-aluminaene som ble studert ved ²⁹Si NMR viser de kjemiske displasementene til de forskjellige silisium-artene, så som Q⁴ (-105 ppm til -120 ppm), Q³ (-90 ppm til -102 ppm) og Q² (-75 ppm til -93 ppm). Steder med et kjemisk displasement på -102 ppm kan være steder av Q³- eller Q⁴-typen, som betegnes Q³⁻⁴-steder i det

foreliggende dokumentet. Silika-aluminaene i henhold til oppfinnelsen består av silisium av type Q^2 , Q^3 , Q^{3-4} og Q^4 . Mange arter burde være type Q^2 , omtrent i en størrelsesorden på 30% til 50%. Proporsjonen Q^3 -arter er også høy, omtrent i en størrelsesorden på 10% til 30%.

Stedene defineres som følger:

Q^4 -steder: Si bundet til 4 Si (eller Al);

Q^3 -steder: Si bundet til 3 Si (eller Al) og 1 OH;

Q^2 -steder: Si bundet til 2 Si (eller Al) og 2 OH;

- Homogeniteten til bærerene evalueres ved hjelp av transmisjonselektronmikroskopi. Vi ønsker her å undersøke homogeniteten av distribusjonen av Si og Al på en nanometer-skala. Analysene utføres på ultrafine seksjoner på bærerene, ved bruk av sonder med forskjellig størrelse, 50 nm eller 15 nm. 32 spektra ble notert for hvert faststoff studert, 16 med sonden på 50 nm og 16 med sonden på 15 nm. For hvert spektrum ble Si/Al atomforhold beregnet, med snittene av forholdene, minimumsforholdet, maksimumsforholdet og standardavvik for serien. Gjennomsnittet av Si/Al-forholdene målt ved hjelp av scanning elektronmikroskopi for de forskjellige silika-aluminaer er nær Si/Al-forholdet oppnådd ved røntgen-fluorescens. Homogenitetskriteriet evalueres på basis av standardavviket. Ved hjelp av disse kriteriene kan et høyt antall av silika-aluminaene i henhold til den foreliggende oppfinnelsen anses å være heterogene ettersom de har Si/Al-atomforhold med standardavvik i en størrelsesorden på 30-40%.

Bæreren kan bestå av ren silika-alumina, eller den kan resultere fra en blanding av det nevnte silika-alumina med en binding så som silika (SiO_2), alumina (Al_2O_3), leirer, titanoksid (TiO_2), boroksid (B_2O_3) og zirkonia (ZrO_2) eller hvilken som helst blanding av disse bindingene. Foretrukne bindinger er silika og alumina, mer foretrukket alumina i alle former kjent for fagpersonen, for eksempel gamma-alumina. Vektprosentandelen av bindingen i katalysatorbæreren er i området på fra 0 til 40%, mer spesielt i området på fra 1% til 40%, mer foretrukket i området på fra 5% til 20%. Dette resulterer i et silika-alumina-innhold på 60-100 vekt%. Katalysatorer i henhold til oppfinnelsen hvori bæreren kun består av silika-alumina uten noen binding er imidlertid å foretrekke.

Bæreren kan fremstilles ved å danne silika-aluminaet i nærvær eller fravær av en binding ved hjelp av en hvilken som helst teknikk som er kjent for fagpersonen. Dannelse kan, for eksempel, utføres ved ekstrusjon, pelletisasjon, ved hjelp av oljedryppemetoden, ved hjelp av plategranulering ved anvendelse av en roterende plate eller ved hjelp av en hvilken som helst annen metode som er kjent for fagpersonen. Minst ett kalsineringsstrinn kan utføres etter ethvert av fremstillingstrinnene, vanligvis utført i luft ved en temperatur på minst 150°C, foretrukket minst 300°C.

Til slutt, i en fjerde foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen, er katalysatoren en bifunksjonell katalysator i hvilken edelmetallet støttes av en support som hovedsakelig består av en amorf silika-alumina gel og som er mikro-/mesopor med en kontrollert porestørrelse, med et overflateareal på minst 500 m²/g og et SiO₂/Al₂O₃-molforhold i området på fra 30/1 til 500/1, foretrukket i området på fra 40/1 til 150/1.

Edelmetallet støttet på bæreren kan velges fra metaller fra gruppe 8, 9 og 10 i det periodiske systemet, særlig Co, Ni, Pd eller Pt. Palladium og platina foretrekkes anvendt. Andelen edelmetaller er normalt i området på fra 0,05 vekt% til 5,0 vekt% med hensyn til bærerens vekt. Særlig fordelaktige resultater kan oppnås ved hjelp av palladium og platina i andeler i området på fra 0,2 vekt% til 1,0 vekt%.

Nevnte support oppnås generelt fra en blanding av tetra-alkylert ammoniumhydroksid, en aluminium-forbindelse som kan hydrolyseres til Al₂O₃, en silika-forbindelse som kan hydrolyseres til SiO₂ og en tilstrekkelig mengde vann for å oppløse og hydrolysere disse forbindelsene, der nevnte tetra-alkylerte ammonium-forbindelse inneholder 2 til 6 karbonatomer i hver alkylrest, nevnte hydrolyserbare aluminiumforbindelse er foretrukket en aluminiumtrialkoksid og inneholder 2 til 4 karbonatomer i hver alkoksidrest og nevnte hydrolyserbare silisium-forbindelse er en tetra-alkylortosilikat som inneholder 1 til 5 karbonatomer i hver alkylrest.

Et antall ulike metoder finnes for å produsere de forskjellige bærere med karakteristikkene nevnt ovenfor, for eksempel som beskrevet i beskrivelsene i europeiske patentsøknad EP-A-340 868, EP-A-659 478 og EP-A-812 804. Spesielt, blir en vandig løsning bestående av forbindelsene nevnt ovenfor hydrolysert og gelet ved oppvarming, enten i en begrenset atmosfære for å bringe den til kokepunktet eller en høyere verdi, eller i fri luft under den temperaturen. Gelen oppnådd blir deretter tørket og kalsinert.

Tetra-alkylammoniumhydroksidet som kan anvendes i den foreliggende oppfinnelsen velges, for eksempel, fra tetraetylammoniumhydroksid, propylammonium-

hydroksid, isopropylammoniumhydroksid, butylammoniumhydroksid, isobutylammoniumhydroksid, ter-butylammoniumhydroksid og pentylammoniumhydroksid, foretrukket fra tetra-propylammoniumhydroksid, tetra-isopropylammoniumhydroksid og tetra-butylammoniumhydroksid. Aluminiumtrialkoksiden velges, for eksempel, fra aluminiumtrietoksid, propoksid, isopropoksid, butoksid, isobutoksid og terbutoksid, foretrukket fra aluminiumtripropoksid og tri-isopropoksid. Det tetra-alkylerte ortosilikatet velges, for eksempel, fra tetrametyl-, tetraetyl-, propyl-, isopropyl-, butyl-, isobutyl-, ter-butyl- og pentyl-ortosilikat, foretrukket tetraetyl-ortosilikat.

I en typisk fremstillingsmåte for å fremstille bæreren, fremstilles en vandig løsning inneholdende det tetra-alkylerte ammoniumhydroksidet og aluminium-trialkoksiden ved en temperatur tilstrekkelig for å garantere effektiv oppløsning av aluminium-forbindelsene. Det tetra-alkylerte ortosilikatet tilsettes den nevnte vandige løsningen. Denne blandingen oppvarmes til en temperatur passende for å aktivere hydrolysereaksjonene. Denne temperaturen avhenger av sammensetningen av reaksjonsblandingen (generelt 70°C til 100°C). Hydrolysereaksjonen er eksotermisk, og garantere således en selv-oppretholdende reaksjon etter aktivering. Videre er proporsjonene av bestanddelene slik at de har de følgende mol-forholdene:

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ på 30/1 til 500/1, tetra-alkylert ammoniumhydroksid/ SiO_2 på 0,05/1 til 0,2/1 og $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ på 5/1 til 40/1. Foretrukne verdier for disse mol-forholdene er som følger: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ på 40/1 til 150/1, tetra-alkylert ammoniumhydroksid/ SiO_2 på 0,05/1 til 0,2/1 og $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ på 10/1 til 25/1.

Reaktanthydrolyse og gelling utføres ved en temperatur som er lik eller høyere enn kokepunktet, ved atmosfærisk trykk, til en hvilken som helst alkohol utviklet i form av et bi-produkt av den nevnte hydrolysereaksjonen, uten eliminering eller vesentlig eliminering av disse alkoholene fra reaksjonsmediet. Hydrolyse- og gelling-temperaturen er således av kritisk viktighet og opprettholdes på en passende måte på verdier på mer enn omtrent 65°C, i området rundt 110°C. Videre, for å opprettholde utviklingen av alkoholen i reaksjonsmediet er det mulig å operere ved bruk av en autoklave med autogent trykk på systemet og en på forhånd valgt temperatur (vanligvis rundt 0,11-0,15 MPa abs), eller ved et atmosfærisk trykk i en reaktor utstyrt med en refluxkondenser.

I en bestemt utførelsesform av fremgangsmåten, utføres hydrolyse og gelling i nærvær av en mengde alkohol som er høyere enn den utviklet i form av et bi-produkt. For dette formål tilsettes en fri alkohol, foretrukket etanol, til reaksjonsbland-

ingen i en proporsjon som kan være opp til et maksimums molforhold av tilsatt alkohol/SiO₂ på 8/1.

Tiden som er nødvendig for å utføre hydrolyse og gelling under forholdene beskrevet ovenfor er vanligvis i området på fra 10 minutter til 3 timer, foretrukket i området mellom 1 til 2 timer.

Det er også blitt oppdaget at det kan være nyttig at gelen oppnådd eldes ved at reaksjonsblandingen er i nærvær av alkohol og under miljøtemperaturforhold i en periode på mellom 1 og 24 timer.

Til slutt ekstraheres alkoholen fra gelen, som deretter tørkes, foretrukket under redusert trykk (3 til 6 kPa, for eksempel), ved en temperatur på 110°C. Den tørre gelen gjennomgår deretter en kalsineringsprosess i en oksiderende atmosfære (normalt i luften), ved en temperatur i området på fra 500°C til 700°C i mellom 4 og 20 timer, foretrukket ved 500°C til 600°C i 6 til 10 timer.

Silika- og aluminagelen oppnådd har en sammensetning som tilsvarer sammensetningen til reaktantene anvendt, hvis det antas at reaksjonsavkastningene er pratisk talt komplette. SiO₂/Al₂O₃ mol-forholdet er således i området på fra 30/1 til 500/1, foretrukket i området på fra 40/1 til 150/1, foretrukne verdier er i området rundt 100/1. Denne gelen er amorf, når den analyseres ved hjelp av pulver røntgen-diffraksjon, den har et spesifikt overflateareal på minst 500 m²/g, generelt i området på fra 600 til 850 m²/g, og et porevolum på 0,4 til 0,8 cm³/g.

Metallet valgt fra edelmetaller fra gruppe 8, 9 eller 10 i det periodiske systemet støttes på den amorfe mikro-/mesopore silika-aluminagelen oppnådd som beskrevet ovenfor. Som indikert ovenfor velges dette metallet foretrukket fra platina eller palladium, der platina foretrekkes brukt.

Andelen edelmetall, spesielt platina, i den støttede katalysatoren er i området på fra 0,4% til 0,8%, foretrukket i området på fra 0,6 til 0,8 vekt% med hensyn til vekt-en av bæreren.

Fordelaktig er metallet jevnt distribuert på den porøse overflaten av bæreren for å maksimere det faktisk aktive katalytiske overflatearealet. Forskjellige metoder kan anvendes for dette formål, så som de beskrevet i den europeiske patentsøknaden EP-A-582 347, hvis innhold herved innlemmes som referanse. Spesielt, avhenging av impregneringsteknikken, den porøse bæreren med de samme karakteristika som den sure bæreren a) beskrevet ovenfor bringe i kontakt med en vandig eller alkoholisk løsning av en forbindelse av det ønskede metallet i et tidsrom tilstrek-

kelig for å produsere en homogen distribusjon av metallet i faststoffet. Denne operasjonen krever vanligvis fra flere minutter til flere timer, foretrukket med omrøring.

H_2PtF_6 , H_2PtCl_6 , $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$, $[Pt(NH_3)_4](OH)_2$ er eksempler på passende oppløselige salter, sammen med de analoge palladiumsaltene; blandinger av salter av for-

5 skjellige metaller anvendes også i sammenheng med oppfinnelsen. Fordelaktig, minimumsmengden av vandig væske (vanligvis vann eller en vandig blanding med en andre inert væske eller med en syre i en proporsjon på mindre enn 50 vekt%) anvendes som er nødvendig for å oppløse saltet og jevnt impregnere den nevnte bæreren, foretrukket med et løsnings/support-forhold i området på fra 1 til 3. Mengden
10 metall anvendt velges som en funksjon av den ønskede konsentrasjonen i katalysatoren, der alt metallet er festet til bæreren.

Etter impregnering dampes løsningen av og faststoffet oppnådd tørket og kalsineres i en inert eller reduserende atmosfære under temperatur- og tidsforhold som er analoge til de beskrevet ovenfor for kalsinering av bæreren.

15 En ytterligere impregneringsmetode er ved ionebytte. For dette formål bringes bæreren som består av den amorfe silika-gelen i kontakt med en vandig løsning av et metallsalt anvendt, som i det forrige tilfellet, men den deponeres ved ionebytte under forhold som er gjort basiske (pH i området på fra 8,5 til 11) ved å tilsette en tilstrekkelig mengde av alkalin-forbindelse, generelt ammoniumhydroksid. Faststoffet i sus-
20 pensjon separeres deretter fra væsken ved filtrering og dekantering, og tørkes og kalsineres deretter som beskrevet ovenfor.

I en enda ytterligere metode, kan et transisjonsmetallsalt inkluderes i silika-alumina-gelen under fremstillingsfasen, for eksempel før hydrolyse for å danne den fuktige gelen, eller før kalsinering. Selv om denne sistnevnte metoden er fordelaktig
25 lettere å utføre er katalysatoren som oppnås litt mindre aktiv og selektiv enn den som oppnås med de to foregående metodene.

Den støttede katalysatoren beskrevet ovenfor kan anvendes som den er eller i løpet av hydrokrackingstrinnet i fremgangsmåten i henhold til den foreliggende oppfinnelsen etter aktivering ved bruk av en av metodene som er kjent og/eller beskrevet
30 nedenfor. I en foretrukket implementering forsterkes imidlertid den nevnte støttede katalysatoren ved å tilsette til blandingen en passende mengde av et inert mineralfaststoff som kan forbedre dets mekaniske karakteristika. Katalysatoren foretrekkes anvendt i granulær form i stedet for i pulverform med en relativt snever partikkeldistri-

busjon. Videre har katalysatoren fordelaktig en kompressiv styrke- og sjokkmotstand som er tilstrekkelig til å forhindre knusing i løpet av hydrokrakingstrinnet.

Ekstrusjons- og dannelsesmetoder er også kjent som bruker et passende inert tilsetningsstoff (eller bindingsmiddel) i stand til å tilføre egenskapene nevnt ovenfor, for eksempel ved bruk av metodene beskrevet i europeisk patentsøknad EP-A-550 922 og EP-A-665 055, der sistnevnte foretrekkes anvendt og hvis innhold herved innlemmes som referanse.

En typisk metode for å fremstille katalysatoren i en ekstrudert form (EP-A-665 055) omfatter de følgende trinnene:

- a) oppvarming av løsningen av hydro-oppløselige forbindelser oppnådd som beskrevet ovenfor for å forårsake hydrolyse og gelling av den nevnte løsningen for å oppnå en blanding A med en viskositet i området på fra 0,01 til 100 Pa.sek;
- b) et bindingsmiddel fra den boehmitiske eller pseudoboehimitiske gruppen tilsettes først til blanding A, i et vektforhold med blanding A i området på fra 0,05 til 0,5, deretter en mineral- eller organisk syre tilsettes i en andel i området på fra 0,5 til 8,0 g per 100 g bindingsmiddel;
- c) blandingen oppnådd i b) varmes opp, med omrøring, til en temperatur i området på fra 40°C til 90°C for å oppnå en homogen pasta som deretter ekstruderes og granuleres;
- d) det ekstruderte produktet tørkes og kalsineres i en oksiderende atmosfære.

Plastiseringsmidler så som metylcellulose foretrekkes også tilsatt i løpet av trinn b) for å anspore dannelsen av en homogen blanding som er lett å bearbeide.

En granulær syresupport omfattende 30 til 70 vekt% av inert mineralbindingsmiddel oppnås deretter, der den gjenværende andelen består av amorf silika-alumina med vesentlig den samme porøsiteten, spesifikt overflateareal og strukturkarakteristika som de beskrevet ovenfor for den samme gelen uten bindingsmiddel. Granulene er fordelaktig i form av pellets omtrent 2-5 mm i diameter og 2-10 mm lange.

Edelmetallet deponeres deretter på den granulære syrebæreren ved hjelp av prosedyren beskrevet ovenfor.

Etter fremstilling (for eksempel som beskrevet med hensyn til utførelsesformene ovenfor) og før bruk i konverteringsreaksjonen, må metallet i katalysatoren reduseres. En foretrukket metode for å redusere metallet er behandling i hydrogen ved en temperatur i området på fra 150°C til 650°C og ved et totalt trykk i området på fra 0,1 til 25 MPa. Eksempelvis består reduksjonen av en fase ved 150°C i 2 timer og en etterfølgende heving av temperaturen til 450°C i en takt på 1°C/min etterfulgt av en 2 timers fase ved 450°C; gjennom hele dette reduksjonstrinnet er hydrogen strømningshastigheten 1000 liter hydrogen/liter katalysator. Det skal bemerkes at en hvilken som helst *in situ* eller *ex situ* reduksjonsmetode er passende.

Foretrukket, og særlig for katalysatoren av den siste foretrukne utførelsesformen, en typisk metode for å utføre prosedyren beskrevet ovenfor er som følger:

- 1) 2 timer ved omgivelsestemperatur i en strøm av nitrogen;
- 2) 2 timer ved 50°C i en strøm av hydrogen;
- 3) oppvarming til 310-360°C med en temperatur-hevingstakt på 3°C/min i en strøm av hydrogen;
- 4) konstant temperaturfase ved 310-360°C i 3 timer i en strøm av hydrogen og avkjøling til 200°C.

Under aktivisering holdes trykket i reaktoren på mellom 30 og 80 atmosfærer.

PATENTKRAV

1. Fremgangsmåte for å fremstille mellomdestillater fra en parafintilførsel fremstilt av Fischer-Tropsch prosessen,

5 k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter de følgende suksessive trinn:

a) separering av en enkelt fraksjon, betegnet den tunge fraksjonen, med et initielt kokepunkt i området på fra 120 til 200°C;

b) hydrogenbehandling av minst en del av den nevnte tunge fraksjonen;

c) fraksjonering til minst tre fraksjoner:

10 • minst én mellomfraksjon med et initielt kokepunkt T1 i området på fra 120°C til 200°C, og et sluttpunkt T2 på mer enn 300°C og mindre enn 410°C;

• minst én lett fraksjon med et kokepunkt lavere enn kokepunktet til mellomfraksjonen;

15 • minst én tung fraksjon med et kokepunkt høyere enn kokepunktet til mellomfraksjonen;

d) føring av minst en del av den nevnte mellomfraksjonen over en amorf hydroisomeriserings-/hydrokrakkingskatalysator;

20 e) føring av minst en del av den nevnte tunge fraksjonen over en amorf hydrokrakkings-/hydroisomeriseringskatalysator;

f) destillering av de hydrokrakkede/hydroisomeriserte fraksjonene for å oppnå mellomdestillater, og resirkulering av restfraksjonen med et kokepunkt høyere enn kokepunktet til de nevnte mellomdestillatene til trinn e) over den amorfe katalysatoren som behandler den tunge fraksjonen.

25 2. Fremgangsmåte i henhold til krav 1,

k a r a k t e r i s e r t v e d at den nevnte lette fraksjonen separert i trinn a) sendes til et dampkrakingstrinn.

30 3. Fremgangsmåte i henhold til et hvilket som helst av de foregående krav,

k a r a k t e r i s e r t v e d at temperaturen T2 er mindre enn 370°C og mer enn 300°C.

4. Fremgangsmåte i henhold til et hvilket som helst av de foregående krav, karakterisert ved at den lette fraksjonen separert i trinn c) sendes til et dampkrakkingstrinn.

5. Fremgangsmåte i henhold til hvilket som helst av de foregående krav, karakterisert ved at kontakt med hydroisomeriserings-/hydrokrakkingskatalysatorene i trinn d) og e) er laget ved et trykk på 2 til 150 bar, ved en romhastighet på 0,1 til 10 h⁻¹, med en hydrogen strømningshastighet i området på fra 100 til 2000 NI/l av tilførsel per time, ved en temperatur på 200°C til 450°C.

10

6. Fremgangsmåte i henhold til et hvilket som helst av de foregående krav, karakterisert ved at i trinn d) er konverteringen av produkter med kokepunkter på 150°C eller mer til produkter med et kokepunkt på mindre enn 150°C mindre enn 50 vekt%.

15

7. Fremgangsmåte i henhold til et hvilket som helst av de foregående krav, karakterisert ved at i trinn e) er konverteringen av produkter med kokepunkter på 260°C eller mer til produkter med et kokepunkt på mindre enn 260°C høyst 90 vekt%.

20

8. Fremgangsmåte i henhold til et hvilket som helst av de foregående krav, karakterisert ved at restfraksjonen som koker over gass-olje resirkuleres til trinn e) for å passere over hydrokrakkings-/hydroisomeriseringskatalysatoren i løpet av destilleringstrinnet.

25

9. Fremgangsmåte i henhold til hvilket som helst av de foregående krav, karakterisert ved at en del av minst én av kerosin- eller gass-olje-fraksjonene resirkuleres til minst ett av trinnene d) eller e) i løpet av destilleringstrinnet for å passere over hydrokrakkings-/hydroisomeriseringskatalysatoren(e).

30

10. Fremgangsmåte i henhold til et hvilket som helst av de foregående krav, karakterisert ved at katalysatorene til trinn d) og e) er katalysatorer omfattende minst ett edelmetall og en silika-alumina-support.

11. Fremgangsmåte i henhold til et hvilket som helst av de foregående krav, karakterisert ved at de amorfe katalysatorene i trinn d) og e) ikke inneholder noe tilsatt halogen.

5 12. Fremgangsmåte i henhold til et hvilket som helst av de foregående krav, karakterisert ved at de amorfe katalysatorene i trinn d) og e) ikke er fluorinerte.

10 13. Fremgangsmåte i henhold til et hvilket som helst av de foregående krav, karakterisert ved at hydrogenbehandling utføres ved bruk av en støttet katalysator omfattende minst ett gruppe VIII metall og/eller gruppe VI metall og minst ett element deponert på bæreren og valgt fra fosfor, bor og silisium.

15 14. Apparat for fremstilling av mellomdestillater, karakterisert ved at det omfatter:

- minst én sone (2) for fraksjonering av en tilførsel fra en Fischer-Tropsch synteseenhet, inneholdende minst én linje (1) for å introdusere tilførselen, minst én linje (4) for uttrekking av en tung fraksjon med et initielt kokepunkt likt en temperatur i området på fra 120°C til 200°C, og minst én linje (3) for uttrekking av minst én fraksjon som er lettere enn den tunge fraksjonen;
- minst én sone (9) for fraksjonering av den hydrogenbehandlede effluenten med:
 - minst én linje (8) for å introdusere en effluent;
 - minst 3 linjer for uttrekking av separate fraksjoner, én (10) for uttrekking av en lett fraksjon som koker under en mellomfraksjon, en ytterligere linje (11) for uttrekking av en mellomfraksjon med et initielt kokepunkt T1, der T1 er i området på fra 120°C til 200°C, og et slutt punkt T2 som er mer enn 300°C og mindre enn 410°C og en ytterligere linje (12) for uttrekking av en tung fraksjon med et kokepunkt som er høyere enn kokepunktet til mellomfraksjonen;
- minst én sone (14) inneholdende en hydrokrakkings-/hydroisomeriseringskatalysator utstyrt med en linje (11) for innløp av minst en del av den nevnte fraksjonen;

- minst én sone (15) inneholdende en hydrokrakkings-/hydroisomeriseringskatalysator utstyrt med en linje (12) for innløp av minst en del av den nevnte tunge fraksjonen;
- minst én destilleringskolonne (24) utstyrt med en linje (16, 17) for innløp av effluenter fra sone (14) og (15), linje (20) og (21) for å trekke ut mellomdestillater og en linje (22) for å trekke ut en restfraksjon med et kokepunkt høyere enn kokepunktet til mellomdestillatene;
- minst én linje for resirkulering av restfraksjonen til sonen (15) for behandling av den tunge fraksjonen.

5

10

15. Apparat i henhold til krav 14,

karakterisert ved at det videre omfatter minst én linje (3) for å sende den lette fraksjonen til en dampkrakkingsenhet (5).

15

16. Apparat i henhold til krav 14 eller krav 15,

karakterisert ved at det omfatter en linje (23) for resirkulering av minst en del av kerosin- eller gass-olje-fraksjonene oppnådd fra utløpet fra kolonnen (24) for destillering av hydrokrakkede fraksjoner, til minst én av sonene (14, 15) inneholdende en hydrokrakkings-/hydroisomeriseringskatalysator.

