



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: **2004103461/04**, **26.06.2002**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
26.06.2002

(30) Конвенционный приоритет:
06.07.2001 FR 01 08972

(43) Дата публикации заявки: **20.06.2005**

(45) Опубликовано: **10.01.2007 Бюл. № 1**

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **EP 0321303 A**, **21.06.1989. US 5378348 A**, **03.01.1995. EP 1101813 A**, **23.05.2001. WO 95/27019 A1**, **12.10.1995. US 4071574 A**, **31.01.1978. RU 2101324 C1**, **10.01.1998.**

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу:
06.02.2004

(86) Заявка РСТ:
FR 02/02206 (26.06.2002)

(87) Публикация РСТ:
WO 03/004587 (16.01.2003)

Адрес для переписки:
**129010, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной**

(72) Автор(ы):
**БЕНАЗЗИ Эрик (FR),
ГЕРЕ Кристоф (FR)**

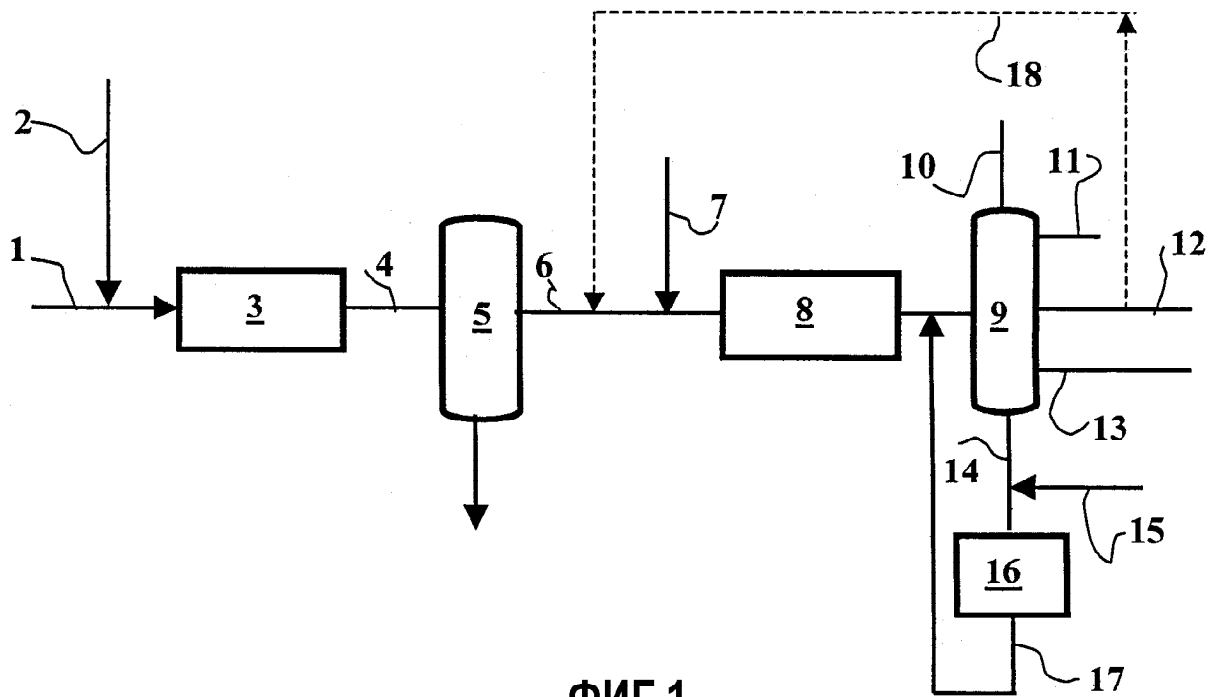
(73) Патентообладатель(и):
**ЭНСТИТЮ ФРАНСЭ ДЮ ПЕТРОЛЬ (FR),
ЭНИ С.П.А. (IT),
ЭНИТЕКНОЛОДЖИЕ С.П.А. (IT)**

**(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СРЕДНИХ ДИСТИЛЛЯТОВ ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИЕЙ И
ГИДРОКРЕКИНГОМ В ДВЕ СТАДИИ СЫРЬЯ, ПОЛУЧЕННОГО СИНТЕЗОМ ФИШЕРА-ТРОПША, И
УСТАНОВКА ДЛЯ ЕГО ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ**

(57) Реферат:

Использование: нефтехимия. Сущность: сырье, полученное на установке Фишера-Тропша, или указанное сырье, подвергнутое фракционированию для получения, по меньшей мере, одной тяжелой фракции с начальной точкой кипения, составляющей 120-200 °С, причем вышеуказанная тяжелая фракция или вышеуказанное сырье при необходимости подвергаются гидроочистке, приводят в контакт с первым аморфным катализатором гидроизомеризации/гидрокрекинга, содержащим, по меньшей мере, один благородный металл VIII группы. Полученный поток подвергают

дистилляции с получением средних дистиллятов и остаточной фракции. Последнюю и/или часть средних дистиллятов контактируют со вторым аморфным катализатором гидроизомеризации/гидрокрекинга, содержащим, по меньшей мере, один благородный металл VIII группы. Поток контактирования подвергают дистилляции. Полученные средние дистилляты рециркулируют в зону, содержащую второй катализатор, или в зону, содержащую первый катализатор. Технический результат: упрощение технологии процесса при высоком качестве целевых продуктов. 2 н. и 9 з.п. ф-лы, 2 ил., 6 табл.



ФИГ.1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: **2004103461/04, 26.06.2002**
 (24) Effective date for property rights: **26.06.2002**
 (30) Priority:
06.07.2001 FR 01 08972
 (43) Application published: **20.06.2005**
 (45) Date of publication: **10.01.2007 Bull. 1**
 (85) Commencement of national phase: **06.02.2004**
 (86) PCT application:
FR 02/02206 (26.06.2002)
 (87) PCT publication:
WO 03/004587 (16.01.2003)

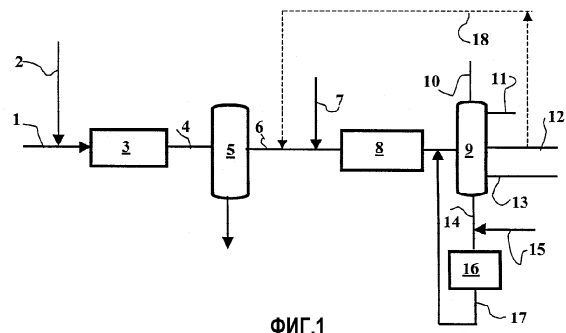
Mail address:
129010, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str.3,
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i
Partnery", pat.pov. E.E.Nazinoj

(72) Inventor(s):
BENAZZI Ehrik (FR),
GERE Kristof (FR)
 (73) Proprietor(s):
EhNSTITJu FRANSEh DJu PETROL' (FR),
EhNI S.P.A. (IT),
EhNITEKNOLODZHIE S.P.A. (IT)

(54) **PROCESS OF PRODUCTION OF MIDDLE DISTILLATES VIA TWO-STAGE HYDROISOMERIZATION AND HYDROCRACKING OF FEEDSTOCK OBTAINED BY FISCHER-TROPSCH SYNTHESIS AND INSTALLATION FOR IMPLEMENTATION OF THE PROCESS**

(57) Abstract:
 FIELD: petrochemical processes.
 SUBSTANCE: feedstock obtained on Fischer-Tropsch installation or the same subjected to fractionation to produce at least one heavy fraction with initial boiling point 120-200°C, said heavy fraction or said feedstock optionally being subjected to hydrofining, is brought into contact with first amorphous hydroisomerization/hydrocracking catalyst containing at least one precious group VIII metal. Resulting effluent is subjected to distillation to produce middle distillates and residual fraction. The latter and/or part of middle distillates is brought into contact with second amorphous hydroisomerization/hydrocracking catalyst containing at least one precious group VIII metal. Resulting effluent is subjected to

distillation. Thus obtained distillates are recycled into zone containing second catalyst or into zone containing first catalyst.
 EFFECT: simplified technology without loss in quality of target products.
 11 cl, 2 dwg



RU 2 291 184 C 2

RU 2 291 184 C 2

Настоящее изобретение относится к способу и установке для гидрокрекинга и гидроизомеризации продуктов, получаемых в способе Фишера-Тропша, позволяющим получить средние дистилляты (газойль, керосин).

В способе Фишера-Тропша синтез-газ ($\text{CO}+\text{H}_2$) каталитически превращают в кислородные продукты и в основном линейные углеводороды, находящиеся в газообразном, жидком или твердом состоянии. Эти продукты, как правило, не содержат гетероатомных примесей, таких, как, например, сера, азот или металлы. Они также практически не содержат или совсем не содержат ароматических, нафтеновых и вообще циклов, в частности, в случае катализаторов на кобальте. Зато они могут содержать непренебрежимое количество кислородных продуктов, которые, будучи выражены от массы кислорода, как правило, ниже примерно 5 мас.%, а также ненасыщенные соединения (как правило, олефиновые продукты), как правило, в количестве менее 10 мас.%. Однако эти продукты, состоящие в основном из нормальных парафинов, не могут быть использованы как есть, особенно из-за их низкотемпературных свойств, мало совместимых с обычным использованием нефтяных фракций. Например, точка текучести линейного углеводорода, содержащего 20 атомов углерода на молекулу (температура кипения равна приблизительно 340°C , то есть часто относится к фракции среднего дистиллята), составляет около $+37^\circ\text{C}$, что делает его использование невозможным, поскольку технические условия для газойля составляют -15°C . Углеводороды, получаемые в способе Фишера-Тропша, содержащие в большинстве своем n-парафины, должны быть превращены в более ценные продукты, как, например, газойль, керосин, которые получают, например, путем каталитических реакций гидроизомеризации.

Патент EP-583,836 описывает способ получения средних дистиллятов из сырья, полученного синтезом Фишера-Тропша. В этом способе загрузка перерабатывается целиком, самое большее можно увеличить фракцию C_4 минус и получить фракцию C_5^+ , кипящую при около 100°C . Вышеуказанная загрузка подвергается гидроочистке, а затем гидроизомеризации при конверсии (продуктов, кипящих выше 370°C , в продукты с более низкой точкой кипения), по меньшей мере, 40 мас.%. Катализатор, используемый в гидроконверсии, представляет собой композицию из платины на алюмосиликате. Величины конверсий, описанные в примерах, составляют самое большее 60 мас.%.
5
10
15
20

Настоящее изобретение предлагает альтернативный способ получения средних дистиллятов без получения масел.

Этот способ позволяет:

- значительно улучшить низкотемпературные свойства парафинов, получаемых синтезом Фишера-Тропша и имеющих точки кипения, соответствующие точкам кипения фракций газойля и керосина (называемых также средними дистиллятами), и, в частности, улучшить точку замерзания керосина;
 - увеличить количество средних дистиллятов, получаемых гидрокрекингом самых тяжелых парафиновых соединений, присутствующих в потоке, выходящем из установки Фишера-Тропша, и которые имеют точки кипения выше, чем фракции керосина и газойля, например, фракция 380°C^+ .
- 35
40

Более точно, изобретение относится к способу получения средних дистиллятов из парафинового сырья, полученного синтезом Фишера-Тропша, содержащему следующие последовательные этапы:

- a) возможно, фракционирование сырья, по меньшей мере, на одну тяжелую фракцию с начальной точкой кипения, составляющей от 120 до 200°C , и, по меньшей мере, на одну легкую фракцию, кипящую ниже вышеуказанной тяжелой фракции,
 - b) возможно, гидроочистку, по меньшей мере, части сырья или тяжелой фракции, за которой при необходимости следует этап c) удаления, по меньшей мере, части воды,
 - d) пропускание, по меньшей мере, части сырья или при необходимости гидроочищенной фракции, через первый катализатор гидроизомеризации/гидрокрекинга, который является аморфным катализатором, содержащим, по меньшей мере, один благородный металл VIII
- 45
50

группы,

е) дистилляция гидроизомеризованных/гидрокрекированных выходящих фракций для получения средних дистиллятов (керосина, газойля) и одной остаточной фракции, кипящей выше средних дистиллятов,

5 ф) пропускание части вышеуказанной тяжелой остаточной фракции и/или части вышеуказанных средних дистиллятов через второй катализатор гидроизомеризации/гидрокрекинга, который является аморфным катализатором, содержащим, по меньшей мере, один благородный металл VIII группы, и дистилляция полученных выходящих фракций для получения средних дистиллятов.

10 Более детально, этапы следующие:

а) Предпочтительно, парафиновую загрузку, полученную на установке синтеза Фишера-Тропша, фракционируют, по меньшей мере, на две фракции. От загрузки отделяют одну (или несколько) легких фракций для получения одной тяжелой фракции, имеющей начальную точку кипения, равную температуре, лежащей от 120 до 200°C и

15 предпочтительно от 130 до 180°C и, например, около 150°C, и легкую фракцию, кипящую ниже тяжелой фракции. Тяжелая фракция обычно содержит парафины в количестве, по меньшей мере, 50 мас.%, и, чаще всего, по меньшей мере, 90 мас.%.
 б) При необходимости вышеуказанная тяжелая фракция в присутствии водорода приводится в контакт с катализатором гидроочистки. В отсутствие этапа а) сырье,

20 выходящее из установки синтеза Фишера-Тропша, обрабатывается на катализаторе гидроочистки.
 в) При необходимости вода, образованная на этапе гидроочистки (б), удаляется, по меньшей мере, частично, а предпочтительно полностью.

д) По меньшей мере, часть потока, выходящего из этапа (с) или (б) (а предпочтительно весь), приводится в контакт в присутствии водорода с катализатором гидроизомеризации/гидрокрекинга для получения средних дистиллятов, причем конверсия продуктов 370°C⁺ в продукты 370°C⁻ превышает 80 мас.%.
 е) Поток, выходящий из этапа (д), подвергается этапу разделения в секции

30 дистилляции, чтобы разделить:
 - легкие продукты, неизбежно образующиеся на этапе (д), например, газы (C1-C4), и бензиновую фракцию, а также, чтобы перегнать, по меньшей мере, одну фракцию газойля и также, по меньшей мере, одну фракцию керосина, а также, чтобы перегнать одну фракцию, называемую остаточной фракцией, в которой составляющие ее соединения имеют точки кипения выше точек кипения средних дистиллятов (керосина + газойля). Эта негидрокрекированная фракция (так называемая остаточная фракция) имеет обычно начальную точку кипения, по меньшей мере, 350°C, предпочтительно, выше 370°C.

35 ф) Пропускание, по меньшей мере, одного среднего дистиллята и/или остаточной фракции, полученных на этапе (е), в присутствии водорода, через катализатор гидроизомеризации/гидрокрекинга (обозначаемый как второй катализатор). Рабочие условия могут быть идентичными или отличаться от условий, используемых на этапе (д). Катализаторы могут быть идентичными или отличаться от катализаторов этапа (д). Поток, выходящий из этапа (ф), затем возвращают на вход секции разделения этапа (е).

Неожиданно, применение способа согласно изобретению выявило много преимуществ. В частности, было найдено, что интересно не обрабатывать легкую углеводородную фракцию продуктом, полученным синтезом Фишера-Тропша, т.е. легкую фракцию, которая в терминах точки кипения представляет собой бензиновую фракцию (C₅ с точкой кипения не более 200°C и чаще около 150°C).

45 Действительно, полученные результаты неожиданно показывают, что более выгодно подавать вышеуказанную бензиновую фракцию (C₅, не выше 200°C) на паровой крекинг, чтобы получить из нее олефины, чем обрабатывать ее способом согласно изобретению, где, как можно констатировать, качество этой фракции улучшалось незначительно. В частности, ее октановые числа по моторному и исследовательскому методам остаются слишком низкими, чтобы эту фракцию можно было отнести к бензиновой группе. Таким

образом, способ согласно изобретению позволяет получить средние дистилляты (керосин, газойль) при минимуме получения бензина. Кроме того, выход средних дистиллятов (керосин + газойль) в способе согласно изобретению выше, чем в способах известного уровня техники, особенно потому, что фракция керосина (обычно начальная точка кипения от 150 до 160°C - конечная точка кипения от 260 до 280°C) может быть оптимизирована (и даже доведена до максимума по сравнению с предыдущим уровнем техники), и более того, без ущерба для фракции газойля. Кроме того, эта фракция керосина неожиданно проявляет прекрасные низкотемпературные свойства (например, точку замерзания).

С другой стороны, тот факт, что не нужно перерабатывать легкую фракцию продуктов Фишера-Тропша, позволяет минимизировать объемы катализаторов гидроочистки и гидроизомеризации/гидрокрекинга, которые нужно применять, и таким образом, снизить высоту реакторов и, тем самым, затрат.

Кроме того, также неожиданно оказалось, что каталитические характеристики (активность, селективность) и/или продолжительность цикла работы катализаторов гидроочистки и гидроизомеризации/гидрокрекинга, используемых в способе согласно изобретению, могли быть улучшены.

Наконец, неожиданно использование независимых зон гидроизомеризации/гидрокрекинга позволяет получить более высокий выход средних дистиллятов и, при данном выходе средних дистиллятов, лучшее качество продуктов, чем способы предыдущего уровня, в частности, в отношении низкотемпературных свойств. Кроме того, гибкость способа, которая получена благодаря существованию двух отдельных зон, позволяет рабочему приспособлять рабочие условия в зависимости от качества и/или выхода средних дистиллятов, которые требуется получить.

Детальное описание изобретения

Описание будет сделано со ссылкой на фигуры 1 и 2, которые представляют два способа исполнения изобретения.

Этап (a)

Сырье, полученное на установке синтеза Фишера-Тропша, состоит преимущественно из парафинов, но содержит также олефины и соединения кислорода, такие как спирты. Оно также содержит воду, CO₂, CO и непрореагировавший водород, а также легкие газообразные углеводородные соединения от C1 до C4. Когда применяется этот этап, сырье, полученное на установке синтеза Фишера-Тропша, фракционируют (например, дистилляцией), по меньшей мере, на две фракции: по меньшей мере, одну легкую фракцию и, по меньшей мере, одну тяжелую фракцию с начальной точкой кипения, равной температуре, лежащей в интервале от 120 до 200°C, предпочтительно от 130 до 180°C и, еще более предпочтительно, температуре около 150°C, другими словами, точка разделения расположена между 120 и 200°C.

Тяжелая фракция обычно присутствует в количестве, по меньшей мере, 50 мас.%. Такое фракционирование может быть проведено по методам, хорошо известным

специалисту, таким как испарение путем быстрого понижения давления, перегонка и т.д. В качестве не ограничивающего примера: поток, выходящий из установки синтеза Фишера-Тропша, будет подвергаться испарению при быстром понижении давления, декантации для удаления воды и перегонке с целью получения, по меньшей мере, 2 фракций, описанных выше.

Легкая фракция не обрабатывается согласно способу изобретения, но может, например, представлять собой хорошее сырье для нефтехимии и, более конкретно, для установки парового крекинга. Описанная ранее тяжелая фракция обрабатывается согласно способу изобретения.

Этап (b)

При необходимости эта фракция или, по меньшей мере, часть начальной загрузки, принимается через линию (1) в присутствии водорода (подводимого по линии (2)) в зону (3), содержащую катализатор гидроочистки, что имеет целью снизить содержание олефиновых и ненасыщенных соединений, а также подвергнуть гидроочистке кислородные

соединения (спирты), присутствующие в тяжелой фракции, описанной выше.

Катализаторы, используемые на этапе (b), являются катализаторами гидроочистки, не вызывающими или почти не вызывающими крекинга, содержащими, по меньшей мере, один металл VIII группы и/или VI группы Периодической системы элементов.

5 Предпочтительно катализатор содержит, по меньшей мере, один металл из группы металлов, образованной никелем, молибденом, вольфрамом, кобальтом, рутением, индием, палладием и платиной, и включает, по меньшей мере, одну подложку.

Гидрирующие-дегидрирующие свойства обеспечиваются предпочтительно, по меньшей мере, одним металлом или соединением металла VIII группы, в частности, таким, как
10 никель и кобальт. Можно использовать комбинацию, по меньшей мере, одного металла или соединения металла VI группы (особенно молибдена или вольфрама) и, по меньшей мере, одного металла или соединения металла VIII группы Периодической системы элементов (особенно кобальта и никеля). Когда используется неблагородный металл VIII группы, его концентрация составляет 0,01-15% от массы конечного катализатора.

15 Благоприятно, если, по меньшей мере, один элемент, выбранный из P, B, Si, нанесен на подложку.

Желательно, чтобы этот катализатор содержал фосфор; действительно, это соединение приносит два преимущества в катализаторы гидроочистки: легкость приготовления, особенно при пропитывании растворов никеля и молибдена, и лучшую активность
20 гидрирования.

В предпочтительном катализаторе полная концентрация металлов VI и VIII групп, выраженная через оксиды металлов, составляет от 5 до 40 мас.% и предпочтительно от 7 до 30 мас.%, а отношение (по массе) оксида металла (или металлов) VI группы к металлу (или металлам) VIII группы, составляет от 1,25 до 20 и предпочтительно от 2 до 10.

25 Преимущественно, если в нем содержится фосфор, причем концентрация пятиоксида фосфора P_2O_5 ниже 15 мас.% и предпочтительно ниже 10 мас.%.

Также можно благоприятно использовать катализатор, содержащий бор и фосфор, поскольку бор и фосфор являются промотирующими элементами, нанесенными на подложке, и например, катализатор согласно патенту EP-297,949. Суммарное количество
30 бора и фосфора, выраженное соответственно через массу трехоксида бора и пятиоксида фосфора, относительно массы подложки составляет примерно от 5 до 15%, а атомное отношение бора к фосфору составляет примерно от 1:1 до 2:1, и, по меньшей мере, 40% общего объема пор конечного катализатора составляют поры со средним диаметром выше 13 нанометров. Предпочтительно количество металла VI группы, такого, как молибден или
35 вольфрам, таково, что атомное отношение фосфора к металлу группы VIB составляет примерно от 0,5:1 до 1,5:1; количество металла группы VIB и металла VIII группы, такого как никель или кобальт, таково, что атомное отношение металла VIII группы к металлу группы VIB составляет примерно от 0,3:1 до 0,7:1. Количество металла группы VIB, выраженное в массе металла по отношению к массе конечного катализатора,
40 составляет примерно от 2 до 30%, а массовая доля металла VIII группы, относительно массы конечного катализатора, составляет примерно от 0,01 до 15%.

Катализаторы Ni на оксиде алюминия, NiMo на оксиде алюминия, NiMo на оксиде алюминия, с улучшающими добавками бора и фосфора, и NiMo на алюмосиликате также предпочтительны. Преимущественно, если выбрать оксид эта- или гамма-алюминия.

45 Другой особенно благоприятный катализатор содержит промотор-кремний, нанесенный на подложку. Один интересный катализатор содержит BSi или PSi.

В случае применения предпочтительных благородных металлов (платина и/или палладий) содержание металла составляет от 0,05 до 3 мас.% по отношению к конечному катализатору, предпочтительно от 0,1 до 2 мас.% катализатора.

50 Эти металлы нанесены на подложку, которая предпочтительно является оксидом алюминия, но может также быть оксидом бора, оксидом магния, оксидом циркония, оксидом титана, глиной или комбинацией этих оксидов. Эти катализаторы могут быть приготовлены любыми методами, известными специалисту, или могут быть также приобретены в

компаниях, специализирующихся в производстве и продаже катализаторов.

В реакторе гидроочистки (3), загрузка приводится в контакт в присутствии водорода и катализатора при рабочих температурах и давлениях, позволяющих провести гидродеоксигенацию (ГДО) спиртов и гидрирование олефинов, присутствующих в загрузке.

5 Реакционные температуры, применяемые в реакторе гидроочистки, составляют от 100 до 350°C, предпочтительно от 150 до 300°C, еще более предпочтительно от 150 до 275°C и, еще лучше, от 175 до 250°C. Диапазон используемого полного давления варьируется от 5 до 150 бар, предпочтительно от 10 до 100 бар и еще более предпочтительно от 10 до 90 бар. Водород, питающий реактор гидроочистки, вводится при такой скорости подачи, 10 чтобы объемное отношение водород/углеводороды составляло от 100 до 3000 н.л/л/час, предпочтительно от 100 до 2000 н.л/л/час и, еще более предпочтительно, от 250 до 1500 н.л/л/час. Расход загрузки таков, чтобы объемная почасовая скорость была от 0,1 до 10 час⁻¹, предпочтительно от 0,2 и 5 час⁻¹ и, еще более предпочтительно, от 0,2 до 3 час⁻¹. В 15 этих условиях содержание ненасыщенных и кислородных молекул снижается, по меньшей мере, до 0,5% и, как правило, составляет менее 0,1%. Этап гидроочистки проводится в таких условиях, что конверсия продуктов, имеющих точки кипения выше или равные 370°C, в продукты с точками кипения ниже 370°C, ограничена 30 мас.%, предпочтительно, ниже 20% и, еще более предпочтительно, ниже 10%.

Этап с)

20 Поток (линия 4), выходящий из реактора гидроочистки (3), при необходимости вводится в зону (5) удаления воды, что имеет целью удалить, по меньшей мере, частично, воду, полученную во время реакций гидроочистки. Это удаление воды может проводиться с или без удаления газовой фракции C₄ минус, которая обычно образуется на этапе 25 гидроочистки. Под удалением воды понимают удаление воды в результате реакций гидродеоксигенации (ГДО) спиртов, но сюда может относиться и удаление, по меньшей мере, части воды насыщения углеводородов. Удаление воды может быть осуществлено любыми методами и способами, известными специалисту, например сушкой, прохождением через сиккатив, испарением при быстром снижении давления, 30 декантацией...

Этап d)

По меньшей мере, часть, а предпочтительно вся углеводородная фракция (по меньшей мере, часть загрузки или, по меньшей мере, часть тяжелой фракции этапа а), или, по 35 меньшей мере, часть гидроочищенной и, при необходимости, осушенной фракции или загрузки) затем вводится (линия б), так же как и, при необходимости, поток водорода (линия 7) в зону (8), содержащую вышеуказанный первый катализатор гидроизомеризации/гидрокрекинга. Другая возможность способа также согласно изобретению состоит в проведении части или всего потока, выходящего из реактора гидроочистки (без осушки) в реактор, содержащий катализатор 40 гидроизомеризации/гидрокрекинга, предпочтительно одновременно с потоком водорода.

Катализаторы, используемые на этапе гидроизомеризации/гидрокрекинга, будут далее описаны более детально.

Перед использованием в реакции металл, содержащийся в катализаторе, должен быть восстановлен. Один из предпочтительных методов проведения восстановления металла является обработкой водородом при температуре от 150°C до 650°C и полном давлении от 45 0,1 до 25 МПа. Например, восстановление включает плато при 150°C в течение 2 часов, затем повышение температуры до 450°C со скоростью 1°C/мин, затем плато в течение 2 часов при 450°C; в течение всего этапа восстановления расход водорода равен 1000 литров водорода на литр катализатора. Отметим, что приемлемы любые методы 50 восстановления ex-situ.

Рабочие условия, в которых осуществляется этап (d), таковы:

Давление поддерживается на уровне от 2 до 150 бар, предпочтительно, от 5 до 100 бар и, преимущественно, от 10 до 90 бар, объемная скорость составляет от 0,1 час⁻¹ до 10

час⁻¹, предпочтительно от 0,2 до 7 час⁻¹ и, преимущественно, от 0,5 до 5,0 час⁻¹. Скорость подачи водорода составляет от 100 до 2000 нормальных литров на литр загрузки в час, предпочтительно, от 150 до 1500 литров водорода на литр загрузки.

5 Температура, используемая на этом этапе, составляет от 200 до 450°C, предпочтительно от 250°C до 450°C, преимущественно от 300 до 450°C, еще более предпочтительно выше 320°C или, например, 320-420°C.

Оба этапа, гидроочистка и гидроизомеризация-гидрокрекинг, могут быть осуществлены на двух типах катализатора в двух или нескольких разных реакторах или/и в одном и том же реакторе.

10 Этап e)

Гидрокрекированные/гидроизомеризованные фракции после выхода из реактора (8), этап (d), проводят в секцию дистилляции (9), которая объединяет перегонку при атмосферном давлении и, при необходимости, перегонку под вакуумом, что имеет целью разделить продукты конверсии с точкой кипения ниже 340°C и, предпочтительно, ниже 15 370°C и включающие, в частности, продукты, образованные на этапе (d) в реакторе (8), и разделить остаточную фракцию, в которой начальная точка кипения обычно превышает, по меньшей мере, 340°C и предпочтительно выше или равна, по меньшей мере, 370°C. В продуктах конверсии и гидроизомеризации разделяют, кроме легких газов C1-C4 (линия 10), по меньшей мере, одну бензиновую фракцию (линия 11) и, по меньшей мере, одну 20 фракцию среднего дистиллята: керосин (линия 12) и газойль (линия 13).

Этап f)

Способ согласно изобретению использует вторую зону (16), содержащую катализатор гидроизомеризации/гидрокрекинга (обозначаемый второй катализатор). Через этот 25 катализатор в присутствии водорода (линия 15) проходит поток, выбранный из части полученного керосина (линия 12), части газойля (линия 13) и остаточной фракции, предпочтительно остаточной фракции, начальная точка кипения в которой обычно превышает, по меньшей мере, 370°C.

Катализатор, присутствующий в реакторе (16) этапа (f) способа согласно изобретению, является катализатором того же, что и на этапе d), аморфного кислотного типа на 30 основе, по меньшей мере, одного благородного металла VIII группы; однако, он может быть тем же или отличаться от катализатора этапа d).

На этом этапе фракция, входящая в реактор (16), подвергается в присутствии водорода контакту с катализатором реакций гидроизомеризация и/или гидрокрекинга, что позволяет 35 улучшить качество образованных продуктов и, более конкретно, низкотемпературные свойства керосина и газойля, и получить улучшенный выход дистиллята по сравнению с предыдущим уровнем техники.

Выбор рабочих условий позволяет точно подобрать качество продуктов (средних дистиллятов) и, в частности, низкотемпературные свойства.

40 Рабочие условия, в которых осуществляется этап (f), таковы:

Давление поддерживается на уровне от 2 до 150 бар, предпочтительно от 5 до 100 бар, преимущественно от 10 до 90 бар, объемная скорость составляет от 0,1 час⁻¹ до 10 час⁻¹ и 45 предпочтительно от 0,2 до 7 час⁻¹, преимущественно от 0,5 до 5,0 час⁻¹. Доля водорода составляет от 100 до 2000 нормальных литров водорода на литр загрузки в час и предпочтительно от 150 до 1500 литров водорода на литр загрузки.

Температура, применяемая на этом этапе, составляет от 200 до 450°C, предпочтительно от 250°C до 450°C, преимущественно от 300 до 450°C, и еще более предпочтительно, выше 320°C или, например, в интервале 320-420°C.

50 Владелец подбирает рабочие условия на первом и втором катализаторе гидрокрекинга/гидроизомеризации так, чтобы получить желаемое качество и выход продуктов.

Также, обычно на первом катализаторе конверсия продуктов с точками кипения выше или равными 150°C в продукты с точками кипения ниже 150°C составляет менее 50 мас.%,

предпочтительно менее 30 мас.%. Такие условия позволяют, в частности, подобрать отношение полученных керосин/газойль, а также холодостойких средних дистиллятов и, более конкретно, керосина.

5 Также, обычно на втором катализаторе, когда обрабатывается остаточная фракция, конверсия продуктов с точками кипения выше или равными 370°C в продукты с точками кипения ниже 370°C превышает 40 мас.%, предпочтительно превышает 50 мас.%, или лучше 60 мас.%. Может оказаться благоприятным иметь степень конверсии, по меньшей мере, 80 мас.%.
10

Когда часть керосина и/или газойля обрабатывается на втором катализаторе, конверсия продуктов с точками кипения выше или равными 150°C в продукты с точками кипения ниже 150°C менее 50 мас.%, предпочтительно составляет менее 30 мас.%.
15

Вообще говоря, рабочие условия, применяемые в реакторах (8) и (16), могут быть разными или одинаковыми. Предпочтительно, рабочие условия, используемые в 2 реакторах гидроизомеризации/гидрокрекинга, выбираются разными с точки зрения рабочего давления, температуры, времени контакта (vvh) и отношения H₂/загрузка. Такой способ исполнения позволяет владельцу подобрать качество и/или выход керосина и газойля.
20

Поток, выходящий из реактора (16), затем проводится через линию (17) на секцию дистилляции, чтобы разделить продукты конверсии, бензин, керосин и газойль.
25

На фигуре 1 показан способ исполнения, в котором остаточная фракция (линия 14) проходит в зону (16) гидроизомеризации/гидрокрекинга (этап f), а полученные выходящие фракции проводятся (линия 17) в зону (9) разделения.
30

Преимущественно, если одновременно керосин и/или газойль может быть частично рециркулирован (линия 18) в зону (8) гидроизомеризации/гидрокрекинга (этап d) на первый катализатор.
35

На фигуре 2 часть произведенных керосина и/или газойля проходит в зону (16) гидроизомеризации/гидрокрекинга (этап f), причем полученный выходящий поток проводится (линия 17) в зону (9) разделения.
40

Одновременно остаточная фракция (линия 14) рециркулирует в зону (8) гидроизомеризации/гидрокрекинга (этап d) на первый катализатор. Можно утверждать, что предпочтительно рециркулировать часть керосина на катализатор гидрокрекинга/гидроизомеризации для улучшения низкотемпературных свойств.
45

На чертежах представлен только рецикл керосина. Само собой разумеется, что также может быть проведен рецикл части газойля (отдельно или вместе с керосином) и предпочтительно, на том же катализаторе, что и керосина.
50

Изобретение не ограничивается этими двумя способами исполнения.

Полученные продукты

Полученный(ые) газойль(ли) имеет(ют) точку текучести самое большее 0°C, как правило, ниже -10°C и часто ниже -15°C. Цетановое число выше 60, как правило, выше 65, часто выше 70.
55

Полученный(е) керосин(ы) имеет точку замерзания самое большее -35°C, как правило, ниже -40°C. Точка проявления копоти выше 25 мм, как правило, выше 30 мм. В данном способе получение бензина (не являющееся целью) как можно меньше. Выход бензина всегда ниже 50 мас.%, предпочтительно ниже 40 мас.%, преимущественно ниже 30 мас.% или еще 20 мас.% или даже 15 мас.%.
60

Изобретение также относится к установке получения средних дистиллятов, включающей:

- при необходимости, по меньшей мере, одну зону гидроочистки (3) парафинового сырья, полученного на установке синтеза Фишера-Тропша,
- 50 - по меньшей мере, одну зону (8), содержащую первый катализатор гидроизомеризации/гидрокрекинга, снабженную линией (6) для введения, по меньшей мере, части потока, при необходимости гидроочищенного,
- по меньшей мере, одну ректификационную колонну (9), оборудованную линиями (12, 13) для отвода средних дистиллятов и (14) для отвода остаточной фракции, кипящей выше

средних дистиллятов,

- по меньшей мере, одну зону (16), содержащую второй катализатор гидроизомеризации/гидрокрекинга, снабженную линией для введения вышеуказанной остаточной фракции и/или части средних дистиллятов, и линией (17) для проведения

5 полученного выходящего потока в колонну (9).

В преимущественном исполнении способа установка содержит линию (14) для проведения вышеуказанной остаточной фракции в зону (16), содержащую второй катализатор, и линию (18) для рециркулирования части произведенного керосина и/или газойля в зону (8), содержащую первый катализатор.

10 В другом благоприятном способе исполнения установка содержит линию (12, 13) для проведения части полученного керосина и/или газойля в зону (16), содержащую второй катализатор, и линию (14) для рециркулирования вышеуказанной остаточной фракции в зону (8), содержащую первый катализатор.

Катализаторы гидроизомеризации/гидрокрекинга

15 Большинство катализаторов, используемых в настоящее время в гидроизомеризации/гидрокрекинге, являются бифункциональными катализаторами, объединяющими кислотную и гидрирующую функцию. Кислотную функцию выполняют подложки с большими поверхностями (как правило, от 150 до 800 м²/г), имеющие

20 поверхностную кислотность, такие как галогенированные оксиды алюминия (особенно хлорированные или фторированные), фосфорированные оксиды алюминия, комбинации оксидов бора и алюминия, алюмосиликаты. Гидрирующую функцию выполняют либо один или несколько металлов VIII группы Периодической системы элементов, таких как железо, кобальт, никель, рутений, родий, палладий, осмий, иридий и платина, либо соединение,

25 по меньшей мере, одного металла VI группы, такого как хром, молибден и вольфрам, и, по меньшей мере, одного металла VIII группы.

Равновесие между двумя функциями: кислотной и гидрирующей, является фундаментальным параметром, который определяет активность и селективность катализатора. Слабая кислотная функция и сильная гидрирующая функция делают катализаторы малоактивными и малоселективными в отношении изомеризации, в то время

30 как сильная кислотная функция и слабая гидрирующая функция делают катализаторы очень активными и селективными в отношении крекинга. Третья возможность состоит в использовании сильной кислотной функции и сильной гидрирующей функции для получения очень активного, но также и очень селективного в отношении изомеризации катализатора. Таким образом, можно, разумно выбирая каждую из функций, подобрать

35 пару активность/селективность катализатора.

Более точно, катализаторы гидроизомеризации-гидрокрекинга являются бифункциональными катализаторами, содержащими аморфные кислотные подложки (предпочтительно алюмосиликат) и металлическую гидрирующую-дегидрирующую функцию, обеспечиваемую, по меньшей мере, одним благородным металлом. Подложка,

40 так же, как и катализатор, называется аморфной, если в ней нет молекулярных сит, и в частности, цеолита. Кислотной аморфной подложкой преимущественно является алюмосиликат, но могут использоваться и другие подложки. Когда речь идет об алюмосиликате, катализатор, предпочтительно, не содержит дополнительного галогена, кроме тех, что могли бы быть, например, введены для пропитывания благородного

45 металла. В более общем смысле и предпочтительно катализатор не содержит дополнительных галогенов, например, фтора. Обычно и предпочтительно подложка не подвергалась пропитке соединением кремния.

Далее описываются некоторые из предпочтительных катализаторов для использования на этапе гидрокрекинга/гидроизомеризации способа согласно изобретению.

50 В первом предпочтительном способе исполнения изобретения используется катализатор, содержащий особый алюмосиликат, который позволяет получить катализаторы, которые очень активны, а также очень селективны в изомеризации продуктов, выходящих из установок синтеза Фишера-Тропша.

Более точно, предпочтительный катализатор содержит (а предпочтительно в основном образован) 0,05-10 мас.%, по меньшей мере, одного благородного металла VIII группы, нанесенного на аморфную подложку из алюмосиликата (которая предпочтительно содержит от 5 до 70 мас.% оксида кремния), которая имеет удельную площадь поверхности

5 по БЭТ 100-500 м²/г, и катализатор, у которого:

- средний диаметр мезопор составляет 1-12 нм,

- объем пор, диаметр которых находится в интервале между средним диаметром, определенным выше, минус 3 нм и средним диаметром, определенном выше, плюс 3 нм, превышает 40% общего объема пор,

10 - дисперсия благородного металла составляет 20-100%,

- коэффициент распределения благородного металла выше 0,1.

Более детальные характеристики катализатора таковы:

Предпочтительная подложка, используемая для приготовления катализатора, состоит из оксида кремния SiO₂ и оксида алюминия Al₂O₃. Доля оксида кремния в подложке,

15 выраженная в массовых процентах, составляет, как правило, от 1 до 95%, благоприятно даже от 5 до 95% и предпочтительно от 10 до 80%, еще более предпочтительно от 20 до 70% и от 22 до 45%. Такая доля оксида кремния прекрасно измеряется с помощью рентгеновской флуоресценции.

20 Для данного частного вида реакции, металлическую функцию выполняет благородный металл VIII группы Периодической системы элементов и, в более частном случае, платина и/или палладий.

Доля благородного металла, выраженная в массовых % металла по отношению к катализатору, составляет от 0,05 до 10, и более предпочтительно, от 0,1 до 5.

25 Дисперсия, представляющая собой часть металла, доступную реагенту, относительно общего количества металла катализатора, может быть измерена, например, титрованием H₂/O₂. Металл предварительно восстанавливают, то есть он подвергается обработке потоком водорода при высокой температуре в таких условиях, что все атомы платины, доступные водороду, должны превращаться в металлическую форму. Затем подается поток кислорода в условиях, адекватных рабочим, чтобы все восстановленные

30 атомы платины, доступные кислороду, окислялись в форму PtO₂. Вычисляя разницу между количеством введенного кислорода и количеством выходящего кислорода, получают количество потребленного кислорода; можно также вывести эту последнюю величину из количества платины, доступной кислороду. В этом случае дисперсия равна отношению количества платины, доступной кислороду, к общему количеству платины катализатора. В

35 данном случае дисперсия составляет от 20% до 100% и предпочтительно от 30% до 100%.

Распределение благородного металла представляет собой распределение металла внутри зерна катализатора, причем металл может быть диспергирован хорошо или плохо. Также, возможно получить плохо распределенную (что, например, имеет место в корочке, толщина которой заметно ниже радиуса зерна), но хорошо диспергированную платину, то

40 есть все атомы платины, расположенные на корочке, будут доступны реагентам. В данном случае распределение платины хорошее, то есть профиль платины, измеренный по методу микросонда Кастейнга, имеет коэффициент распределения выше 0,1 и предпочтительно выше 0,2.

45 Удельная площадь поверхности подложки по БЭТ составляет от 100 м²/г до 500 м²/г и предпочтительно от 250 м²/г до 450 м²/г, а для подложек на основе алюмосиликата еще более предпочтительно от 310 м²/г до 450 м²/г.

Для предпочтительных катализаторов на основе алюмосиликата средний диаметр пор катализатора измерен, исходя из данных по распределению пор, полученных с помощью ртутного порозиметра. Средний диаметр пор определяется как диаметр, соответствующий

50 нулю производной, полученный из кривой пористости по ртути. Так определенный средний диаметр пор составляет от 1 нм (1·10⁻⁹ метра) до 12 нм (12·10⁻⁹ метров) и предпочтительно составляет от 1 нм (1·10⁻⁹ метра) до 11 нм (11·10⁻⁹ метра) и еще более предпочтительно от

3 нм ($3 \cdot 10^{-9}$ метров) до 10,5 нм ($10,5 \cdot 10^{-9}$ метров).

Предпочтительный катализатор имеет такое распределение пор, что объем пор, диаметр которых лежит в интервале средний диаметр, определенный ранее, минус 3 нм и средний диаметр, определенный ранее, плюс 3 нм (то есть средний диаметр \pm 3 нм), составляет более 40% общего объема пор и, предпочтительно, составляет от 50% до 90% общего объема пор, еще более благоприятно, от 50% до 70% общего объема пор.

Для предпочтительного катализатора на основе алюмосиликата, объем пор, как правило, ниже 1,0 мл/г, предпочтительно составляет от 0,3 до 0,9 мл/г и, преимущественно, менее 0,85 мл/г.

Приготовление и формование подложки, в частности, алюмосиликата (особенно используемого в способе предпочтительного исполнения) проводится обычными методами, хорошо известными специалисту. Благоприятно перед пропиткой металла подвергнуть подложку прокаливанию, как, например, термической обработке при 300-750°C (предпочтительно 600°C) в течение 0,25-10 часов (предпочтительно 2 часа) при 0-30 об.% водяного пара (для алюмосиликата предпочтительно 7,5%). Соль благородного металла вводят одним из обычных методов, используемых для нанесения металла (предпочтительно платины и/или палладия, причем платина предпочтительнее), на поверхность подложки. Одним из предпочтительных методов является сухая пропитка, которая состоит во введении соли металла в объем раствора, равный объему пор всего катализатора, который нужно пропитать. Перед процедурой восстановления катализатор может быть подвергнут прокаливанию, например, обработке сухим воздухом при 300-750°C (предпочтительно 520°C) в течение 0,25-10 час (предпочтительно 2 часа).

Во втором способе предпочтительного исполнения согласно изобретению, бифункциональный катализатор содержит, по меньшей мере, один благородный металл, нанесенный на кислотную аморфную подложку, причем дисперсия благородного металла ниже 20%.

Предпочтительно, доля частиц благородного металла, имеющих размер ниже 2 нм, составляет не более 2 мас.% благородного металла, нанесенного на катализатор.

Преимуществом является, чтобы, по меньшей мере, 70% (предпочтительно, по меньшей мере, 80%, а лучше, по меньшей мере, 90%) частиц благородного металла имело размер более 4 нм (% по числу).

Подложка является аморфной, она не содержит молекулярных сит; катализатор тоже не содержит молекулярных сит.

Кислотная аморфная подложка, как правило, выбирается из группы, образованной алюмосиликатом, галогенированным оксидом алюминия (предпочтительно фторированным), оксидом алюминия, с добавками кремния (нанесенный кремний), смесью оксида алюминия и оксида титана, сульфатированным диоксидом циркония, диоксидом циркония с добавками вольфрама, и их смесями друг с другом или с, по меньшей мере, одной аморфной матрицей, выбранной из группы, образованной, например, оксидом алюминия, оксидом титана, оксидом кремния, оксидом бора, оксидом магния, двуокисью циркония, глиной. Предпочтительно, подложка образована аморфным алюмосиликатом.

Предпочтительный катализатор содержит (предпочтительно в основном образован) от 0,05 до 10 мас.%, по меньшей мере, одного благородного металла VIII группы, нанесенного на аморфную подложку из алюмосиликата.

Более детально характеристики катализатора таковы:

Предпочтительная подложка, используемая для получения катализатора, является искусственным соединением оксида кремния SiO_2 и оксида алюминия Al_2O_3 . Доля оксида кремния в подложке, выраженная в массовых процентах, как правило, составляет от 1 до 95%, преимущественно от 5 до 95% и предпочтительно от 10 до 80% и еще более предпочтительно от 20 до 70%, даже от 22 до 45%. Такая доля прекрасно измеряется с помощью рентгеновской флуоресценции.

Для данной конкретной реакции металлическая функция обеспечивается, по меньшей мере, одним благородным металлом VIII группы Периодической системы элементов и,

более конкретно, платиной и/или палладием.

Доля благородного металла, выраженная в массовых % металла по отношению к катализатору, составляет от 0,05 до 10, более предпочтительно, от 0,1 до 5. Дисперсия (измеренная тем же способом, что и ранее) ниже 20%, как правило, она выше 1% или, лучше, 5%.

Для определения размера и распределения частиц металла использовали просвечивающую электронную микроскопию. После приготовления образец катализатора тонко измельчали в агатовой ступке, затем диспергировали в этаноле ультразвуком. Пробы из различных мест, позволяющие обеспечить хорошую репрезентативность размеров, были отобраны и нанесены на медную сетку, покрытую тонкой углеродной пленкой. Затем сетку сушили на воздухе под инфракрасной лампой, перед тем как вводить ее в микроскоп для наблюдения. Для оценки среднего размера частиц благородного металла было проведено несколько сотен измерений, исходя их нескольких десятков микрофотографий. Совокупность этих измерений позволяет получить гистограмму распределения частиц по размерам. Таким образом можно точно оценить долю частиц, соответствующую каждой области размеров частиц.

Распределение платины хорошее, то есть профили платины, измеренные по методу микросонда Кастейнга, имеют коэффициент распределения выше 0,1, благоприятно выше 0,2 и предпочтительно выше 0,5.

Удельная площадь поверхности подложки по БЭТ составляет, как правило, от 100 м²/г до 500 м²/г и предпочтительно от 250 м²/г до 450 м²/г, а для подложек на основе алюмосиликата, еще более предпочтительно, от 310 м²/г.

Для подложек на основе алюмосиликата, объем пор, как правило, ниже 1,2 мл/г, предпочтительно составляет от 0,3 до 1,1 мл/г и, еще более предпочтительно, ниже 1,05 мл/г. Приготовление и формование алюмосиликата и всей подложки в целом проводится обычными методами, хорошо известными специалисту. Благоприятно, если перед пропиткой металла подложка подвергается прокаливанию, например, термической обработке при 300-750°C (предпочтительно при 600°C) в течение периода, составляющего от 0,25 до 10 час (предпочтительно 2 часа) при 0-30 об.% водяного пара (предпочтительно примерно 7,5% для алюмосиликата).

Соль металла вводят одним из обычных методов, используемых для нанесения металла (предпочтительно, платины) на поверхность подложки. Одним из предпочтительных методов является сухая пропитка, которая состоит во введении соли металла в объем раствора, равный объему пор всего катализатора, который пропитывают. Перед процедурой восстановления и для получения распределения по размерам металлических частиц, катализатор подвергают прокаливанию во влажном воздухе при 300-750°C (предпочтительно 550°C) в течение 0,25-10 час (предпочтительно 2 часа). Парциальное давление H₂O во время прокаливания составляет например, от 0,05 бар до 0,50 бар (предпочтительно 0,15 бар). Другие известные методы обработки, позволяющие получить дисперсию ниже 20%, соответствуют рамкам изобретения.

Другой предпочтительный катализатор для изобретения содержит, по меньшей мере, один гидрирующий-дегидрирующий элемент (предпочтительно нанесенный на подложку) и подложку, содержащую (или предпочтительно образованную), по меньшей мере, один алюмосиликат, причем указанный алюмосиликат обладает следующими характеристиками:

- массовая доля оксида кремния SiO₂ составляет от 10 до 60%, предпочтительно от 20 до 60% и, еще более предпочтительно, от 20 до 50 мас.% или 30-50 мас.%;
- массовая доля Na ниже 300 млн.д. и предпочтительно ниже 200 млн.д.;
- полный объем пор, измеренный по ртутной порометрии, составляет от 0,5 до 1,2 мл/г;
- пористость указанного алюмосиликата при этом следующая:

i/ объем мезопор, диаметр которых лежит в интервале от 40 Е до 150 Е, а средний диаметр меняется от 80 до 120 Е, составляет от 30 до 80% общего объема пор, определенного ранее, и предпочтительно от 40 до 70%;

ii/ объем макропор, средний диаметр которых выше 500 Е, и предпочтительно находится

в интервале от 1000 Е до 10000 Е, составляет от 20 до 80% полного объема пор, предпочтительно от 30 до 60% полного объема пор и, еще более предпочтительно, объем макропор составляет, по меньшей мере, 35% полного объема пор;

- удельная площадь поверхности выше 200 м²/г и, предпочтительно, выше 250 м²/г.

5 Также на алюмосиликате были проведены следующие измерения:

- Полученные дифракцией рентгеновских лучей диффрактограммы алюмосиликата изобретения, соответствующего смеси оксида кремния и оксида алюминия с определенными изменениями между оксидом гамма-алюминия и оксидом кремния, в зависимости от доли SiO₂ в образцах. Обнаружено, что оксид алюминия в этих

10 алюмосиликатах менее кристаллический, чем чистый оксид алюминия.

²⁷Al ЯМР-спектры алюмосиликатов демонстрируют два массива различных пиков.

Каждый массив может быть разложен, по меньшей мере, на две структуры. Наблюдается большое преобладание структуры, в которой максимум сдвинут к 10 м.д. и которая простирается от 10 до 60 м.д. Положение максимума заставляет думать, что эти

15 структуры являются в основном типом Al_{VI} (октаэдрическими). Во всех спектрах

наблюдается второй из типов структур, который сдвинут к 80-110 м.д. Эти структуры соответствуют атомам Al_{IV} (тетраэдрическим). Для содержания оксида кремния, соответствующего настоящему изобретению (от 10 до 60%), доли тетраэдрического Al_{IV} близки и находятся в интервале от 20 до 40%, предпочтительно от 24 до 31%.

20 - Окружение кремния алюмосиликатов, исследованное с помощью ²⁹Si ЯМР, показывает химические сдвиги различных структур кремния, таких как Q⁴ (от -105 м.д. до -120 м.д.), Q³ (от -90 м.д. до -102 м.д.) и Q² (от -75 м.д. до -93 м.д.). Центры с химическим сдвигом -102 м.д. могут быть центрами типа Q³ или Q⁴, в данной работе они обозначаются

25 как центры Q³⁻⁴. Алюмосиликаты изобретения состоят из кремния типов Q², Q³, Q³⁻⁴ и Q⁴. Многие структуры относятся к типу Q², приблизительно порядка от 30 до 50%. Доля структур Q³ также велика, порядка приблизительно от 10 до 30%. Определения центров следующие:

центры Q⁴: Si, связанный с 4 Si (или Al);

30 центры Q³: Si, связанный с 3 Si (или Al) и 1 OH;

центры Q²: Si, связанный с 2 Si (или Al) и 2 OH.

- Однородность подложек оценивалась с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Этим методом мы стремились проверить однородность распределения Si и Al на наноуровне. Анализы были осуществлены на ультратонких срезах подложек зондами

35 разных размеров, 50 нм или 15 нм. Для каждого исследованного твердого вещества было записано 32 спектра, из них 16 с зондом 50 нм и 16 с зондом 15 нм. Для каждого спектра затем были вычислены атомные отношения Si/Al, а также средние отношения, минимальное отношение, максимальное отношение и стандартное отклонение серии.

40 Среднее отношение Si/Al, измеренное просвечивающей электронной микроскопией для различных алюмосиликатов, близко к отношению Si/Al, полученному рентгеновской флуоресценцией. Оценка критерия однородности проводится по величине стандартного отклонения.

Согласно этим критериям, большое число алюмосиликатов настоящего изобретения могут рассматриваться как гетерогенные, так как они имеют атомное отношение Si/Al со

45 стандартным отклонением порядка 30-40%.

Подложка может быть образована чистым алюмосиликатом или получена в результате смешения вышеуказанного алюмосиликата со связующим, таким как оксид кремния (SiO₂), оксид алюминия (Al₂O₃), глины, оксид титана (TiO₂), оксид бора (B₂O₃) и диоксид циркония (ZrO₂) и любой смесью связующих, указанных ранее. Предпочтительными

50 связующими являются оксид кремния и оксид алюминия и, еще более предпочтительно, оксид алюминия во всех формах, известных специалисту, например, оксид гамма-алюминия. Массовая доля связующего в подложке катализатора составляет от 0 до 40%, более конкретно, от 1 до 40% и еще более предпочтительно от 5% до 20%. Из этого

следует, что массовая доля алюмосиликата равна 60-100%. Однако предпочтительны такие катализаторы согласно изобретению, в которых подложка образована исключительно алюмосиликатом, без какого-либо связующего.

5 Подложка может быть приготовлена путем формования алюмосиликата в присутствии или в отсутствие связующего любым способом, известным специалисту. Формование может быть осуществлено, например, экструзией, таблетированием, методом коагуляции капель (oil-drop), гранулированием на вращающейся тарелке или любым другим методом, хорошо известным специалисту. По меньшей мере, однократное прокаливание может быть
10 проведено после любого этапа приготовления, оно обычно проводится на воздухе при температуре, по меньшей мере, 150°C, предпочтительно, по меньшей мере, 300°C.

Наконец, в четвертом способе исполнения изобретения, катализатор является бифункциональным катализатором, в котором один благородный металл нанесен на подложку, образованную преимущественно гелем аморфного и микро/мезопористого алюмосиликата с регулируемым размером пор, имеющим удельную площадь поверхности,
15 по меньшей мере, 500 м²/г и мольное отношение SiO₂/Al₂O₃ от 30/1 до 500/1, предпочтительно от 40/1 до 150/1.

Благородный металл, нанесенный на подложку, может быть выбран из металлов 8, 9 и 10 групп Периодической системы элементов, в частности Co, Ni, Pd и Pt. Предпочтительно используют палладий и платину. Доля благородных металлов обычно
20 составляет от 0,05 до 5,0 мас.% от массы подложки. Особенно благоприятные результаты были получены при использовании палладия и платины в долях, составляющих от 0,2 до 1,0 мас.%.

Вышеуказанную подложку получают, как правило, из смеси гидроксида тетраалкиламмония, соединения алюминия, которое может быть гидролизано в Al₂O₃,
25 соединения кремния, которое может быть гидролизано в SiO₂, и достаточного количества воды для растворения и гидролиза этих соединений, причем вышеуказанный гидроксид тетраалкиламмония содержит от 2 до 6 атомов углерода в каждом алкильном остатке, причем вышеуказанное гидролизуемое соединение алюминия является предпочтительно триалкоксидом алюминия, содержащим от 2 до 4 атомов углерода в
30 каждом алкоксидном остатке, а вышеуказанное гидролизуемое соединение кремния является тетраалкилортосиликатом, содержащим от 1 до 5 атомов углерода в каждом алкильном остатке.

Существуют различные методы, позволяющие получить разные подложки, имеющие вышеупомянутые характеристики, например, согласно описаниям, представленным в
35 европейских заявках EP-A 340.868, EP-A 659.478 и EP-A 812.804. В частности, водный раствор указанных ранее соединений гидролизуют и превращают в гель при нагревании, либо в замкнутой атмосфере, доводя его до точки кипения или до более высокой величины, либо в свободной атмосфере, до более низкой температуры. Гель, полученный таким путем, затем сушат и прокаливают.

40 Гидроксид тетраалкиламмония, который может быть использован в рамках настоящего изобретения, выбран, например, из гидроксидов тетраэтиламмония, пропиламмония, изопропиламмония, бутиламмония, изобутиламмония, трет-бутиламмония и пентиламмония, и предпочтительно из гидроксидов тетрапропиламмония, тетраизопропиламмония и тетрабутиламмония. Триалкоксид алюминия выбирают,
45 например, из триэтоксидов, пропоксидов, изопропоксидов, бутоксидов, изобутоксидов и трет-бутоксидов алюминия, предпочтительно из трипропоксидов и триизопропоксидов алюминия. Тетраалкилортосиликат выбирают, например, из тетраметил-, тетраэтил-, пропил-, изопропил-, бутил-, изобутил-, трет-бутил- и пентилортосиликата, причем предпочтительно используют тетраэтилортосиликат.

50 Согласно типичной процедуре приготовления подложки, водный раствор, содержащий гидроксид тетраалкиламмония и триалкоксид алюминия, готовят сначала при температуре, достаточной, чтобы гарантировать эффективное растворение соединения алюминия. Тетраалкилортосиликат добавляют в вышеуказанный водный раствор. Смесь доводят до

температуры, подходящей для активации реакции гидролиза. Эта температура зависит от состава реакционной смеси (как правило, от 70 до 100°C). Реакция гидролиза экзотермическая, что гарантирует самоподдерживание реакции после активации. К тому же, доли компонентов смеси таковы, что они отвечают следующим мольным отношениям: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ от 30/1 до 500/1, гидроксид тетраалкиламмония/ SiO_2 от 0,05/1 до 0,2/1, и $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ от 5/1 до 40/1. Предпочтительные значения этих мольных отношений следующие: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ от 40/1 до 150/1, гидроксид тетраалкиламмония/ SiO_2 от 0,05/1 до 0,2/1, и $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ от 10/1 до 25/1.

Гидролиз реагентов и их превращение в гель проводят при температуре, равной или выше точки кипения, при атмосферном давлении, любых спиртов, образуемых как побочный продукт вышеуказанной реакции гидролиза, без удаления или без существенного удаления этих спиртов из реакционной среды. Температура гидролиза и превращения в гель является поэтому критической и поддерживается подходящим способом на значении выше примерно 65°C, порядка 110°C. К тому же, чтобы поддержать образование спирта в реакционной среде, можно работать в автоклаве при собственном давлении системы при заранее выбранной температуре (обычно порядка 0,11-0,15 МПа абс.), или при атмосферном давлении в реакторе, оборудованном обратным холодильником.

Согласно одному частному способу исполнения процесса, гидролиз и превращение в гель проводят в присутствии спирта в количестве, превышающем количество спирта, образованного как побочный продукт. С этой целью простой спирт, предпочтительно этанол, добавляют к реакционной смеси в соотношении, достигающем вплоть до максимального мольного отношения добавленного спирта/ $\text{SiO}_2=8/1$.

Время, необходимое для успешного завершения гидролиза и превращения в гель, в указанных выше условиях обычно составляет от 10 минут до 3 часов, предпочтительно от 1 до 2 часов.

Кроме того, было обнаружено, что было бы полезно подвергнуть таким образом образованный гель созреванию, выдерживая реакционную смесь в присутствии спирта в условиях температуры окружающей среды в течение примерно от 1 до 24 часов.

Наконец, спирт экстрагируют из геля, который затем сушат, предпочтительно при пониженном давлении (например, от 3 до 6 кПа) при температуре 110°C. Затем высушенный гель подвергают процессу прокаливания в окислительной атмосфере (обычно на воздухе), при температуре, составляющей от 500 до 700°C, в течение 4-20 час, предпочтительно при 500-600°C в течение 6-10 час.

Полученный таким образом гель алюмосиликата имеет состав, соответствующий составу использованных реагентов, если считать, что выход продуктов реакции практически полный. Мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ поэтому составляет от 30/1 до 500/1, предпочтительно от 40/1 до 150/1, причем предпочтительные значения составляют порядка 100/1. Этот гель является аморфным, согласно анализу порошков рентгеновской дифракцией он имеет удельную площадь поверхности, по меньшей мере, 500 м²/г, как правило, от 600 до 850 м²/г, и объем пор от 0,4 до 0,8 см³/г.

Один металл, выбранный из благородных металлов 8, 9 или 10 группы Периодической системы элементов, нанесен на аморфный микро/мезопористый гель алюмосиликата, полученный как описано ранее. Как указано выше, этот металл предпочтительно выбирают из платины или палладия, причем предпочтительно используют платину.

Доля благородного металла, в частности, платины, внутри катализатора, нанесенного таким образом, составляет от 0,4 до 0,8%, предпочтительно от 0,6 до 0,8 мас.% от массы подложки.

Благоприятно распределить металл по пористой поверхности подложки однородно, чтобы сделать каталитическую поверхность максимально активной. Для этого могут быть использованы различные методы, такие, как описанные, например, в европейской заявке EP-A 582.347, содержание которой упоминается здесь ссылкой. В частности, согласно методу пропитки, пористая подложка, имеющая свойства кислотной подложки (а), описанной выше, приводится в контакт с водным или спиртовым раствором желательного

соединения металла в течение периода, достаточного, чтобы обеспечить однородное распределение металла в твердом теле. Эта процедура требует обычно от нескольких минут до нескольких часов, предпочтительно при перемешивании. H_2PtF_6 , H_2PtCl_6 , $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$, $[Pt(NH_3)_4](OH)_2$ образуют, например, растворимые соли, пригодные для этой цели, как и аналогичные соли палладия; смеси солей различных металлов также используются в рамках изобретения. Благоприятно использовать минимальное количество водной жидкости (обычно воды или водной смеси со второй инертной жидкостью или с кислотой в пропорции менее 50 мас. %), необходимой для растворения соли и однородной пропитки вышеуказанной подложки, предпочтительно при отношении раствор/подложка от 1 до 3. Количество используемого металла выбирается в зависимости от желательной концентрации в катализаторе, причем весь металл фиксирован на подложке.

По окончании пропитки раствор выпаривают, и полученное твердое вещество сушат и прокачивают в инертной или окисляющей атмосфере, в условиях по температуре и времени, аналогичных описанным ранее для прокачивания подложки.

Другой метод пропитки осуществляют с помощью ионного обмена. Для этого подложка, образованная аморфным гелем алюмосиликата, приводится в контакт с водным раствором соли используемого металла, как и в предыдущем случае, но нанесение осуществляется путем ионного обмена, в основных условиях (рН составляет от 8,5 до 11) путем добавления достаточного количества щелочного соединения, как правило, гидроксида аммония. Твердое вещество в виде суспензии затем отделяют от жидкости фильтрацией или декантацией, затем сушат и прокачивают, как описано выше.

Согласно еще одному методу, соль переходного металла может быть включена в гель алюмосиликата во время фазы приготовления, например, перед гидролизом, для образования влажного геля, или перед его прокачиванием. Хотя именно этот последний метод был благоприятно наиболее легко осуществим, катализатор, полученный таким способом, немного менее активный и селективный, чем катализатор, полученный двумя предыдущими методами.

Описанный выше нанесенный катализатор может быть использован как есть на этапе гидрокрекинга способа согласно настоящему изобретению, после активации по одному из известных и/или описанных ниже методов. Однако согласно одному предпочтительному способу исполнения, вышеуказанный нанесенный катализатор усилен смешением с подходящим количеством инертного минерального твердого вещества, способного улучшить его механические свойства. Действительно, катализатор предпочтительно используется скорее в гранулированном виде, чем в виде порошка, с относительно узким распределением частиц по размеру. К тому же, благоприятно, чтобы катализатор имел механическую прочность на сжатие и ударную прочность достаточные, чтобы предотвратить раздавливание, нарастающее в течение этапа гидрокрекинга. Известны также методы экструзии и формования, которые используют подходящие инертные добавки (или связующие), способные привнести вышеупомянутые свойства, например, согласно методам, описанным в европейских заявках EP-A 550.922 и EP-A 665.055, причем последняя заявка используется предпочтительно, ее содержание приводится здесь в виде ссылки.

Типичный метод приготовления катализатора в экструдированной форме (EP-A 665.055) включает следующие этапы:

(а) раствор гидролизуемых компонентов, полученных как описано выше, нагревают для вызывания гидролиза и превращения в гель вышеуказанного раствора и для получения смеси А, имеющей вязкость от 0,01 до 100 Па.с;

(b) связующее, относящееся к группе бемитов или псевдобемитов, сразу добавляют к смеси А, в массовом отношении к смеси А, составляющему от 0,05 до 0,5, затем добавляют минеральную или органическую кислоту в количестве, составляющем от 0,5 до 8,0 г на 100 г связующего;

(с) полученную на этапе (b) смесь при перемешивании доводят до температуры, составляющей от 40° до 90°С до получения гомогенной пасты, которую затем подвергают

этапу экструзии и гранулирования;

(d) экструдированный продукт сушат и прокаливают в окисляющей атмосфере.

Пластификаторы, такие как метилцеллюлоза, также предпочтительно добавляют на этапе (b) для облегчения образования легкой в обработке гомогенной смеси.

5 Таким образом получают кислотную гранулированную подложку, содержащую от 30 до 70 мас.% минерального инертного связующего, причем остальная доля, образованная аморфным алюмосиликатом, имеет в основном те же характеристики пористости, поверхности и структуры, что и описанные выше для того же геля без связующего. Гранулы благоприятно представляют собой таблетки со средним диаметром около 2-5 мм и
10 длиной 2-10 мм.

Затем проводится этап нанесения благородного металла на кислотную гранулированную подложку, согласно той же процедуре, что описана выше.

После приготовления (например, как описано в способах исполнения выше) и перед использованием в реакции конверсии, металл, содержащийся в катализаторе, должен быть
15 восстановлен. Один из предпочтительных методов для проведения восстановления металла состоит в обработке водородом при температуре, составляющей от 150°C до 650°C, и полном давлении, составляющем от 0,1 до 25 МПа. Например, восстановление включает плато при 150°C в течение 2 час, затем повышение температуры до 450°C со скоростью 1°C/мин, затем плато в течение 2 час при 450°C; в течение всего этапа
20 восстановления скорость подачи водорода равна 1000 л водорода/1 л катализатора. Отметим, что приемлем любой метод восстановления, in situ или ex-situ.

Предпочтительно и, в частности, для катализатора последнего способа предпочтительного исполнения, типичный метод использует процедуру, описанную ниже:

- 1) 2 часа при температуре окружающей среды в потоке азота;
- 2) 2 часа при 50°C в потоке водорода;
- 3) нагрев до 310-360°C со скоростью повышения температуры 3°C/мин в потоке водорода;
- 4) постоянная температура, составляющая 310-360°C, в течение 3 часов в потоке
30 водорода и охлаждение до 200°C.

В течение активации, внутри реактора поддерживается давление от 30 до 80 атм.

Пример

1) Стадия а)

35 Парафиновый эфлюент, описанный в таблице 1, выходящий из установки синтеза Фишера-Тропша, подвергают фракционированию дистилляцией на две фракции при температуре 150°C: легкую и тяжелую.

Таблица 1: Состав загрузки	
Температура кипения °C	% мас.
IBP-160	3
160-260	32
260-343	24
343-371	9
371-565	30
565+	2

45 2) Стадия b)

Всю тяжелую фракцию 150°C+ в присутствии водорода приводят в контакт с катализатором гидроочистки, описанным в патенте EP-297,949. В зоне гидроочистки рабочие условия следующие:

Температура реакции составляет 230°C.

50 Общее давление составляет 50 бар.

Водород вводят с такой скоростью подачи, что объемное отношение водород/углеводород составляет 600 нл/л/час.

Расход загрузки таков, что объемная почасовая скорость составляет 2 час⁻¹.

Гидроочистку осуществляют в таких условиях, чтобы конверсия продуктов, имеющих точки кипения выше 370°C, в продукты, имеющие точки кипения ниже 370°C, составляла 5%.

3) Стадия с)

5 Воду, образовавшуюся во время этапа гидроочистки, в общем удаляют в результате реакции гидродеоксигенации спиртов на выходе из реактора декантацией в сепараторе газ-жидкость, а затем в коагуляторе.

4) Стадия d)

10 Всю углеродсодержащую фракцию после гидроочистки и отделения воды приводят в контакт в первом реакторе с водородом в присутствии катализатора гидроизомеризации/гидрокрекинга А, с получением средних дистиллятов.

Этап гидроизомеризации/гидрокрекинга осуществляют в условиях, представленных в таблице 2.

15

Таблица 2: рабочие условия гидрокрекинга		
	единицы	
Парциальное давление H ₂	Бар	47
Объемная скорость VVH	час ⁻¹	1,0
Температура проведения реакции	°C	305
Водород/объем углеводорода	Нл/л	800

20 Конверсия продуктов с точками кипения выше 150°C в продукты с точками кипения ниже 150°C составляет 20%.

5) Стадия e)

25 Эфлюент, выходящий со стадии гидроизомеризации/гидрокрекинга реактора (8) (этап d), направляют в дистилляционную цепь, которая объединяет дистилляцию при атмосферном давлении с дистилляцией под вакуумом.

Рекуперировать следующие фракции:

- фракцию 160°C-, содержащую газ и бензин,
- керосиновую фракцию 160°C-287°C,
- 30 - газойлевую фракцию 287°C-371°C
- и остаточную фракцию 371°C+.

6) Стадия f)

Способ по изобретению использует вторую зону, содержащую тот же катализатор А, что и на стадии d).

35 Остаточную фракцию обрабатывают во второй зоне гидроизомеризации/гидрокрекинга, и эфлюент, выходящий из этой второй зоны, направляют в цепь дистилляции для разделения продуктов конверсии, фракций газойля, керосина и бензина.

Рабочие условия, применяемые на стадии f), отличаются от тех, которые применяются на стадии d), и являются следующими (см. табл.3).

40

Таблица 3: Рабочие условия стадии f) гидрокрекинга		
	единицы	
Парциальное давление H ₂	бар	40
Объемная скорость VVH	час ⁻¹	1 час ⁻¹
Температура реакции	°C	310
Соотношение водород/сырье	Нл/л	1000

45

Эфлюент из второй зоны гидрокрекинга затем вновь подают в цепь дистилляции e) для разделения продуктов конверсии.

50 Свойства полученных керосиновой, газойлевой и бензиновой фракций представлены в таблицах 4-6.

Таблица 4: Состав бензиновой фракции	
	Бензин
SpGr	0.687

RON/MON	43/44
Содержание парафинов, мас. %	95
Содержание олефинов, мас. %	0
Содержание нафтенов, мас. %	5
Содержание ароматических соединений, мас. %	0
Таблица 5: Состав керосиновой фракции	
	керосин
SpGr	0.750
Точка появления копоты, мм	>40
Точка замерзания, °C	-42
Таблица 6: состав дизельной фракции (газойль)	
	Газойль
SpGr	0.786
CFPP, °C	-18
Точка текучести, °C	-18
Цетановое число, ASTM D613	83
Цетановое число, ASTM D976	83

Этот способ позволяет получить продукты конверсии, обладающие искомыми характеристиками.

Формула изобретения

1. Способ получения средних дистиллятов из парафинового сырья, полученного синтезом Фишера-Тропша, включающий следующие последовательные этапы:

a) возможно, фракционирование сырья, по меньшей мере, на одну тяжелую фракцию с начальной точкой кипения, составляющей от 120 до 200°C, и, по меньшей мере, на одну легкую фракцию, кипящую ниже вышеуказанной тяжелой фракции,

b) возможно, гидроочистку, по меньшей мере, части сырья или тяжелой фракции, при необходимости с последующим этапом c) удаления, по меньшей мере, части воды,

d) прохождение, по меньшей мере, части потока или при необходимости гидроочищенной фракции над первым катализатором гидроизомеризации/гидрокрекинга, который является аморфным катализатором, содержащим, по меньшей мере, один благородный металл VIII группы,

e) дистилляция гидроизомеризованного/гидрокрекированного выходящего потока для получения средних дистиллятов (керосин, газойль) и одной остаточной фракции, кипящей выше средних дистиллятов,

f) прохождение, по меньшей мере, части вышеуказанной тяжелой остаточной фракции и/или части вышеуказанных средних дистиллятов над вторым катализатором гидроизомеризации/гидрокрекинга, который является аморфным катализатором, содержащим, по меньшей мере, один благородный металл VIII группы, и дистилляция полученного потока для получения средних дистиллятов, причем, по меньшей мере, часть средних дистиллятов подвергают рециркуляции в зону, содержащую второй катализатор, или в зону, содержащую первый катализатор.

2. Способ по п.1, в котором, по меньшей мере, одну из фракций керосина, газойля этапа e) частично рециркулируют на этап d), а остаточную фракцию подвергают этапу f).

3. Способ по п.1, в котором, по меньшей мере, одну из фракций керосина, газойля этапа e) подают на этап f), а остаточную фракцию рециркулируют на этап d).

4. Способ по любому из пп.1-3, в котором способ включает этап a), и легкую фракцию, отделенную на этапе a), проводят на паровой крекинг.

5. Способ по п.1, в котором катализаторы гидроизомеризации/гидрокрекинга не содержат дополнительного галогена.

6. Способ по п.1, в котором на первом катализаторе конверсия продуктов с точками кипения, выше или равными 150°C, в продукты с точками кипения ниже 150°C, составляет менее 50 мас. %.

7. Способ по п.1 или 6, в котором на втором катализаторе остаточную фракцию обрабатывают при конверсии продуктов с точками кипения выше или равными 370°C в продукты с точками кипения ниже 370°C при конверсии выше 40 мас.%.
5

8. Способ по п.7, в котором на втором катализаторе часть керосина и/или газойля обрабатывают продукты с точками кипения выше или равными 150°C, в продукты с точками кипения ниже 150°C при конверсии ниже 50 мас.%.
10

9. Установка для получения средних дистиллятов, содержащая при необходимости, по меньшей мере, одну зону гидроочистки парафинового сырья, полученного на установке синтеза Фишера-Тропша, по меньшей мере, одну зону, содержащую первый катализатор гидроизомеризации/гидрокрекинга, оборудованную линией для ввода, по меньшей мере, части потока, при необходимости гидроочищенного, по меньшей мере, одну ректификационную колонну, снабженную линиями для отвода средних дистиллятов и для отвода одной остаточной фракции, кипящей выше средних дистиллятов, по меньшей мере, одну зону, содержащую второй катализатор гидроизомеризации/гидрокрекинга, снабженную одной линией для ввода вышеуказанной остаточной фракции и/или части средних дистиллятов, и одной линией для проведения полученного потока в колонну, причем, по меньшей мере, часть средних дистиллятов рециркулируют в зону, содержащую второй катализатор, или в зону, содержащую первый катализатор.
15

10. Установка по п.9, включающая линию для проведения вышеуказанной остаточной фракции в зону, содержащую второй катализатор, и линию для рециркуляции части полученного керосина и/или газойля в зону, содержащую первый катализатор.
20

11. Установка по п.9, включающая линию для подвода части полученного керосина и/или газойля в зону, содержащую второй катализатор, и линию для рециркуляции вышеуказанной остаточной фракции в зону, содержащую первый катализатор.
25

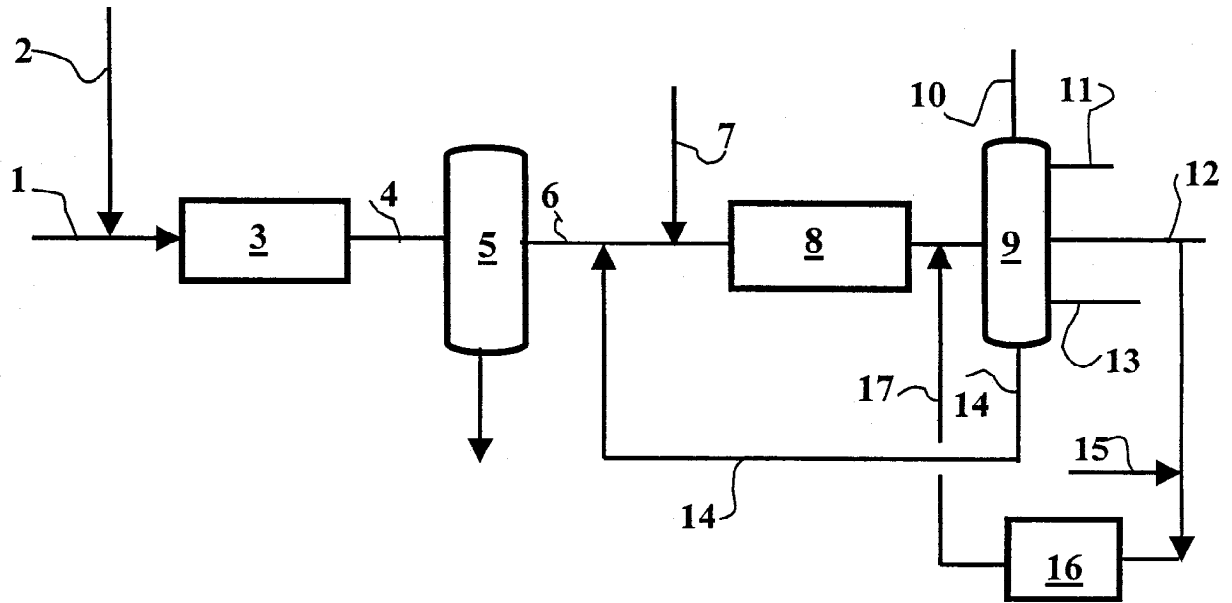
30

35

40

45

50



ФИГ.2