



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 357 762**

51 Int. Cl.:
C10G 35/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **00981468 .2**

96 Fecha de presentación : **28.11.2000**

97 Número de publicación de la solicitud: **1242568**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.09.2002**

54 Título: **Procedimiento e instalación para producción de compuestos aromáticos en lecho móvil incluyendo una reducción del catalizador.**

30 Prioridad: **30.11.1999 FR 99 15227**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
29.04.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
29.04.2011

73 Titular/es: **INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE**
1 & 4 avenue de Bois Préau
92852 Rueil-Malmaison Cédex, FR

72 Inventor/es: **Brunet, François-Xavier;**
Clause, Olivier;
Deves, Jean-Marie;
Sánchez, Eric y
Hoffmann, Frédéric

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 357 762 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCION

Procedimiento e instalación para la producción de compuestos aromáticos en lecho móvil incluyendo una reducción del catalizador.

5 La presente invención se refiere a los procedimientos en lecho móvil para la producción a partir de hidrocarburos de compuestos aromáticos, en los que se transforma una carga de hidrocarburos a la que se añade un gas rico en hidrógeno. Se aplica más específicamente en el refinado regenerativo o en la producción más específica de BTX (butano, tolueno, xilenos) con regeneración continua del catalizador.

10 Se refiere más en particular a la etapa en la que se desarrollan mayoritariamente las reacciones de deshidrogenación de los naftenos contenidos en la carga, es decir, la que se realiza en el primer reactor de refinado o de producción de compuestos aromáticos.

15 El catalizador comprende generalmente un soporte (por ejemplo formado por, al menos, un óxido refractario, el soporte también puede incluir una o varias zeolitas), al menos, un metal noble (el platino de preferencia), y de preferencia, al menos, un metal promotor (por ejemplo, el estaño o el renio), al menos un halógeno y eventualmente uno o varios elementos adicionales (como alcalinos, alcalino-terrosos, lantánidos, sílice, elementos del grupo IV B, metales no nobles, elementos del grupo III A, etc.). Los catalizadores de este tipo contienen, por ejemplo, platino y al menos otro metal depositados sobre un soporte de alúmina clorada. De un modo general, estos catalizadores se utilizan para la conversión de hidrocarburos nafténicos o parafínicos susceptibles de convertirse mediante deshidrociclización y/o deshidrogenación, en el refinado o para la producción de hidrocarburos aromáticos (por ejemplo, producción de benceno, tolueno, orto-, meta- o paraxilenos). Estos hidrocarburos proceden del fraccionamiento de los petróleos brutos mediante destilación, o de otros procedimientos de transformación como el craqueo catalítico o el vapocraqueo.

20 Estos catalizadores están ampliamente descritos en diversas publicaciones.

25 Las reacciones químicas que entran en juego en el procedimiento de refinado son numerosas. Son muy conocidas; se puede citar, en el caso de las reacciones beneficiosas, la formación de compuestos aromáticos y la mejora del índice de octano, la deshidrogenación de los naftenos, la isomerización de los ciclos ciclopentánicos, la isomerización de las parafinas, la deshidrociclización de las parafinas, y, en el caso de las reacciones adversas, la hidrogenólisis y el hidro craqueo de las parafinas y de los naftenos. Estas diferentes reacciones tienen velocidades muy diferentes y son muy endotérmicas en el caso de las reacciones de deshidrogenación, exotérmicas en el caso de las demás reacciones. Es por esta razón por la que el procedimiento se desarrolla en varios reactores que sufren unas bajadas de temperatura más o menos importantes.

30 La experiencia muestra que las reacciones de deshidrogenación de los naftenos tienen lugar en el o los primeros reactores.

Los procedimientos de refinado o de producción de compuestos aromáticos se realizaban a 40 bares hace 30 años; hace 20 años, a 15 bares, y hoy en día, es habitual ver reactores de refinado que funcionan a unas presiones inferiores a 10 bares, en particular comprendidas entre 3 y 8 bares.

35 Pero este descenso de presión del hidrógeno, se acompaña de una desactivación más rápida del catalizador por coque. El coque, compuesto de alto peso molecular y a base esencialmente de carbono e hidrógeno, se deposita en los puntos activos del catalizador. La relación molar H/C del coque formado varía alrededor de 0,3 a 1,0. Los átomos de carbono y de hidrógeno forman unas estructuras poliaromáticas condensadas cuyo grado de organización cristalina es variable en función de la clase de catalizador y de las condiciones de funcionamiento de los reactores. Aunque la selectividad de transformación de los hidrocarburos en coque es muy reducida, las cantidades de coque acumulado en el catalizador pueden ser importantes. Típicamente, en el caso de las unidades con lecho fijo, estas cantidades están comprendidas entre 2,0 y 20,0 al 25,5 % en peso. En el caso de las unidades con lecho móvil, estas cantidades se escalonan de 3,0 a 10,0 % en peso a la salida del último reactor. El coque se sitúa en su mayor parte en el o los dos últimos reactores.

45 El depósito de coque, más rápido a baja presión, exige una regeneración también muy rápida del catalizador. Los ciclos de regeneración actuales pueden reducirse hasta en 2-3 días.

Numerosas patentes tratan procedimientos de refinado o de producción de compuestos aromáticos con regeneración continua o secuencial del catalizador.

50 Los esquemas de procedimientos aplican, al menos, dos reactores, en los que circula desde arriba hacia abajo un lecho móvil de catalizador, atravesado por una carga compuesta de hidrocarburos y de hidrógeno, carga calentada entre cada reactor.

La experiencia muestra que el primer reactor es el núcleo de reacciones muy productivas rápidas de hidrógeno.

El documento de patente FR-2 657 087 de la solicitante describe un procedimiento de refinado de este tipo.

En la figura 1 reproducida a continuación (que corresponde a la figura 2 de la patente FR-2 657 087) se utilizan

4 reactores. Se hace circular una carga inicial compuesta por hidrocarburos e hidrógeno a través de, al menos, dos zonas de reacción dispuestas en serie, una al lado de la otra, cada una de esas zonas de reacción siendo del tipo con lecho móvil, la carga circulando sucesivamente por cada zona de reacción, y el catalizador circulando también por cada zona de reacción fluyendo de forma continua, en forma de lecho móvil, desde la parte superior hacia la parte inferior de cada una de ellas, el catalizador trasvasado en la parte inferior de cada zona de reacción desplazándose en una corriente de hidrógeno en el vértice de la siguiente zona de reacción, el catalizador, trasvasado de forma continua desde la parte inferior de la última zona de reacción atravesada por la carga, siendo a continuación enviado a una zona de regeneración.

En relación con la figura 1, la carga compuesta de hidrocarburos y de hidrógeno, según una relación H₂/HC bien definida, atraviesa el reactor 1 (29), se calienta, atraviesa el reactor 2 (42), se calienta, atraviesa el reactor 3 (55a), se calienta, atraviesa el reactor 4 (55), y se envía a una sección de separación.

El catalizador desciende dentro del reactor 1 (29) siendo atravesado por la carga, se trasvasa de (29) por unos conductos (31) y (32), se recoge en una tolva (34a), se eleva hacia el acumulador superior (39) del reactor 2 mediante un medio de elevación (34) y (36); discurre de este acumulador (39) por unos conductos (40) y (41), hacia el reactor 2 (42); se trasvasa de (42) por unos conductos (44) y (45), se recoge en una tolva (47a), se eleva hacia el acumulador superior (52a) del reactor 3 mediante un medio de elevación (47) y (49a); discurre desde ese acumulador (52a) por unos conductos (53a) y (54a), hacia el reactor 3 (55a); se trasvasa de (55a) por unos conductos (62a), se recoge en una tolva (47b), se eleva hacia el acumulador superior (52) del reactor 4 mediante un medio de elevación (47c) y (49); discurre desde ese acumulador (52) por unos conductos (53) y (54) hacia el reactor 4 (55); se trasvasa de (55) por unos conductos (62), se recoge en una tolva, se eleva hacia el acumulador superior (7a) del regenerador (10) mediante un medio de elevación (60a), (6a) y (6b); discurre desde este acumulador (7a) por un conducto (9), hacia el regenerador (10); se trasvasa de (10) por unos conductos (16), se recoge en una tolva (17a), se eleva hacia el acumulador superior (63) del reactor 1 mediante un medio de elevación (17) y (19); discurre desde este acumulador (63) por unos conductos (66) del reactor 1 por mediación de un medio de elevación (17) y (19); fluye desde ese acumulador (63) por unos conductos (66) hacia una cámara de reducción (20), en la que el catalizador recupera, al menos en parte, su forma metálica; finalmente, discurre por unos conductos (27) y (28) hacia el reactor 1 (29).

El tratamiento de la carga en el (los) reactor(es) de refinado o de producción de compuestos aromáticos tiene lugar generalmente a unas presiones de 0,1 a 4 MPa y de preferencia 0,3 - 0,8 MPa, a 400-700 °C y de preferencia 480-600 °C, a unas velocidades espaciales de 0,1 a 10 h⁻¹ y de preferencia 1-4 h⁻¹ y con unas ratios hidrógeno reciclado / hidrocarburos (mol) de 0,1 a 10 y de preferencia de 3-10, y más en particular de 3-4 en el caso del refinado regenerativo y de 4-6 en el caso del procedimiento de producción de compuestos aromáticos.

De forma tradicional, se realiza una primera separación tras el último reactor, entre los hidrocarburos y un hidrógeno de reciclaje que se reinyecta en la carga fresca.

El efluente no reciclado sufre un proceso de separación que permite obtener un hidrógeno denominado exportado, que puede encerrar hasta un 10 % en volumen, o en el mejor de los casos un 4 % de hidrocarburos ligeros como el etano y el propano. En comparación, el hidrógeno de reciclaje puede contener más de un 10 %, generalmente más de un 12 % o de un 15 % en volumen C₂₊, de C₂H₄ a C₁₀ compuestos aromáticos.

Los catalizadores isomerizados se regeneran.

En general, la regeneración del catalizador se realiza principalmente en tres etapas:

- una etapa de combustión en la que el coque se elimina mediante quemado con un gas que contiene oxígeno,
- una etapa de halogenización en la que el catalizador es barrido por un gas halógeno, que permite introducir de nuevo halógeno en el catalizador y volver a dispersar la fase metálica.
- una etapa de secado o de calcinación que elimina del catalizador el agua producida por la combustión del coque.

Se completa por una etapa de reducción en la que el catalizador se reduce previamente a la introducción de la carga, que se realiza generalmente entre el regenerador (en el que ponen en marcha las etapas a, b, c) y el primer reactor en el que tiene lugar la reacción.

La reducción consiste en una transformación química de la fase metálica contenida en el catalizador. A la salida de la preparación del catalizador o de la etapa de calcinación sufrida por el catalizador en regeneración, el o los metales están presentes en la superficie del catalizador en forma de óxido, o de óxido cloruro prácticamente inactivos catalíticamente. Antes de la inyección de la carga de hidrocarburos que se va a tratar, resulta por lo tanto indispensable proceder a la reducción del catalizador.

En la práctica, esta reducción se realiza a elevada temperatura (entre 300-800 °C y de forma más general a 450 y 550 °C) en presencia de hidrógeno exportado o purificado, y durante los intervalos de tiempo generalmente comprendidos entre algunos minutos y varias horas. El hidrógeno purificado se obtiene de una unidad de purificación de

hidrógeno exportado. Contiene, por lo general, menos de un 1 % en volumen de C2+.

De este modo, se conducía para la reducción un gas hidrógeno purificado o exportado y que a continuación se trasvasaba y se perdía, una vez se terminaba la operación de reducción, y se conducía para la reacción un hidrógeno de reciclaje (no purificado) y con una relación H₂/HC única para la unidad de refinado.

5 El objeto de la invención se define en los libelos de las reivindicaciones independientes 1 y 10. Otros aspectos opcionales se definen en las reivindicaciones dependientes.

La presente invención se refiere más en concreto a un procedimiento de producción de compuestos aromáticos a partir de una fracción hidrocarbonada mediante un catalizador que circula en lecho móvil, procedimiento que comprende, al menos, las siguientes etapas sucesivas:

- 10 - una primera etapa de tratamiento de la fracción que aplica una reacción de deshidrogenación de los naftenos en presencia de hidrógeno en una relación (H₂)₁/HC con (H₂)₁ representando la cantidad molar de hidrógeno puro introducida en dicha primera etapa y HC representando la cantidad molar de carga introducida en dicha primera etapa,
- 15 - seguida de, al menos, una etapa posterior de tratamiento en presencia de hidrógeno en una relación molar (H₂)₂/(HC)₂, con (H₂)₂ representando la cantidad molar de hidrógeno puro introducida en dicha etapa posterior y (HC)₂ representando la cantidad molar de carga que entra en dicha etapa posterior,
- separación del efluente gaseoso, que contiene el hidrógeno, del producto líquido y del catalizador, con reciclaje en dicha primera etapa de tratamiento de una parte al menos del efluente gaseoso que contiene el hidrógeno denominado gas de reciclaje,
- 20 - regeneración y reducción del catalizador, y a continuación reintroducción del catalizador en dicha primera etapa de tratamiento, teniendo lugar la reducción en presencia de hidrógeno en una relación molar (H₂)_{Red}/HC con (H₂)_{Red} representando la cantidad de hidrógeno puro introducida en reducción, procedimiento en el que la suma de las relaciones molares (H₂)₁/HC + (H₂)_{Red}/HC es inferior o igual a la relación molar (H₂)₂/(HC)₂, o, (H₂)₁/HC + (H₂)_{Red}/HC es superior a (H₂)₂/(HC)₂, pero con (H₂)₁/(HC) inferior a (H₂)₂/(HC)₂.

25 En la presente invención, también es posible utilizar en reducción el hidrógeno de reciclaje. Esta disposición permite en particular aumentar la cantidad de hidrógeno exportado – producto de alto valor añadido – disponible, y también puede permitir, llegado el caso, liberarse de la purificación del hidrógeno resultante del procedimiento de refinado.

30 La etapa de reducción se realiza generalmente entre 300-800 °C, de preferencia entre 400-600 °C, el tiempo de permanencia del catalizador siendo de 15 min-2 h, y de preferencia de 30 min-1 h 30.

El procedimiento de producción de compuestos aromáticos (y más en particular la zona en la que se realiza principalmente la reacción de deshidrogenación de los naftenos) se lleva a 400-700 °C, a 0,1-4 MPa, con unas velocidades espaciales de 0,1-10 h⁻¹, y los ratios molares H₂/HC de 0,1 a 10.

35 De manera ventajosa, el refinado se realiza a 0,3-0,8 MPa, a 480-600 °C, con unas velocidades espaciales de 1-4 h⁻¹ y con unas relaciones preferentes H₂/HC de como máximo 4, e incluso como máximo 2, en la etapa de aplicación de la deshidrogenación.

Una producción de compuestos aromáticos BTX se realiza de manera ventajosa sometida a 0,3-0,8 MPa, a 480-600 °C, con unas velocidades espaciales de 1-4 h⁻¹ y con unas relaciones preferentes H₂/HC de como máximo 6, e incluso como máximo 3, en la etapa de aplicación de la deshidrogenación.

40 La etapa de tratamiento puede realizarse en una o varias zonas; por esta razón para el refinado mostrado en la figura 1, se utilizan cuatro zonas de tratamiento.

La invención trata, por lo tanto, de la etapa de deshidrogenación de los naftenos realizada esencialmente en la primera zona (o primer reactor) de la etapa de tratamiento. Varias secciones (o zonas o reactores) pueden utilizarse para realizar esta etapa.

45 La invención se explicará mejor a partir de la figura 2.

50 El catalizador circula del regenerador (106) al acumulador superior (101) del primer reactor (103), a través de un medio de transporte (107) que es por ejemplo un elevador o ascensor (107); desciende por efecto de la gravedad por unos conductos (108) hacia la zona de reducción (102). Esta zona de reducción puede ser axial o radial y puede constar de una o varias secciones. El catalizador que sale de la zona de reducción pasa por el (los) conductos (109) en el primer reactor (103), del cual se trasvasa por unos conductos (110); a continuación se le envía al acumulador superior (104) del segundo reactor (105) mediante un medio de transporte (111), de forma ventajosa un ascensor.

El gas que contiene el hidrógeno utilizado para la etapa de reducción se lleva por el conducto (112). De manera

ventajosa, se le lleva a la temperatura de la etapa de reducción, mediante al menos un medio de calentamiento (113). El flujo resultante (114) reduce el catalizador en el recinto (102). De este vuelve a salir un flujo (115).

A la carga, transportada por, al menos, un conducto (116), se le añade un gas que contiene hidrógeno por, al menos, un conducto (117) y el flujo resultante entra por el conducto (119) en el primer reactor en el que tienen lugar principalmente las reacciones de deshidrogenación de los naftenos.

Siendo

(H2)₁ la cantidad en moles de hidrógeno (expresado en hidrógeno puro) conducido al primer reactor (103) (excluyéndose el eventual hidrógeno procedente de la reducción) por el conducto (119)

(H2)_{Red} la cantidad en moles de hidrógeno (expresado en hidrógeno puro) conducida al reactor (102) por el conducto (114)

(H2)₂ la cantidad en moles de hidrógeno (expresado en hidrógeno puro) conducido al reactor (105) en el que se desarrolla la etapa posterior (no incluyendo principalmente las reacciones de deshidrogenación de los naftenos)

(HC) la cantidad en moles de carga que entran en el primer reactor

(HC)₂ la cantidad en moles de carga que entran en el reactor de la etapa posterior (105).

En la figura 2, (HC)₂ es igual a HC puesto que todo el efluente del primer reactor se trata en el segundo reactor. Se puede considerar el caso en que solamente una parte del efluente de la primera etapa se trata en la etapa posterior, y el caso en que la carga se añade al efluente de la primera etapa antes del reactor de la etapa posterior.

De acuerdo con la invención, la cantidad (H2)₁ es tal que

$$1) \frac{(H2)_1}{HC} + \frac{(H2)_{Red}}{HC} \leq \frac{(H2)_2}{(HC)_2}$$

y, de preferencia, el efluente gaseoso resultante de la reducción se introduce en dicha primera etapa y/o en, al menos, una etapa posterior tras la deshidrogenación,

o

$$2) \frac{(H2)_1}{HC} + \frac{(H2)_{Red}}{HC} > \frac{(H2)_2}{(HC)_2} \text{ mais avec } \frac{(H2)_1}{HC} < \frac{(H2)_2}{(HC)_2}.$$

De una forma general, $\frac{(H2)_1}{HC}$ es de como mucho 10, y de preferencia de 0,1 a 10.

Todas las cantidades se expresan en moles. Las cantidades (H2) se expresan en hidrógeno puro, pero el gas hidrogenado utilizado puede ser a base de hidrógeno purificado, de hidrógeno exportado o, de preferencia de hidrógeno de reciclaje.

La cantidad de hidrógeno conducido a la etapa de reducción (calculada en hidrógeno puro) se selecciona de tal modo que la PPH con respecto al catalizador esté comprendida entre 1 y 10 kg de hidrógeno/kg de catalizador/h, de preferencia entre 2 y 6 kg de hidrógeno/kg de catalizador/h. El caudal de gas es suficiente para eliminar las calorías aportadas por eventuales reacciones de craqueo de los hidrocarburos en C2+ contenidos en el gas de reducción.

La calidad del hidrógeno es menos crítica que en la técnica anterior. Por esta razón se puede emplear de manera ventajosa en reducción un gas que puede contener unas cantidades importantes de impurezas, por ejemplo un 15% en volumen de C2+ (hidrógeno de reciclaje). Pero el empleo de hidrógeno purificado o exportado también entra en el campo de la invención.

Hay que señalar que la relación (H2)₂/(HC)₂ expresada con anterioridad es la relación utilizada clásicamente en el procedimiento de tratamiento y más en particular la utilizada de acuerdo con la técnica anterior en la primera zona. Así pues, es de manera preferente de 2-4 en el caso del refinado y de 3-6 en el caso de la producción de compuestos aromáticos.

5 Esto significa que la relación $(H_2)_1/HC$, en la zona de la etapa de tratamiento en la que tiene lugar la reacción de deshidrogenación de los naftenos, es inferior a la relación H_2/HC de la técnica anterior cuando (figura 2) el hidrógeno conducido para la reducción se extrae de la etapa de reducción y no pasa por dicha zona (a excepción de la reducida parte que pasa con el lecho móvil de catalizador). Es muy evidente que, en ese caso, se añade por lo general hidrógeno a la carga que entra en dicha etapa posterior.

De este modo, aplicando la invención, la relación $(H_2)_1/HC$ al nivel de dicha zona ha podido reducirse y, en consecuencia, la reacción de deshidrogenación de los naftenos se ve favorecida.

De manera ventajosa, el flujo (118) se lleva a la temperatura de reacción del primer reactor (103) mediante, al menos, un medio de calentamiento (120). El flujo resultante (119) reacciona en el reactor (103), y da un efluente (121).

10 De preferencia, los flujos gaseosos (115) y (121) se mezclan en un conducto (122) y constituyen la carga del siguiente reactor (105), que es llevado de manera ventajosa a la temperatura de reacción mediante, al menos, un medio de calentamiento (123). En esta disposición preferente, la mezcla del efluente hidrógeno de reducción con el efluente del primer reactor, permite obtener una relación $(H_2)_2/(HC)_2$ en la entrada del segundo reactor que puede ser mayor que en la técnica anterior, favoreciendo de este modo la transformación de los hidrocarburos tras la deshidrogenación.

15 De este modo, los efluentes gaseosos resultantes de la reducción y de la etapa de aplicación de la deshidrogenación se introducen en, al menos, una etapa tras la deshidrogenación. Se incluyen las disposiciones en las que una parte del efluente se introduce en una etapa posterior (2º reactor, por ejemplo), otra parte del efluente (o el resto) introduciéndose en otra etapa posterior (3º reactor, por ejemplo).

Incluso es posible añadir gas de reciclaje (o cualquier otro hidrógeno) en dicha etapa tras la deshidrogenación.

20 De manera más general, al menos una parte del efluente gaseoso resultante de la reducción puede introducirse en la etapa de aplicación de la deshidrogenación y/o, al menos, una etapa tras la deshidrogenación.

El efluente que sale del reactor (105) por el conducto (124) se trata a continuación de conformidad con el procedimiento de tratamiento clásico, por ejemplo, se envía hacia una tercera zona de tratamiento, puede trasvasarse, etc. Lo mismo sucede en el caso del catalizador.

25 La invención consiste, por consiguiente, en reducir el aporte de hidrógeno por la línea (119) en la primera zona de la etapa de tratamiento, si se compara con respecto a la técnica anterior, y en aumentar la cantidad de hidrógeno en la etapa de reducción. En todos los casos se controla la cantidad de hidrógeno utilizado en reducción.

30 Esta cantidad de hidrógeno utilizada en reducción puede adaptarse según las necesidades del explotador. Puede corresponder al mantenimiento de la relación H_2/HC global (reducción + 1º reactor). Puede llegar a una relación H_2/HC global superior pero manteniendo al mismo tiempo un déficit de hidrógeno en el 1º reactor. De esto se deriva en el nivel del 2º reactor (tras deshidrogenación preponderante de los naftenos) un mantenimiento de la relación H_2/HC (con respecto a la técnica anterior) o un aumento de esta relación favoreciendo las demás reacciones. Puede llevarse a cabo una inyección complementaria de hidrógeno.

De esto se derivan algunas ventajas muy importantes:

35 a) un caudal importante del hidrógeno con respecto a la cantidad de catalizador en la zona de reducción que limita los efectos térmicos negativos de la hidrogenólisis y del hidrocrackeo de los hidrocarburos en C_2+ presentes eventualmente en el hidrógeno utilizado para la reducción, de tal modo que el procedimiento de la invención puede funcionar con el hidrógeno de reciclaje y sin purificación,

40 b) el primer reactor es esencialmente el núcleo de reacciones de deshidrogenación de los naftenos (en el caso de las unidades de refinado o de producción de compuestos aromáticos) fuertemente productoras de hidrógeno; una disminución de la cantidad de hidrógeno introducido en la carga de este primer reactor favorece estas reacciones de deshidrogenación que son más rápidas. A pesar de que estas condiciones son más favorables para el coque, se ha podido constatar que el coque no tiene tiempo para desarrollarse de manera perceptible con respecto a la situación anterior.

45 Para el explotador de la invención se traduce en unas ganancias importantes que se derivan de:

a) la posibilidad de utilizar un hidrógeno menos puro en reducción y limitar el tiempo de permanencia en la zona de reducción,

b) la limitación de la decoloración y de la sinterización metálica en la zona de reducción, y de este modo aumentar la duración de vida del catalizador,

50 c) la optimización de la relación H_2/HC en el primer reactor lo que permite reducir la cantidad de catalizador necesaria en ese primer reactor para la deshidrogenación de los naftenos.

Una instalación preferente, utilizable para la aplicación del procedimiento de acuerdo con la invención es una

instalación para la producción de compuestos aromáticos a partir de una fracción hidrocarbonada mediante un catalizador que circula en lecho móvil, que comprende:

- 5 - al menos una zona, denominada primera zona, para el tratamiento de la fracción aplicando una reacción de deshidrogenación de los naftenos, dicha zona estando provista de, al menos, un conducto para la introducción de la fracción y de, al menos, un conducto para la introducción de un gas que contiene hidrógeno, y que consta también de, al menos, un conducto para la extracción de un flujo gaseoso;
- al menos una zona posterior de tratamiento situada tras dicha primera zona y que comprende, al menos, un conducto que lleva la carga a dicha zona posterior y de, al menos, un conducto para la salida de un efluente gaseoso;
- 10 - al menos una zona para la separación del catalizador, del producto líquido y del efluente gaseoso que contiene hidrógeno, situada tras dichas zonas de tratamiento;
- al menos una zona para la regeneración del catalizador;
- al menos una zona para la reducción del catalizador regenerado unido a dicha zona de aplicación de la deshidrogenación de los naftenos de tal modo que el catalizador reducido entra en dicha zona de deshidrogenación, dicha zona de reducción estando provista:
- 15 - de, al menos, un conducto para la introducción de gas que contiene el hidrógeno;
- y de, al menos, un conducto para la extracción de un flujo gaseoso;
- de, al menos, un conducto para el reciclaje de, al menos, una parte del efluente gaseoso que contiene el hidrógeno a partir de dicha zona de separación hacia dicha zona de aplicación de la reacción de deshidrogenación;
- 20 instalación en la que el conducto para la extracción del flujo gaseoso resultante de la reducción está unido a, al menos, un conducto que conduce la carga de la zona posterior.

De preferencia, la instalación también consta de, al menos, un conducto para el reciclaje de, al menos, una parte del efluente gaseoso que contiene el hidrógeno obtenido en la zona de separación hacia dicha zona de reducción.

- 25 En el caso de la producción de compuestos aromáticos abordado aquí, el conducto para trasvasar la fracción tratada de una cualquiera de las zonas de tratamiento es el mismo que el conducto para trasvasar los efluentes gaseosos, teniendo lugar la reacción en fase gaseosa.

El lecho de catalizador circulando en lecho móvil, cada zona está evidentemente provista de un medio para conducir el catalizador y de un medio para trasvasarlo.

- 30 De manera ventajosa, el conducto para la introducción de un gas que contiene hidrógeno está también unido a un conducto que lleva efluente gaseoso reciclado.

De manera particularmente ventajosa, la invención propone un dispositivo utilizable para aplicar el procedimiento de acuerdo con la invención. Este dispositivo es un recinto (reactor) que comprende una zona de reducción seguida de una zona que aplica una deshidrogenación, en el sentido del flujo del catalizador.

- 35 Más en concreto, la invención se refiere a un reactor para el tratamiento de una fracción hidrocarbonada mediante un catalizador que circula en lecho móvil, constando, al menos, de un conducto para la introducción del catalizador en la parte superior del reactor y de, al menos, un conducto para la salida del catalizador y situado en la parte baja del reactor, y que comprende al menos una zona (103) para el tratamiento de la fracción aplicando una reacción de deshidrogenación, dicha zona estando provista de al menos un conducto (119) para la introducción de la fracción, de al menos un conducto (121) para trasvasar dicha fracción tratada y el efluente gaseoso, dicha zona constando además de al menos un conducto (117, 119) para la introducción de un gas que contiene hidrógeno, reactor en el que dicha zona de tratamiento está situada en la parte inferior del reactor, la parte superior constando al menos de una zona de reducción (102) del catalizador provista de al menos un conducto (114) para la introducción de gas que contiene el hidrógeno.
- 40

La figura 3 muestra un reactor de este tipo. En la figura se ha representado una tecnología con lechos radiales.

- 45 Teniendo en cuenta la importancia del caudal de hidrógeno y de la pérdida de carga que se deriva de esto en lecho axial, podrá preferirse un lecho radial, pero las disposiciones con lechos axiales también entran en el campo de la invención.

- 50 El catalizador circula del regenerador (106) al acumulador superior (101) del primer reactor (125), a través de un medio de transporte (107) que es, por ejemplo, un elevador o ascensor (107); este baja por efecto de la gravedad por unos conductos (108) hacia la zona de reducción (102). Esta zona de reducción puede ser axial o radial y puede constar de una o varias secciones. El catalizador que sale de la zona de reducción pasa por la zona aplicando la

deshidrogenación (103) situada en el reactor (125), del cual se trasvasa por unos conductos (110); a continuación se le envía al acumulador superior (104) del segundo reactor (105) mediante un medio de transporte (111), de manera ventajosa un ascensor.

5 Al gas que contiene el hidrógeno utilizado para la etapa de reducción se le lleva por el conducto (112). De manera ventajosa, se le lleva a la temperatura de la etapa de reducción, mediante al menos un medio de calentamiento (113). El flujo resultante (114) reduce el catalizador en la zona (102). Tras haber atravesado radialmente el lecho catalítico del exterior hacia el interior del reactor, el efluente gaseoso se encuentra en el colector central (127).

10 A la carga, trasladada por al menos un conducto (116), se le añade un gas que contiene hidrógeno mediante, al menos, un conducto (117) y el flujo resultante entra por el conducto (119) en el primer reactor en el que tienen principalmente lugar las reacciones de deshidrogenación de los naftenos.

De manera ventajosa, el flujo (118) se lleva a la temperatura de reacción de la zona (103) mediante al menos un medio de calentamiento (120). El flujo resultante (119) que atraviesa el lecho desde el exterior hacia el interior del reactor, reacciona en la zona (103).

El efluente gaseoso resultante se encuentra en el colector central (127).

15 Los efluentes gaseosos resultantes de la zona de reducción (102) y de la zona de tratamiento de aplicación de una deshidrogenación (103) se trasvasan mezclados mediante el conducto (121), y constituyen la carga del siguiente reactor (105), al que se lleva de manera ventajosa a la temperatura de reacción mediante, al menos, un medio de calentamiento (123).

20 La mezcla de los gases que entran en cada zona se evita de manera ventajosa con la colocación de un medio de separación (126) (por ej. una chapa) de dichas zonas.

En la disposición de la figura 3, los efluentes gaseosos se mezclan en el colector central (127). De acuerdo con una variante, su mezcla en el reactor se evita con la colocación de un medio de separación de dichas zonas situado en el colector. Los efluentes gaseosos se trasvasan, por lo tanto, por separado al nivel de cada zona, constanding el reactor por ello de, al menos, un conducto para la extracción del efluente gaseoso resultante de la reducción.

25 Se hay descrito aquí una circulación radial del gas a través del lecho catalítico desde el exterior hacia el interior del reactor, la circulación en sentido inverso también entra en el campo de la invención.

Las aplicaciones preferentes son el refinado y la producción de BTX.

La instalación que incluye dicho reactor también forma parte de la invención.

30 En la instalación de acuerdo con la invención los efluentes gaseosos resultantes de la reducción y de dicha primera etapa se trasvasan por separado y a continuación se envían en conjunto a dicha etapa posterior (fig. 2).

Hay que señalar que para todas estas disposiciones, la relación $(H_2)_1/HC$ en la primera etapa siempre es inferior a la de dicha etapa posterior.

También hay que señalar que, por lo general, al menos una parte del efluente gaseoso resultante de la reducción se introduce en, al menos, una etapa de tratamiento del procedimiento (primera etapa, etapa posterior).

35 En todas las disposiciones ventajosas citadas, se puede añadir siempre hidrógeno exterior al procedimiento.

El siguiente ejemplo ilustra la invención sin limitar su alcance.

40 El catalizador circula a 800 kg/h y se tratan 90.839 kg/h de carga. La reducción se realiza con 18.294 kg/h de un gas rico en hidrógeno con un pureza de un 83,7 % en volumen de hidrógeno, de masa molar 9,6 kg/kmol, con una PPH en H_2 de 4 h^{-1} , y un tiempo de permanencia del catalizador de 1 hora. La relación $(H_2)_{Red}/HC$ es de 2,07. En la primera zona de tratamiento (primer reactor), se inyectan 9.976 kg/h de gas rico en hidrógeno con una pureza de un 83,7 % en volumen de hidrógeno, de masa molar 9,6 kg/kmol, en la carga a 90.839 kg/h. Se obtiene entonces una relación $(H_2)_1/HC$ igual a 1,13.

45 En la técnica anterior, para el mismo caudal de carga y de catalizador se inyectaba en el primer reactor un gas de hidrógeno de reciclaje de masa molar 9,6 kg/kmol, conteniendo un 83,7 % en volumen de hidrógeno, en un caudal de 28.270 kg/h. Todos los efluentes pasaban por el segundo reactor. La relación molar $(H_2)_2/HC$ resultante era igual a 3,2. La reducción se realizaba con una gas rico a un 92,1 % en volumen de hidrógeno, de masa molar 4,4 kg/kmol, en un caudal de 600 kg/h, y para un tiempo de permanencia del catalizador de 2 horas.

50 Se puede constatar que con la utilización del procedimiento de acuerdo con la presente invención, se puede utilizar hidrógeno no purificado, es decir, que contiene más de un 10 % en volumen de impurezas, y, por lo general, más de un 15 % en volumen, tanto en el nivel del presente reactor de refinado como en el nivel del reactor reductor; y el caudal de gas rico en hidrógeno inyectado en la carga del primer reactor se reduce de la cantidad añadida en la

reducción.

Estas condiciones son flexibles.

5 En efecto, en el caso en que se desee una relación $(H_2)_1/HC$ inferior a 1,1, habrá que inyectar el gas rico en hidrógeno restante (que no ha sido, por lo tanto, inyectado en la carga que entra del primer reactor) en el efluente del primer reactor antes de su entrada en el segundo reactor.

Si se desea una relación $(H_2)_1/HC$ más alta, es posible reducir el caudal de hidrógeno H_2 en reducción. De este modo, con una PPH H_2 en la zona de reducción igual a 2 h^{-1} , por ejemplo, entonces se puede operar, en las condiciones del ejemplo, una relación $(H_2)_1/HC$ igual a 1,4 en el primer reactor.

10 Es posible tener un tiempo de permanencia y una PPH H_2 en reducción, y no se puede aplicar una relación $(H_2)_1/HC$ en el primer reactor como el caso del ejemplo. Puede que las cantidades de hidrógeno de reducción y de hidrógeno inyectado en la carga no sean suficientes para tener una relación $(H_2)_1/HC$ aceptable en la entrada del segundo reactor. En ese caso, es posible instalar una inyección suplementaria de gas rico en hidrógeno en los efluentes que salen del primer reactor, o, por lo menos, en la carga del segundo reactor.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de producción de compuestos aromáticos a partir de una fracción hidrocarbonada mediante un catalizador que circula en lecho móvil, procedimiento que consta, al menos, de las siguientes etapas sucesivas:
- 5 - una primera etapa de tratamiento de la fracción que aplica una reacción de deshidrogenación de los naftenos en presencia de hidrógeno en una relación $(H_2)_1/HC$ con $(H_2)_1$ representando la cantidad molar de hidrógeno puro introducida en dicha primera etapa y HC representando la cantidad molar de carga introducida en dicha primera etapa,
- 10 - seguida de, al menos, una etapa posterior de tratamiento, tras la deshidrogenación, en presencia de hidrógeno en una relación molar $(H_2)_2/(HC)_2$, con $(H_2)_2$ representando la cantidad molar de hidrógeno puro introducida en dicha etapa posterior y $(HC)_2$ representando la cantidad molar de carga que entra en dicha etapa posterior,
- separación del efluente gaseoso que contiene el hidrógeno, del producto líquido y del catalizador, con el reciclaje en dicha primera etapa de tratamiento de una parte, al menos, del efluente gaseoso que contiene el hidrógeno denominado gas de reciclaje,
- 15 - regeneración y reducción del catalizador, y a continuación reintroducción del catalizador en dicha primera etapa de tratamiento, teniendo lugar la reducción en presencia de hidrógeno en una relación molar $(H_2)_{Red}/HC$ con $(H_2)_{Red}$ representando la cantidad de hidrógeno puro introducida en reducción,
- 20 procedimiento que se caracteriza porque la suma de las relaciones molares $(H_2)_1/HC + (H_2)_{Red}/HC$ es inferior o igual a la relación molar $(H_2)_2/(HC)_2$, o, la suma de dichas relaciones molares es superior a la relación molar $(H_2)_2/(HC)_2$ pero con $(H_2)_1/HC$ inferior a $(H_2)_2/(HC)_2$, y porque los efluentes gaseosos resultantes de la reducción y de la etapa de aplicación de la deshidrogenación se introducen en, al menos, una etapa posterior tras la deshidrogenación.
2. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores en el que se utiliza para la reducción del catalizador gas de reciclaje, o un gas hidrógeno exportado.
- 25 3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, que se caracteriza porque las etapas de tratamiento se realizan a 400-700 °C, 0,1-4 MPa, con unas velocidades espaciales de 0,1-10 h⁻¹ y unas ratios molares $(H_2)_1/HC$ de 0,1 a 10 en la etapa de aplicación de la deshidrogenación.
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, que se caracteriza porque se trata de un refinado realizado a 0,3-0,8 MPa, a 480-600 °C, con unas velocidades espaciales de 1-4 h⁻¹ y con unas relaciones $(H_2)_1/HC$ de, como máximo, 4 en la etapa de aplicación de la deshidrogenación.
- 30 5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en la que la relación $(H_2)_1/HC$ de, como máximo, 2.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, que se caracteriza porque se trata de una producción de compuestos aromáticos que se realiza a 0,3-0,8 MPa, a 480-600 °C, con unas velocidades espaciales de 1-4 h⁻¹ y unas relaciones $(H_2)_1/HC$ de, como máximo, 6 en la etapa de aplicación de la deshidrogenación.
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en la que la relación $(H_2)_1/HC$ es de, como máximo, 3.
- 35 8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, que se caracteriza porque se añade gas de reciclaje en dicha etapa tras la deshidrogenación.
9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores en el que la cantidad de hidrógeno llevada a la etapa de reducción es de 1-10 kg/kg de catalizador/h.
- 40 10. Instalación para la producción de compuestos aromáticos a partir de una fracción hidrocarbonada mediante un catalizador que circula en lecho móvil, que comprende:
- al menos una zona, denominada primera zona, para el tratamiento de la fracción aplicando una reacción de deshidrogenación de los naftenos, dicha zona estando provista de, al menos, un conducto para la introducción de la fracción y de, al menos, un conducto para la introducción de un gas que contiene hidrógeno en cantidad $(H_2)_1/HC$, y que consta también de, al menos, un conducto para la extracción de un flujo gaseoso;
- 45 - al menos una zona posterior de tratamiento, a la que se lleva una cantidad de hidrógeno $(H_2)_2/(HC)_2$, situada tras dicha primera zona y que consta de, al menos, un conducto que lleva la carga a dicha zona posterior y de, al menos, un conducto para la salida de un efluente gaseoso;
- al menos una zona para la separación del catalizador, del producto líquido y del efluente gaseoso que contiene hidrógeno, situada tras dichas zonas de tratamiento;
- 50 - al menos una zona para la regeneración del catalizador;

- al menos una zona para la reducción del catalizador regenerado unido a dicha zona de aplicación de la deshidrogenación de los naftenos, de tal modo que el catalizador reducido entra en dicha zona de deshidrogenación, dicha zona de reducción estando provista:
- 5
- de al menos un conducto para la introducción de gas que contiene el hidrógeno en cantidad $(H_2)_{Red}/HC$ de tal modo que la suma de las relaciones molares $(H_2)_1/HC + (H_2)_{Red}/HC$ es inferior o igual a la relación molar $(H_2)_2/HC_2$, o, la suma de dichas relaciones molares es superior a la relación molar $(H_2)_2/(HC)_2$ pero con $(H_2)_1/HC$ inferior a $(H_2)_2/(HC)_2$,
 - y de, al menos, un conducto para la extracción de un flujo gaseoso;
- 10
- de, al menos, un conducto para el reciclaje de, al menos, una parte del efluente gaseoso que contiene hidrógeno a partir de dicha zona de separación hacia dicha zona de aplicación de la reacción de deshidrogenación;
- instalación en la que el conducto para la extracción del flujo gaseoso resultante de la reducción está unido a, al menos, un conducto que conduce la carga de la zona posterior.
- 11.
- 15
- Instalación de acuerdo con la reivindicación 10 que también consta, al menos, de un conducto para el reciclaje de, al menos, una parte del efluente gaseoso que contiene el hidrógeno obtenido en la zona de separación hacia dicha zona de reducción.

FIG.1

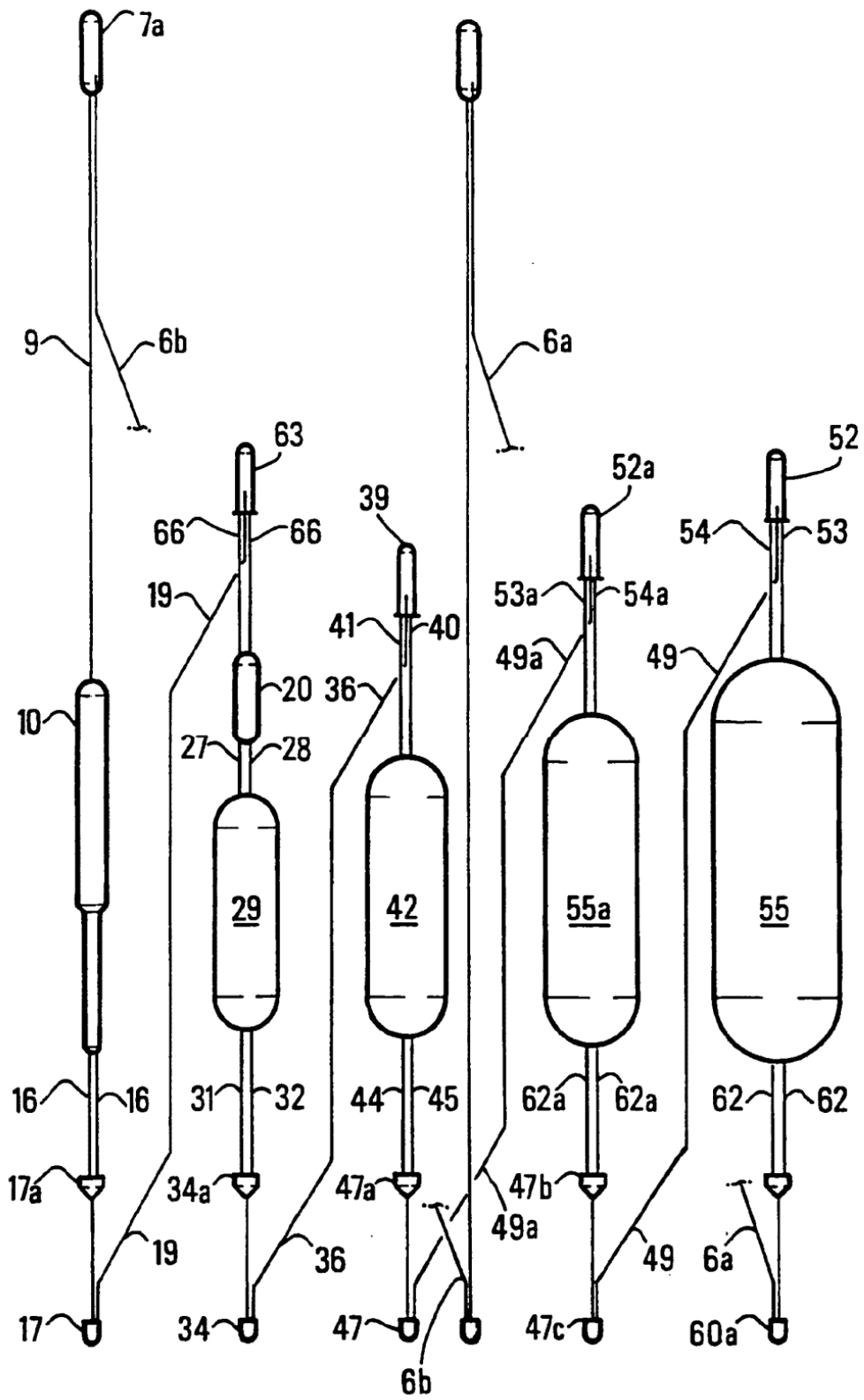


FIG.2

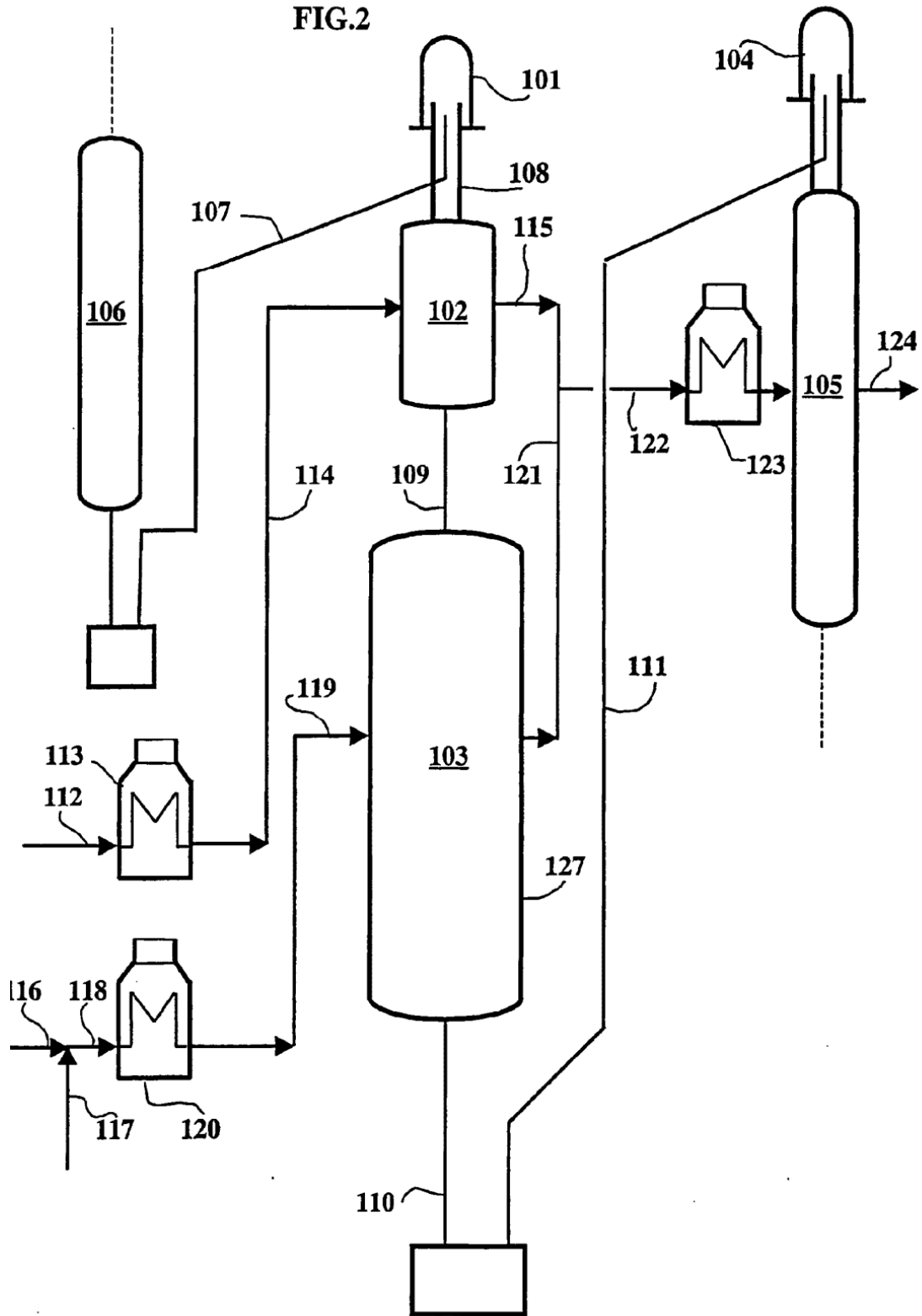


FIG.3

