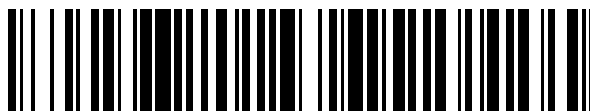


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 589 680**

51 Int. Cl.:

**C10G 65/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.12.2011 PCT/FR2011/000668**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.07.2012 WO12095566**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2011 E 11817478 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.06.2016 EP 2663616**

54 Título: **Procedimiento para el hidrot ratamiento de cargas pesadas de hidrocarburos usando reactores permutables que incluyen al menos una etapa de cortocircuito de un lecho catalítico**

30 Prioridad:

**10.01.2011 FR 1100074**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**15.11.2016**

73 Titular/es:

**IFP ENERGIES NOUVELLES (100.0%)  
1 & 4, avenue de Bois-Préau  
92852 Rueil-Malmaison Cedex, FR**

72 Inventor/es:

**BAZER-BACHI, FRÉDÉRIC;  
BOYER, CHRISTOPHE;  
GUIBARD, ISABELLE;  
MARCHAL, NICOLAS y  
PLAIN, CÉCILE**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 589 680 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).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para el hidrot ratamiento de cargas pesadas de hidrocarburos usando reactores permutables que incluyen al menos una etapa de cortocircuito de un lecho catalítico

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para el hidrot ratamiento de una fracción pesada de hidrocarburos mediante un sistema de zonas de seguridad permutables en lecho fijo que contienen cada una al menos dos lechos catalíticos y en el que cada vez que el lecho catalítico que se pone inicialmente en contacto con la carga se desactiva y/o se obstruye durante las etapas en las que la carga atraviesa sucesivamente todas las zonas de seguridad, el punto de introducción de la carga se desplaza aguas abajo. La presente invención también se refiere a una instalación para la implementación de este procedimiento.

15 El hidrot ratamiento de cargas de hidrocarburos está siendo cada vez más importante en la práctica del refinado con la creciente necesidad de reducir la cantidad de azufre en cortes de petróleo y convertir fracciones pesadas en fracciones más ligeras que se pueden mejorar como combustibles y/o productos químicos. De hecho, en vista de las especificaciones impuestas por cada país para combustibles comerciales, es necesario mejorar en la medida de lo posible los crudos importados que tienen contenidos cada vez más altos de fracciones pesadas, de heteroátomos y de metales, y un contenido de hidrógeno cada vez más bajo.

20 El hidrot ratamiento catalítico permite que, al poner en contacto una carga de hidrocarburos con un catalizador en presencia de hidrógeno, se reduzca considerablemente su contenido de asfaltenos, metales, azufre y otras impurezas, al tiempo que mejora la relación de hidrógeno a carbono (H/C) y mientras se transforma más o menos parcialmente en cortes más ligeros. Por lo tanto, por hidrot ratamiento (HDT) en particular se entiende reacciones de hidrodesulfuración (HDS) por las que se designa reacciones para la eliminación de azufre de la carga con la producción de H<sub>2</sub>S, reacciones de hidrodeshidrogenación (HDN) por las que se designa reacciones de eliminación del nitrógeno de la carga con la producción de NH<sub>3</sub>, y reacciones de hidrodeshidrogenación las que se designa reacciones para la eliminación de metales de la carga por precipitación, pero también la hidrogenación, hidrodeshidrogenación, hidrodeshidrogenación, hidrodeshidrogenación, hidrodeshidrogenación e hidro-desasfaltado.

30 Existen dos tipos de procedimientos de hidrot ratamiento para el tratamiento de cargas pesadas, tales como residuos atmosféricos (RA) o residuos de vacío (RV): procedimientos de lecho fijo y procedimientos de lecho en ebullición. Zong et al. (Recent Patents on Chemical Engineering, 2009, 2, 22-36) resumen los diversos procedimientos conocidos en el tratamiento de cargas pesadas de petróleo.

35 La tecnología de los procedimientos de lecho fijo ha encontrado una mayor aplicación industrial debido a su madurez técnica, un menor coste y un rendimiento estable y fiable. En estos procedimientos, la carga circula a través de varios reactores de lecho fijo dispuestos en serie, el primer reactor(es) que se usa en particular para la realización de hidrodeshidrogenación de la carga (denominada etapa de HDM), así como una parte de hidrodesulfuración, el último reactor(es) que se usa para llevar a cabo el refinado profundo de la carga (etapa de hidrot ratamiento, HDT), y en particular la hidrodesulfuración (denominada etapa de HDS). Los efluentes se retiran del último reactor de HDT. Los procedimientos de lecho fijo dan lugar a un alto rendimiento en el refinado (producción de cortes de 370 °C+ con menos del 0,5 % en peso de azufre y que contienen menos de 20 ppm de metales) a partir de una carga que contiene hasta el 5 % en peso de azufre y hasta 300 ppm de metales, en particular níquel y vanadio). Los diversos efluentes así obtenidos pueden servir de base para la producción de fuelóleos pesados de buena calidad, de gasóleo y gasolina, o como cargas de otras unidades como el craqueo catalítico.

45 Más allá de este contenido de metales, se sabe que los primeros lechos catalíticos se pueden desactivar rápidamente debido al depósito considerable de metales que se produce. Para compensar esta desactivación se aumenta la temperatura del reactor. Sin embargo, este aumento de la temperatura promueve la deposición de coque, acelerando los procesos de obstrucción intragranular (taponamiento de los poros del catalizador) y obstrucción extragranular (taponamiento del lecho catalítico). Más allá de estos contenidos de metales en la carga, en general se prefieren por tanto procedimientos de lecho en ebullición. De hecho, un problema planteado por el hidrot ratamiento catalítico de lecho fijo de estas cargas se debe a que durante las reacciones de hidrot ratamiento de fracciones de petróleo que contienen complejos organometálicos, la mayoría de estos complejos se destruyen en presencia de hidrógeno, sulfuro de hidrógeno, y un catalizador de hidrot ratamiento. El constituyente metálico de estos complejos precipita entonces en forma de un sulfuro sólido, que se adhiere al catalizador. Esto es particularmente cierto con los complejos de vanadio, níquel, hierro, sodio, titanio, silicio y cobre, que están presentes de forma natural en los crudos a un nivel que varía en función del origen del petróleo, y que, durante las operaciones de destilación, tienden a concentrarse en las fracciones de alto punto de ebullición y, en particular, en los residuos. Además de estas impurezas, el coque también se deposita, y juntos entonces tienden a desactivar y obstruir muy rápidamente el sistema catalítico. Estos fenómenos dan lugar a la interrupción de las unidades de hidrot ratamiento para la sustitución de los sólidos y a un consumo excesivo de catalizador, que un experto en la materia desea minimizar.

65 Otro problema que plantea el hidrot ratamiento catalítico de lecho fijo de estas cargas es la obstrucción. Se sabe que los lechos catalíticos, en particular, las partes superiores de los lechos catalíticos, y más en particular las partes superiores del primer lecho catalítico en contacto con la carga, es susceptible de obstruirse con bastante rapidez a

causa de los asfaltenos y de los sedimentos contenidos en la carga, que se manifiesta en primer lugar por un aumento de la pérdida de carga y antes o después requiere detener la unidad para la sustitución del catalizador.

- 5 Por lo tanto se hace necesario detener la unidad con el fin de reemplazar los primeros lechos catalíticos desactivados y/u obstruidos. Así, los procedimientos de hidrot ratamiento para este tipo de cargas deben estar diseñados de manera que permitan un ciclo de funcionamiento que sea lo más largo posible sin detener la unidad.

Estado de la técnica

- 10 Se ha intentado resolver estos inconvenientes de los equipos de lecho fijo de diversas maneras, en particular usando lechos de seguridad instalados aguas arriba de los reactores principales. La tarea principal de los lechos de seguridad es proteger los catalizadores de los reactores principales de HDM y HDT aguas abajo, realizando una parte de la desmetalización y filtrando las partículas contenidas en la carga que pueden dar lugar a la obstrucción. Los lechos de seguridad generalmente están integrados en la sección de HDM en un procedimiento para el hidrot ratamiento de cargas pesadas que generalmente incluyen una primera sección de HDM y a continuación una segunda sección de HDT. A pesar de que los lechos de seguridad generalmente se usan para realizar una primera hidrod esmetalización y la filtración, inevitablemente en estos reactores tendrán lugar otras reacciones de hidrot ratamiento (HDS, HDN, etc.), debido a la presencia de hidrógeno y un catalizador.

- 20 Por lo tanto, se ha considerado la instalación de uno o varios reactores de lecho móvil a la cabeza de la etapa de HDM (Pat. de EE.UU. n.º 3.910.834 o de GB 2124252). El funcionamiento de estos lechos móviles puede ser a favor de corriente (procedimiento HYCON de Shell, por ejemplo) o en contra-corriente (procedimiento OCR de Chevron Lummus Global y el procedimiento HYVAHL-M™ del solicitante, por ejemplo).

- 25 También se ha considerado la adición de un reactor de seguridad de lecho fijo delante de los reactores de HDM (Pat. de EE.UU. N.º 4.118.310 y Pat. de EE.UU. N.º 3.968.026). Muy a menudo este reactor de seguridad se puede cortocircuitar, en particular usando una válvula de aislamiento. Esto proporciona una protección temporal a los reactores principales contra la obstrucción.

- 30 Además, también se ha descrito, en particular por el solicitante (FR2681871 y Pat. de EE.UU. N.º 5.417.846), un sistema para combinar el alto rendimiento del lecho fijo con un alto factor de funcionamiento para el tratamiento de cargas con alto contenido de metales, que consiste en un procedimiento de hidrot ratamiento en al menos dos etapas para una fracción pesada de hidrocarburos que contiene asfaltenos, impurezas que contienen azufre e impurezas metálicas, en las que, durante la primera etapa denominada de HDM, se hace pasar la carga de hidrocarburos y de hidrógeno, en condiciones de HDM, sobre un catalizador de HDM, y a continuación, durante la siguiente segunda etapa, el efluente de la primera etapa se hace pasar, en condiciones de HDT, sobre un catalizador de HDT. La etapa de HDM comprende una o varias zonas de HDM de lecho fijo precedidas por al menos dos zonas de seguridad de HDM, también denominadas "reactores permutables", también de lecho fijo, dispuestos en serie para su uso de forma cíclica que consiste en la repetición sucesiva de las etapas b) y c) definidas a continuación:

- 40 a) una etapa en la que las zonas de seguridad se usan todas juntas durante un periodo como máximo igual al tiempo de desactivación y/o al tiempo de obstrucción de una de ellas,  
 b) una etapa durante la cual la zona de seguridad desactivada y/u obstruida se cortocircuita y el catalizador que contiene se regenera y/o se sustituye con catalizador nuevo y en la que se usa(n) la(s) otra(s) zona(s) de seguridad,  
 45 c) una etapa durante la cual las zonas de seguridad se usan todas juntas, zona de seguridad cuyo catalizador que se ha regenerado durante la etapa anterior se vuelve a conectar y dicha etapa que prosigue durante un periodo como máximo igual al tiempo de desactivación y/o de obstrucción de una de las zonas de seguridad.

- 50 Este procedimiento, conocido por el nombre HYVAHL-F™, puede proporcionar una desulfuración en general superior al 90 % y una desmetalización en general del orden de 95 %. El uso de reactores permutables permite el funcionamiento cíclico continuo.

- Ahora sorprendentemente se ha descubierto que es posible aumentar el tiempo de uso de los reactores permutables antes de que se haga necesaria la sustitución del catalizador contenido en un reactor permutable. La presente invención mejora así el rendimiento de los reactores permutables como se describe por el solicitante en la patente FR2681871 integrando en este procedimiento por lo menos dos lechos catalíticos en cada reactor permutable e integrando en ciertas etapas del procedimiento al menos una etapa de cortocircuito de los lechos catalíticos desactivados y/u obstruidos, también denominada etapa de *by-pass*.

- 60 En los lechos catalíticos, la obstrucción se produce a priori en las partes superiores de los lechos catalíticos, y en particular en las partes superiores del primer lecho catalítico puestas en contacto con la carga en la dirección de flujo. Esto mismo se aplica a la desactivación del catalizador (deposición de metales). Según la invención, cada vez que se desactiva y/u obstruye un lecho catalítico, este lecho catalítico se cortocircuita y el punto de introducción de la carga se desplaza con relación a este lecho aguas abajo al siguiente lecho catalítico aún no desactivado y/u obstruido del mismo reactor permutable. Por lo tanto, con las sucesivas etapas de *by-pass* de la parte(s) más obstruida y/o desactivada del reactor, el volumen de cada reactor permutable se usa plenamente hasta que se agote (es decir, hasta que su último lecho catalítico también se desactive y/u obstruya), mientras se mantiene el

funcionamiento cíclico de los reactores permutables. Por lo tanto, el lecho(s) aguas abajo del lecho(s) desactivado y/u obstruido del mismo reactor se usa durante un tiempo más prolongado. Esto tiene como efecto aumentar la duración de cada etapa del ciclo de los reactores permutables durante la cual la carga atraviesa sucesivamente todos los reactores, que proporciona un ciclo de funcionamiento más largo de los reactores permutables.

Este alargamiento del ciclo da lugar a un aumento en el factor de funcionamiento de la unidad, así como a un ahorro de tiempo, una reducción de los costes de operación y una reducción del consumo de catalizador nuevo. El objetivo de la presente solicitud por lo tanto es aumentar el tiempo de ciclo de los reactores permutables.

Descripción detallada

La presente invención proporciona una mejora del procedimiento de hidrotreamiento realizado usando zonas de seguridad (reactores permutables) como se describe en la patente FR2681871. El funcionamiento de las zonas de seguridad según la patente FR2681871 se describe en la Fig. 1, que comprende dos zonas de seguridad (o reactores permutables) R1a y R1b. Este procedimiento de hidrotreamiento comprende una serie de ciclos que comprenden cada uno cuatro etapas sucesivas:

- una primera etapa (denominada en lo sucesivo "etapa a") durante la cual la carga atraviesa sucesivamente el reactor R1a, y a continuación el reactor R1b,
- una segunda etapa (denominada en lo sucesivo "etapa b") durante la cual la carga solo atraviesa el reactor R1b, reactor R1a que se cortocircuita para la regeneración y/o sustitución del catalizador,
- una tercera etapa (denominada en lo sucesivo "etapa c") durante la cual la carga atraviesa sucesivamente el reactor R1b, y a continuación el reactor R1a,
- una cuarta etapa (denominada en lo sucesivo "etapa d") durante la cual la carga solo atraviesa el reactor R1a, el reactor R1b que se cortocircuita para la regeneración y/o sustitución del catalizador.

Durante la etapa a) del procedimiento, la carga se introduce a través de la línea 3 y la línea 21, que tiene una válvula V1 abierta, en la línea 21' y el reactor de seguridad R1a que contiene un lecho catalítico fijo A. Durante este periodo, las válvulas V3, V4 y V5 están cerradas. El efluente del reactor R1 se pasa a través de la tubería 23, la tubería 26 que tiene una válvula abierta V2, y la tubería 22' en el reactor de seguridad R1b que contiene un lecho fijo B de catalizador. El efluente del reactor R1b se pasa a través de las tuberías 24 y 24', que tienen una válvula abierta V6, y la tubería 13 a la sección de hidrotreamiento principal 14.

Durante la etapa b) del procedimiento, las válvulas V1, V2, V4 y V5 están cerradas y la carga se introduce a través de la línea 3 y la línea 22, que tienen una válvula abierta V3 hacia la línea 22' y el reactor R1b. Durante este periodo, el efluente del reactor R1b se pasa a través de las tuberías 24 y 24', que tienen una válvula abierta V6, y la tubería 13 a la sección de hidrotreamiento principal 14.

Durante la etapa c), las válvulas V1, V2 y V6 están cerradas y las válvulas V3, V4 y V5 están abiertas. La carga se introduce a través de la línea 3 y las líneas 22 y 22' hacia el reactor R1b. El efluente del reactor R1b se pasa a través de la tubería 24, la tubería 27 que tiene una válvula abierta V4, y la tubería 21' en el reactor de seguridad R1a. El efluente del reactor R1a se pasa a través de las tuberías 23 y 23', que tiene una válvula abierta V5, y la tubería 13 a la sección de hidrotreamiento principal 14. Durante la etapa d), las válvulas V2, V3, V4 y V6 están cerradas y las válvulas V1 y V5 están abiertas. La carga se introduce a través de la línea 3 y las líneas 21 y 21' hacia el reactor R1a. Durante este periodo, el efluente del reactor R1a se pasa a través de las tuberías 23 y 23', que tienen una válvula abierta V5, y la tubería 13 a la sección de hidrotreamiento principal 14.

El ciclo comienza de nuevo. Las operaciones sobre las válvulas de la unidad que permite el funcionamiento de los reactores permutables según el documento FR2681871 se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1: Operaciones sobre las válvulas alrededor de los reactores permutables de acuerdo con el documento FR2681871 (sin *by-pass* externo)

Etapa Ciclo		Intervención	V1	V2	V3	V4	V5	V6
a	R1A + R1B	-	A*	A	C**	C	C	A
b	R1B	R1A	C	C	A	C	C	A
c	R1B + R1A	-	C	C	A	A	A	C
d	R1A	R1B	A	C	C	C	A	C
a	R1A + R1B	-	A	A	C	C	C	A

\* A = abierto, \*\*C = cerrado

De acuerdo con la presente invención, a las etapas del procedimiento como se describe anteriormente se le añaden etapas adicionales de cortocircuito de lechos catalíticos desactivados y/u obstruidos (etapas a' y c') en las etapas del ciclo durante las cuales la carga atraviesa sucesivamente los dos reactores (etapas a) y c)).

Más en particular, la presente invención se refiere a un procedimiento para el hidrotreamiento de una fracción pesada de hidrocarburos que contiene asfaltenos, sedimentos, impurezas que contienen nitrógeno, impurezas que contienen azufre e impurezas metálicas en el que la carga de hidrocarburos y de hidrógeno se hace pasar, en

condiciones de hidrotreatmento, a través de un catalizador de hidrotreatmento, en al menos dos zonas de seguridad de hidrotreatmento de lecho fijo que contienen cada una al menos dos lechos catalíticos, las zonas de seguridad que están dispuestas en serie para su uso de forma cíclica, que consiste en la repetición sucesiva de las etapas b), c) y c') que se define a continuación:

- 5
- una etapa a) durante la cual la carga pasa a través de todos los lechos catalíticos de las zonas de seguridad durante un periodo como máximo igual al tiempo de desactivación y/o de obstrucción de una zona de seguridad,
  - una etapa a') durante la cual se introduce la carga, cortocircuitando el lecho catalítico desactivado y/u obstruido, sobre el siguiente lecho catalítico aún no desactivado y/u obstruido de la misma zona de seguridad durante un periodo como máximo igual al tiempo de desactivación y/o de obstrucción de una zona de seguridad, la etapa a') que se repite hasta que la carga se introduce en el último lecho catalítico aún no desactivado y/u obstruido de la misma zona de seguridad durante un periodo como máximo igual al tiempo de desactivación y/o de obstrucción de una zona de seguridad,
  - una etapa b) durante la cual la zona de seguridad desactivada y/u obstruida se cortocircuita y el catalizador que contiene se regenera y/o se sustituye con catalizador nuevo y durante la cual se usa(n) la o la(s) otra(s) zona(s) de seguridad,
  - una etapa c) durante la cual la carga pasa a través de todos los lechos catalíticos de las zonas de seguridad, la zona de seguridad cuyo catalizador se ha regenerado durante la etapa anterior que se vuelve a conectar de modo que se encuentre aguas abajo de todas las otras zonas de seguridad y dicha etapa prosiga durante un periodo como máximo igual al tiempo de desactivación y/o de obstrucción de una zona de seguridad,
  - una etapa c') durante la cual la carga se introduce en el siguiente lecho catalítico aún no desactivado y/u obstruido de la misma zona de seguridad durante un periodo como máximo igual al tiempo de desactivación y/o de obstrucción de una zona de seguridad, la etapa c') que se repite hasta que la carga se introduce en el último lecho catalítico aún no desactivado y/u obstruido de la misma zona de seguridad durante un periodo como máximo igual al tiempo de desactivación y/o de obstrucción de una zona de seguridad,
  - una etapa d) durante la cual la zona de seguridad desactivada y/u obstruida se cortocircuita y el catalizador que contiene se regenera y/o se sustituye con catalizador nuevo y durante la cual se usa(n) la o la(s) otra(s) zona(s) de seguridad.

30 Las zonas de seguridad, en particular, la primera zona de seguridad puesta en contacto con la carga, se cargan gradualmente de metales, coque, sedimentos y diversas otras impurezas. Cuando el catalizador o catalizadores que contienen están prácticamente saturados de metales y diversas impurezas, las zonas se deben desconectar para llevar a cabo la sustitución y/o regeneración del catalizador(es). Preferentemente, los catalizadores se sustituyen. Este momento se denomina tiempo de desactivación y/o de obstrucción. Aunque el tiempo de desactivación y/o de obstrucción varía en función de la carga, de las condiciones de operación y del catalizador(es) usado, generalmente se manifiesta por una disminución en el rendimiento catalítico (un aumento en la concentración de metales y/u otras impurezas en el efluente), un aumento de la temperatura requerida para el mantenimiento de un hidrotreatmento constante o, en el caso específico de la obstrucción, por un aumento significativo de la pérdida de carga. La pérdida de carga  $\Delta p$ , que expresa el grado de obstrucción, se mide continuamente durante todo el ciclo de cada una de las zonas y se puede definir por un aumento de la presión resultante del paso parcialmente bloqueado del flujo a través de la zona. La temperatura también se mide continuamente durante todo el ciclo en cada una de las dos zonas.

A fin de definir un tiempo de desactivación y/o de obstrucción, una persona experta en la materia primero define un valor máximo tolerable de la pérdida de carga  $\Delta p$  y/o de temperatura en función de la carga a tratar, de las condiciones de funcionamiento y de los catalizadores seleccionados, y a partir de la cual es necesario proceder al cortocircuito de un lecho catalítico o a la desconexión de la zona de seguridad. El tiempo de desactivación y/o de obstrucción se define así como el momento en que se alcanza el valor límite de pérdida de carga y/o de temperatura. Como regla general el valor límite de pérdida de carga y/o de temperatura se confirma durante la primera puesta en marcha de los reactores. En el caso de un procedimiento para el hidrotreatmento de fracciones pesadas, el valor límite de pérdida de carga generalmente es de entre 0,3 y 1 MPa (3 y 10 bar), preferentemente entre 0,5 y 0,8 MPa (5 y 8 bar). El valor límite de la temperatura generalmente está comprendido entre 400 °C y 430 °C, temperatura correspondiente, en este caso y en lo sucesivo, a la temperatura media medida del lecho catalítico. Otro valor límite para las temperaturas que indica que se alcanza la desactivación (menor nivel de reacciones exotérmicas) es que la diferencia de temperatura ( $\Delta T$ ) en un lecho catalítico se vuelva inferior a 5 °C, independientemente del valor medio de temperatura.

55 La Fig. 2 muestra el procedimiento de hidrotreatmento de acuerdo con la presente invención usando un sistema de dos reactores permutables cada uno con dos lechos catalíticos y en el que los lechos catalíticos se pueden cortocircuitar. En el caso mostrado en la Fig. 2 el procedimiento comprende una serie de ciclos en el que cada uno tiene seis etapas sucesivas, las etapas a), b), c) y d) que son idénticas al procedimiento descrito en el documento FR2681871:

- una etapa a) durante la cual la carga atraviesa sucesivamente todos los lechos catalíticos del reactor R1a, y a continuación todos los lechos catalíticos del reactor R1b,
- una etapa a') (etapa de *by-pass*) durante la cual la carga cortocircuita el lecho catalítico desactivado y/u obstruido A1 del primer reactor R1a y se introduce en el siguiente lecho catalítico A2 aguas abajo, y a continuación, pasa a

- través de todos los lechos catalíticos del reactor R1b,
- una etapa b), después de la desactivación y/u obstrucción del lecho A2, durante la cual la carga pasa a través de todos los lechos catalíticos del reactor R1b solamente, el reactor R1a que se cortocircuita para la regeneración y/o sustitución del catalizador,
- 5      – una etapa c) durante la cual la carga atraviesa sucesivamente todos los lechos catalíticos del reactor R1b, y a continuación todos los lechos catalíticos del reactor R1a,
- una etapa c') (etapa de *by-pass*) durante la cual la carga cortocircuita el lecho catalítico B1 desactivado y/u obstruido del reactor R1b y se introduce en el siguiente lecho catalítico B2 aguas abajo, y a continuación, pasa a través de todos los lechos catalíticos del reactor R1a,
- 10     – una etapa d), después de la desactivación y/u obstrucción del lecho B2, durante la cual la carga pasa a través de todos los lechos catalíticos del reactor R1a solamente, el reactor R1b que se cortocircuita para la regeneración y/o sustitución del catalizador.

15     Por lo tanto, en la etapa a) la carga se introduce a través de la línea 3 y las líneas 21 y 21', que tienen una válvula abierta V1 hacia el reactor de seguridad R1a y pasa a través de los lechos fijos A1 y A2. Durante este periodo, las válvulas V1', V3, V3', V4 y V5 están cerradas. El efluente del reactor R1a se pasa a través de la tubería 23, la tubería 26 que tiene una válvula abierta V2, y la tubería 22' en el reactor guardia R1b y pasa a través de los lechos catalíticos B1 y B2. El efluente se retira del reactor R1b a través de las tuberías 24 y 24', que tienen una válvula abierta V6, y la tubería 13.

20     Poco a poco, los lechos catalíticos, y en particular el primer lecho catalítico que se pone en contacto con la carga (A1 del reactor R1a), se obstruyen y/o se desactivan. Se mide el momento en que se considera que se desactiva y/o se obstruye el primer lecho catalítico puesto en contacto con la carga a partir de la pérdida de carga  $\Delta p$  y/o temperatura de una zona de seguridad. Se define de antemano un valor tolerable máximo para la pérdida de carga y/o temperatura a la que es necesario cortocircuitar el lecho catalítico desactivado y/u obstruido, o proceder a la sustitución del catalizador en el reactor. Cada vez que se alcanza este valor límite, el lecho catalítico que está obstruido y/o desactivado se cortocircuita por la introducción de la carga mediante un dispositivo de elusión (*by-pass*) fuera del reactor sobre el siguiente lecho catalítico que aún no haya sido desactivado y/u obstruido aguas abajo de dicho reactor.

25     Así, según la Fig. 2, una vez que se alcanza el valor máximo de pérdida de carga y/o de temperatura, la válvula V1 se cierra y la carga se introduce a través de la línea 31, que tiene una válvula abierta V1' al siguiente lecho catalítico A2 en el reactor R1a (etapa a'). Por lo tanto, el lecho catalítico A1 desactivado y/u obstruido se cortocircuita. El lecho catalítico A2 se encuentra mucho menos obstruido y/o desactivado que el primer lecho A1, lo que permite un aumento considerable del primer periodo, usando el lecho inferior A2 durante un periodo más prolongado.

30     Poco a poco, este siguiente lecho catalítico A2 también queda obstruido y/o desactivado. Cuando se alcanza el valor máximo de pérdida de carga y/o de temperatura, entonces se lleva a cabo la etapa b), durante la cual la carga pasa a través de todos los lechos catalíticos del reactor R1b solamente, el reactor R1a que se cortocircuita para la regeneración y/o sustitución del catalizador. Así, durante la etapa b), las válvulas V1, V1', V2, V3', V4 y V5 están cerradas y la carga se introduce a través de la línea 3 y las líneas 22 y 22', que tienen una válvula abierta V3, hacia el reactor R1b. Durante este periodo, el efluente del reactor R1b se evacúa a través de las tuberías 24 y 24', que tienen una válvula abierta V6, y a través de la tubería 13.

35     Después de la reconexión del reactor R1a, cuyo catalizador se ha regenerado o sustituido aguas abajo del reactor R1b, entonces se lleva a cabo la etapa c) del procedimiento, durante la cual la carga atraviesa sucesivamente el reactor R1b, y a continuación el reactor R1a. Por lo tanto, durante la etapa c), las válvulas V1, V1', V2, V3' y V6 están cerradas y las válvulas V3, V4 y V5 están abiertas. La carga se introduce a través de la línea 1 y las líneas 22 y 22' en el reactor R1b. El efluente del reactor R1b se pasa a través de la tubería 24, la tubería 27 que tiene una válvula abierta V4, y la tubería 21' en el reactor de seguridad R1a. El efluente del reactor R1a se evacúa a través de las tuberías 23 y 23', que tienen abierta la válvula V5, y a través de la tubería 13.

40     Poco a poco, los lechos catalíticos, y en particular, el primer lecho B1 del reactor R1b, queda obstruido y/o desactivado. Entonces, al igual que en la etapa a'), se lleva a cabo el cortocircuito del lecho catalítico B1 desactivado y/u obstruido, denominada etapa c'). Así, según la Fig. 2, una vez que se alcanza el valor máximo de pérdida de carga y/o de temperatura, la válvula V3 se cierra y la carga se introduce en el reactor a través de la línea 32, que tiene una válvula abierta V3', sobre el siguiente lecho B2 en el reactor R1b. Por consiguiente, el lecho catalítico B1 desactivado y/u obstruido se cortocircuita. El lecho catalítico B2 se encuentra mucho menos obstruido y/o desactivado que el primer lecho catalítico B1, lo que permite un aumento considerable de la duración del tercer periodo, usando el lecho inferior B2 durante un periodo más prolongado.

45     Poco a poco, este siguiente lecho catalítico B2 también queda obstruido y/o desactivado. Cuando se alcanza el valor máximo de pérdida de carga y/o de temperatura, entonces se lleva a cabo la etapa d), durante la cual la carga pasa a través de todos los lechos catalíticos del reactor R1a solamente, el reactor R1b que se cortocircuita para la regeneración y/o sustitución del catalizador. Durante esta etapa, las válvulas V1', V2, V3, V3', V4 y V6 están cerradas y las válvulas V1 y V5 están abiertas. La carga se introduce a través de la línea 3 y las líneas 21 y 21' en el reactor R1a. Durante este periodo, el efluente del reactor R1a se evacúa a través de las tuberías 23 y 23', que tienen abierta la válvula V5, y a través de la tubería 13.

50     Después de la regeneración y/o sustitución del catalizador en el reactor R1b, este reactor se vuelve a conectar aguas abajo del reactor R1a y el ciclo comienza de nuevo.

55     En la Tabla 2 se presentan las operaciones de las válvulas de la unidad que permiten el funcionamiento de los dos reactores permutables con dos lechos catalíticos que se pueden cortocircuitar de acuerdo con la presente invención.

Tabla 2: Operaciones sobre válvulas para el sistema de reactores permutables con *by-pass* externo (según la invención)

Etapa Ciclo		Intervención	V1	V1'	V2	V3	V3'	V4	V5	V6
a	R1A + R1B	-	A*	C**	A	C	C	C	C	A
a'	R1A + R1B	-	C	A	A	C	C	C	C	A
b	R1B	R1A	C	C	C	A	C	C	C	A
c	R1B + R1A	-	C	C	C	A	C	A	A	C
c'	R1B + R1A	-	C	C	C	C	A	A	A	C
d	R1A	R1B	A	C	C	C	C	C	A	C
a	R1A + R1B	-	A	C	A	C	C	C	C	A

\* A = abierto, \*\*C = cerrado

5 El sistema de reactores permutables con *by-pass* externo se puede extender a los reactores que tienen más de dos lechos catalíticos, por ejemplo 3, 4 o 5 lechos catalíticos. En este caso, el *by-pass* externo alimenta, por las líneas y válvulas adicionales, respectivamente, el siguiente lecho catalítico situado aguas abajo del lecho catalítico desactivado y/o obstruido una vez que se alcanza el valor máximo de pérdida de carga y/o de temperatura. Por lo tanto, se repite la etapa a') o c') como se define anteriormente. Este cortocircuito de lechos catalíticos puede continuar hasta que se desactive y/o se obstruya el último lecho catalítico del reactor en la dirección del flujo. A continuación, es necesario reemplazar el catalizador contenido en el reactor. La Fig. 3 muestra el procedimiento de hidrot ratamiento de acuerdo con la presente invención usando un sistema de dos reactores permutables que contienen cada uno tres lechos catalíticos A1, A2, A3 y B1, B2 y B3 respectivamente. En la Fig. 3, las etapas a), a'), b), c) c') y d) (y los símbolos de referencia) son idénticas a la Fig. 2, excepto por que se repiten las etapas a') y c'). Esta repetición solamente se describirá para esta figura. Por lo tanto, durante la etapa a'), una vez que el lecho catalítico A1, y después de que el lecho catalítico A2 se desactive y/o se obstruya, la válvula V1' se cierra y la carga se introduce a través de la línea 33, que tiene una válvula abierta V1", sobre el siguiente lecho catalítico A3 en el reactor R1a. Cuando este tercer lecho A3 también queda obstruido y/o desactivado, entonces se lleva a cabo la etapa b) (sustitución/regeneración del reactor R1a). Del mismo modo, durante la etapa c'), una vez que el lecho catalítico B1, y después de que el lecho catalítico B2 se desactive y/o se obstruya, la válvula V3' se cierra y la carga se introduce a través de la línea 34, que tiene una válvula abierta V3", sobre el siguiente lecho catalítico B3 en el reactor R1b. Cuando este tercer lecho B3 también queda obstruido y/o desactivado, entonces se lleva a cabo la etapa d) (sustitución/regeneración del reactor R1b).

25 En una realización preferida, los lechos catalíticos contenidos en la zona de seguridad pueden tener volúmenes diferentes o idénticos, pero con la condición de que el volumen del último lecho sea superior el volumen de cada uno de los otros lechos. Preferentemente, los lechos catalíticos en una misma zona de seguridad tienen volúmenes que aumentan en la dirección del flujo. De hecho, puesto que la obstrucción y/o desactivación tienen lugar principalmente en el primer lecho catalítico, es ventajoso reducir al mínimo el volumen de este primer lecho.

30 El volumen de cada lecho se puede definir como sigue: Cada zona de seguridad tiene n lechos, cada lecho i que tiene un volumen  $V_i$ , el volumen catalítico total del reactor  $V_{tot}$  que es la suma de los volúmenes  $V_i$  de los n lechos:

$$V_{tot} = V_1 + \dots + V_i + V_{i+1} \dots + V_{n-1} + V_n$$

35 Cada volumen  $V_i$  de un lecho i incluido en los n-1 primeros lechos de la zona de seguridad se define entre el 5 % del volumen total de  $V_{tot}$  y el porcentaje resultante del volumen total  $V_{tot}$  dividido por el número de lechos n:

$$5 \% V_{tot} \geq V_i \geq (V_{tot}/n)$$

40 Para dos lechos consecutivos i e i + 1, el volumen del primer lecho  $V_i$  es inferior o igual al volumen del siguiente lecho  $V_{i+1}$ , a excepción de los dos últimos lechos consecutivos  $V_{n-1}$  y  $V_n$  en los que el volumen del penúltimo lecho  $V_{n-1}$  es estrictamente menor que el volumen del último lecho  $V_n$ .

45 En el caso de dos lechos catalíticos en una zona de seguridad, el volumen V1 del primer lecho se encuentra por tanto entre el 5 y el 49 %, y el volumen del segundo lecho se encuentra entre el 51 y el 95 %. En el caso de tres lechos catalíticos en una zona de seguridad, el volumen V1 del primer lecho se encuentra por tanto entre el 5 y el 33 %, el volumen V2 del segundo lecho se encuentra entre el 5 y el 33 % y el volumen V3 del tercer lecho se encuentra entre el 34 y el 90 %.

50 El volumen máximo del lecho(s) catalítico(s) cortocircuitado(s) en una zona de seguridad durante las etapas a') y c'), también denominada "fracción cortocircuitable", es la suma de los volúmenes  $V_1 \dots + V_i + V_{i+1} \dots + V_{n-1}$  de los n-1 lechos (o el volumen total menos el volumen del último lecho n). Este volumen máximo del lecho(s) catalítico(s) cortocircuitado(s) se define como menor que el porcentaje expresado por la fórmula  $((n-1) V_{tot})/n$ , siendo n el número del lecho en una zona de seguridad,  $V_{tot}$  que es el volumen catalítico total de la zona de seguridad.

A partir de un cierto valor de la fracción cortocircuitada, generalmente superior o igual a  $((n-1) V_{tot})/n$ , la cantidad de

material obstructivo y de metales acumulados en el último lecho del primer reactor y la que se acumula en el segundo reactor llegan a ser muy similares. Por lo tanto, se puede observar una pérdida de carga y/o un aumento de la temperatura, alcanzando el valor máximo en los dos reactores casi al mismo tiempo que pueden dar lugar a un mal funcionamiento de los reactores en continuo. Por lo tanto es importante tener un volumen mínimo que no se pueda cortocircuitar en el primer reactor para proteger el segundo reactor y tener tiempo para regenerar el primer reactor antes de que haya un aumento de la pérdida de carga y/o de la temperatura en el segundo reactor. A fin de maximizar la duración de una etapa durante la cual la carga atraviesa sucesivamente todos los reactores por tanto es beneficioso cortocircuitar una cantidad sustancial del reactor, pero sin sobrepasar un valor límite.

5  
10  
15  
20

En una realización preferida, se usa una sección de acondicionamiento de catalizador, permitiendo que estas zonas de seguridad se permuten durante su funcionamiento, es decir, sin detener el funcionamiento de la unidad: primero, un sistema que funciona a presión moderada (1.000 a 5.000 kPa, pero preferentemente de 1.500 a 2.500 kPa) garantiza las siguientes operaciones sobre el reactor de seguridad desconectado: lavado, extracción y enfriamiento, antes de la descarga del catalizador usado; luego calentamiento y sulfuración después de cargar el catalizador fresco; a continuación, otro sistema para la presurización/despresurización con válvulas de compuerta de diseño apropiado permite la permutación eficiente de estas zonas de seguridad sin detener la unidad, es decir, sin afectar a su factor de operación, ya que todas las operaciones de lavado, extracción, descarga del catalizador usado, carga del catalizador fresco, calentamiento y sulfuración se llevan a cabo sobre el reactor o la zona de seguridad desconectada. Como alternativa, se puede usar un catalizador de pre-actividad en la sección de acondicionamiento a fin de simplificar el procedimiento de permutación durante su funcionamiento.

25

Cada zona de seguridad contiene al menos dos lechos catalíticos (por ejemplo 2, 3, 4, o 5 lechos catalíticos). Cada lecho catalítico contiene al menos una capa de catalizador que contiene uno o más catalizadores, opcionalmente suplementado con al menos una capa inerte. Los catalizadores usados en el lecho(s) catalítico(s) pueden ser idénticos o diferentes.

30  
35

El procedimiento de hidrotratamiento usando reactores permutables con *by-pass* externo por tanto puede aumentar en gran medida la duración de un ciclo. Durante la etapa de cortocircuito, la carga tiene un menor tiempo de permanencia en los reactores permutables a causa del *by-pass*. Por tanto, con el fin de mantener un grado constante de hidrotratamiento en la salida del último reactor, la temperatura en las zonas de seguridad aumenta gradualmente. Esto último también aumenta globalmente durante el ciclo para contrarrestar la desactivación del catalizador. Sin embargo, este aumento de la temperatura promueve la deposición de coque, acelerando los procesos de obstrucción. Por lo tanto, para limitar un aumento excesivo de la temperatura, la fracción cortocircuitada debe estar aún más restringida. La fracción de reactor que se cortocircuita se basa por tanto en la optimización entre la ganancia en el tiempo de ciclo y un aumento limitado de la temperatura.

40  
45

De acuerdo con una variante preferida, en la entrada de cada zona de seguridad, la carga pasa a través de una placa de distribución de filtrado del compuesto por una sola etapa o dos etapas sucesivas, dicha placa que está situada aguas arriba de los lechos catalíticos, preferentemente aguas arriba de cada lecho catalítico. Esta placa de distribución de filtrado se describe en la patente US2009177023, permite atrapar las partículas de obstrucción contenidas en la carga por medio de una placa de distribución especial que comprende un medio de filtrado. Por lo tanto, la placa de filtrado hace posible aumentar la ganancia de tiempo de ciclo en el procedimiento de hidrotratamiento usando zonas de seguridad permutables. Esta placa de filtrado permite simultáneamente la distribución de la fase de gas (hidrógeno y la parte gaseosa de la carga) y la fase líquida (la parte líquida de la carga) alimentando el reactor mientras proporciona una función de filtración con respecto a las impurezas contenidas en la carga. Por otra parte, la placa de filtrado asegura una distribución más uniforme de la mezcla por toda la superficie del lecho catalítico y limita los problemas de mala distribución durante la fase de obstrucción de la propia placa.

50  
55  
60

Más precisamente, la placa de filtrado es un dispositivo para la filtración y distribución, dicho dispositivo que comprende una placa situada aguas arriba del lecho catalítico, dicha placa que consiste en una base que es aproximadamente horizontal e integral con las paredes del reactor y a la que están fijas chimeneas aproximadamente verticales, abiertas en su parte superior para la admisión del gas, y en su parte inferior para la eliminación de la mezcla de gas-líquido destinada a alimentar el lecho catalítico situado aguas abajo, dichas chimeneas que están perforadas sobre una cierta fracción de su altura por una ranura lateral continua o por orificios laterales para la admisión de líquido, dicha placa que soporta un lecho de filtración que rodea las chimeneas, y dicho lecho de filtración que consta de al menos una capa de partículas de tamaño inferior o igual al tamaño de las partículas del lecho catalítico. El lecho de filtración está compuesto de partículas que generalmente son inertes pero también puede comprender al menos una capa de catalizador idéntico o que pertenece a la misma familia que el catalizador del lecho catalítico. Esta última variante permite reducir el volumen de los lechos catalíticos en el reactor.

65

La placa de distribución de filtrado también puede comprender dos etapas y está compuesta de dos placas sucesivas: la primera placa que soporta un lecho de seguridad compuesto de partículas internas y de al menos una capa de catalizador idéntico o que pertenece a la misma familia que el catalizador del lecho catalítico. Esta placa se describe en la patente US2009177023. El lecho está dispuesto en una rejilla, la fase líquida fluye a través del lecho de seguridad y el gas a través de las chimeneas que atraviesan el lecho de seguridad y la primera placa. Al final de



la obstrucción, el líquido y el gas fluyen simultáneamente a través de las chimeneas al tiempo que permiten que la segunda placa siga proporcionando su función de distribución. La segunda placa proporciona la función de distribución del gas y del líquido: puede estar compuesta de chimeneas con perforaciones laterales para el paso del líquido o estar compuesta de "bubble-cap" o de "vapor-lift".

5 De acuerdo con otra variante, el procedimiento de hidrotratamiento según la presente invención puede comprender más de dos reactores permutables (por ejemplo 3, 4 o 5) que funcionan según el mismo principio de permutación y de *by-pass*, cada reactor permutable que tiene al menos dos lechos catalíticos.

10 La Fig. 4 muestra el caso de tres zonas de seguridad que tienen cada una dos lechos catalíticos. El procedimiento comprenderá, en su realización preferida, una serie de ciclos que tienen cada uno nueve etapas sucesivas:

- una etapa a) durante la cual la carga atraviesa sucesivamente todos los lechos catalíticos del reactor R1a, y a continuación todos los lechos catalíticos del reactor R1b y, finalmente, todos los lechos catalíticos del reactor R1c,
- 15 – una etapa a') (etapa de *by-pass*) durante la cual la carga cortocircuita el lecho catalítico desactivado y/u obstruido A1 del primer reactor R1a y se introduce en el siguiente lecho catalítico A2 aguas abajo del reactor R1a, y a continuación, pasa a través de todos los lechos catalíticos del reactor R1b y, finalmente, todos los lechos catalíticos del reactor R1c,
- 20 – una etapa b) durante la cual la carga pasa a través de todos los lechos catalíticos del reactor R1b, y a continuación todos los lechos catalíticos del reactor R1c, el reactor R1a que se cortocircuita para la regeneración y/o sustitución del catalizador,
- una etapa c) durante la cual la carga atraviesa sucesivamente todos los lechos catalíticos del reactor R1b y a continuación, todos los lechos catalíticos del reactor R1c y, finalmente, todos los lechos catalíticos del reactor R1a,
- 25 – una etapa c') (etapa de *by-pass*) durante la cual la carga cortocircuita el lecho catalítico B1 desactivado y/u obstruido del segundo reactor R1b y se introduce en el siguiente lecho catalítico B2 aguas abajo del reactor R1b, y a continuación, pasa a través de todos los lechos catalíticos del reactor R1c, y, finalmente, todos los lechos catalíticos del reactor R1a,
- 30 – una etapa d) durante la cual la carga pasa a través de todos los lechos catalíticos del reactor R1c, y a continuación todos los lechos catalíticos del reactor R1a, el reactor R1b que se cortocircuita para la regeneración y/o sustitución del catalizador,
- una etapa e) durante la cual la carga atraviesa sucesivamente todos los lechos catalíticos del reactor R1c, y a continuación todos los lechos catalíticos del reactor R1a y finalmente todos los lechos catalíticos del reactor R1b,
- 35 – una etapa e') (etapa de *by-pass*) durante la cual la carga cortocircuita el lecho catalítico desactivado y/u obstruido C1 del tercer reactor R1c y se introduce en el siguiente lecho catalítico C2 aguas abajo del reactor R1c, y a continuación, pasa a través de todos los lechos catalíticos del reactor R1a, y finalmente todos los lechos catalíticos del reactor R1b,
- 40 – una etapa f) durante la cual la carga pasa a través de todos los lechos catalíticos del reactor R1a, y a continuación todos los lechos catalíticos del reactor R1b, el reactor R1c que se cortocircuita para la regeneración y/o sustitución del catalizador.

En el caso que se muestra esquemáticamente en la Fig. 4 el procedimiento funciona de una manera equivalente a la descrita en relación con la Fig. 2 (se han omitido los símbolos de referencia para las líneas por razones de legibilidad).

45 Durante la etapa a), las válvulas V1, V2, V7 y V8 están abiertas y las válvulas V1', V3, V3', V5, V6, V9, V10 y V10' están cerradas.

Durante la etapa a'), las válvulas V1', V2, V7, V8 están abiertas y las válvulas V1, V3, V3', V5, V6, V9, V10 y V10' están cerradas.

50 Durante la etapa b), las válvulas V3, V7 y V8 están abiertas y las válvulas V1, V1', V2, V3', V5, V6, V9, V10 y V10' están cerradas.

Durante la etapa c), las válvulas V3, V7, V9 y V5 están abiertas y las válvulas V1, V1', V2, V3', V6, V8, V10 y V10' están cerradas.

55 Durante la etapa c'), las válvulas V3', V7, V9 y V5 están abiertas y las válvulas V1, V1', V2, V3, V6, V8, V10 y V10' están cerradas.

Durante la etapa d), las válvulas V10, V9 y V5 están abiertas y las válvulas V1, V1', V2, V3, V3', V6, V7, V8 y V10' están cerradas.

60 Durante la etapa e), las válvulas V10, V9, V2 y V6 están abiertas y las válvulas V1, V1', V3, V3', V5, V7, V8 y V10' están cerradas.

Durante la etapa e'), las válvulas V10', V9, V2 y V6 están abiertas y las válvulas V1, V1', V3, V3', V5, V7, V8 y V10' están cerradas.

65 Durante la etapa f), las válvulas V1, V2 y V6 están abiertas y las válvulas V1', V3, V3', V5, V7, V8, V9, V10 y V10' están cerradas.

Las diferentes variantes del procedimiento descrito anteriormente para un sistema de dos reactores permutables con dos lechos catalíticos también se aplican a un sistema que tiene más de dos reactores permutables. Estas diferentes variantes son en particular: el sistema de acondicionamiento, la posibilidad de tener más de dos lechos catalíticos

por reactor, la posibilidad de tener lechos con diferentes volúmenes como se ha definido anteriormente, el volumen del lecho(s) catalítico(s) cortocircuitado(s) en una zona de seguridad es menor que  $((n-1) V_{tot})/n$ , manteniendo el grado de hidrotatamiento elevando la temperatura, la integración de una placa de filtración a la entrada de cada reactor aguas arriba del primer lecho catalítico, preferentemente aguas arriba de cada lecho catalítico.

El procedimiento de acuerdo con la invención ventajosamente se puede llevar a cabo a una temperatura comprendida entre 320 °C y 430 °C, preferentemente de 350 °C a 410 °C, a una presión parcial de hidrógeno, ventajosamente, comprendida entre 3 MPa y 30 MPa, preferentemente entre 10 y 20 MPa, a una velocidad espacial (HSV) ventajosamente comprendida entre 0,05 y 5 volúmenes de carga por volumen de catalizador y por hora, y con una relación de gas hidrógeno a carga líquida de hidrocarburos, ventajosamente, comprendida entre 200 y 5.000 metros cúbicos normales por metro cúbico, preferentemente de 500 a 1500 metros cúbicos normales por metro cúbico. El valor de HSV de cada reactor permutable en funcionamiento preferentemente es de aproximadamente 0,5 a 4 h<sup>-1</sup> y más a menudo de aproximadamente 1 a 2 h<sup>-1</sup>. El valor global de HSV de los reactores permutables y el de cada reactor se seleccionan de manera que consigan la máxima HDM mientras se controla la temperatura de reacción (que limita el efecto exotérmico).

Los catalizadores de hidrotatamiento usados preferentemente son catalizadores conocidos y generalmente son catalizadores granulares que comprenden, sobre un soporte, al menos un metal o compuesto metálico que tiene una función de hidro-deshidrogenación. Estos catalizadores ventajosamente son catalizadores que comprenden al menos un metal del grupo VIII, seleccionado generalmente del grupo que comprende níquel y/o cobalto, y/o al menos un metal del grupo VIB, preferentemente molibdeno y/o wolframio. El soporte usado generalmente se selecciona del grupo que comprende alúmina, sílice, sílice-alúminas, magnesia, arcillas y mezclas de al menos dos de estos minerales. Antes de la inyección de la carga, los catalizadores usados en el procedimiento de acuerdo con la presente invención preferentemente se someten a un tratamiento de sulfuración para transformar, al menos en parte, las especies metálicas en sulfuro antes de que se pongan en contacto con la carga a tratar. Este tratamiento de activación por sulfuración es muy conocido para un experto en la materia y se puede llevar a cabo por cualquier método ya descrito en la literatura, ya sea *in situ*, es decir, en el reactor, o *ex situ*.

Las cargas tratadas en el procedimiento según la invención se seleccionan ventajosamente a partir de residuos atmosféricos, residuos de vacío de destilación directa, crudos, crudos sin fracción de cabeza, aceites desasfaltados, residuos de procedimientos de conversión, tales como por ejemplo los procedentes de la coquización, de la hidroconversión en lecho fijo, en lecho en ebullición, o incluso en lecho móvil, aceites pesados de cualquier origen y, en particular, los obtenidos a partir de arenas bituminosas o esquistos bituminosos, usados solos o mezclados. Estas cargas se pueden usar ventajosamente tal como están o diluidas con una fracción de hidrocarburo o una mezcla de fracciones de hidrocarburos que se pueden seleccionar entre los productos obtenidos a partir de un procedimiento de craqueo catalítico en lecho fluido (FCC, de acuerdo con las iniciales del nombre anglosajón "Fluid Catalytic Cracking"), un aceite de corte ligero (LCO, de acuerdo con las iniciales del nombre anglosajón "Light Cycle Oil"), un aceite de corte pesado (HCO, de acuerdo con las iniciales del nombre anglosajón "Heavy Cycle Oil"), un aceite decantado (DO, de acuerdo con las iniciales del nombre anglosajón "Decanted Oil"), un residuo de FCC, o que se pueden obtener de la destilación, las fracciones de gasóleos, en particular, las obtenidas por destilación al vacío (VGO, de acuerdo con las iniciales del nombre anglosajón "Vacuum Gas Oil"). Las cargas pesadas también pueden comprender ventajosamente cortes procedentes del procedimiento de licuefacción del carbón, extractos aromáticos, o cualquier otro corte de hidrocarburos o incluso de cargas no derivadas del petróleo tales como derivados gaseosos y/o líquidos (que contienen poco o nada de sólido) de la conversión térmica (con o sin catalizador y con o sin hidrógeno) de carbón, de biomasa o de residuos industriales, tales como por ejemplo polímeros reciclados.

Dichas cargas pesadas generalmente tienen más del 1 % en peso de moléculas que tienen un punto de ebullición superior a 500 °C, un contenido de metales Ni + V por encima de 1 ppm en peso, preferentemente por encima de 20 ppm en peso, y un contenido de asfaltos, precipitados en heptano, por encima del 0,05 % en peso, preferentemente, por encima del 1 % en peso.

El procedimiento de hidrotatamiento de acuerdo con la invención permite efectuar el 50 % o más de HDM de la carga en la salida de los reactores permutables (y más precisamente del 50 al 95 % de HDM) debido a la HSV seleccionada y la eficiencia del catalizador de HDM.

El procedimiento de hidrotatamiento de acuerdo con la invención usando el sistema de zonas de seguridad permutables que incluye al menos una etapa de *by-pass* precede ventajosamente a un procedimiento para el hidrotatamiento de cargas pesadas de hidrocarburos en lecho fijo o en lecho en ebullición.

Preferentemente, precede al procedimiento Hyvahl-F™ del solicitante que comprende al menos una etapa de hidrodeshidrogenación y al menos una etapa de hidrodeshidrosulfuración. El procedimiento según la invención preferentemente se integra aguas arriba de la sección de HDM, los reactores permutables que se usan como lechos de seguridad. En el caso mostrado en la Fig. 1, la carga 1 entra en el reactor(es) de seguridad permutable a través de la tubería 1 y sale de este reactor(es) a través de la tubería 13. La carga que sale del reactor(es) de seguridad entra, a través de la tubería 13, a la sección de hidrotatamiento 14 y más precisamente a la sección de HDM 15 que comprende uno o varios reactores. El efluente de la sección de HDM 15 se evacúa a través de la tubería 16, y a

continuación se envía a la sección de HDT 17 que comprende uno o varios reactores. El efluente final se retira por la tubería 18.

La presente invención también se refiere a una instalación (Fig. 2) para la realización del procedimiento según la invención que comprende al menos dos reactores de lecho fijo (R1a, R1b) dispuestos en serie y cada uno que contiene al menos dos lechos catalíticos (A1, A2, B1, B2), el primer lecho de cada reactor que tiene al menos una tubería de entrada para un gas (no mostrada) y una tubería de entrada para una carga de hidrocarburos (21, 22), dichas tuberías de entrada para la carga cada una que contiene una válvula (V1, V3) y que están conectadas por una tubería común (3), cada reactor que tiene al menos una tubería de salida (23,24) cada una que contiene una válvula (V5, V6) para la evacuación del efluente, la tubería de salida de cada reactor (23, 24) que está conectada por una tubería adicional (26, 27) que tiene una válvula (V2, V4) a la tubería de entrada (22, 21) de la carga del reactor aguas abajo, caracterizada por que la instalación comprende además, para cada reactor, una tubería de entrada de la carga para cada lecho catalítico (31, 32), dichas tuberías cada una que tiene una válvula (V1', V3') y que están conectadas a dicha tubería de entrada para la carga de hidrocarburos del primer lecho (21, 22), y cada válvula de la instalación que se puede abrir o cerrar por separado.

Según una variante preferida, la instalación comprende una placa de distribución de filtrado compuesta por una sola etapa o por dos etapas sucesivas en la entrada de cada reactor, situada aguas arriba de los lechos catalíticos, preferentemente aguas arriba de cada lecho catalítico.

#### 20 Ejemplo 1 (no de acuerdo con la invención)

La carga consiste en una mezcla (70/30 % en peso) de residuo atmosférico (RA) originario de Oriente Medio (Arabian Medium) y de un residuo de vacío (RV) originario de Oriente Medio (Arabian Light). Esta mezcla se caracteriza por una alta viscosidad (0,91 mPa·s) a temperatura ambiente, una densidad de 994 kg/m<sup>3</sup>, altos contenidos de carbono Conradson (14 % en peso) y asfaltenos (6 % en peso) y un alto nivel de níquel (22 ppm en peso), vanadio (99 ppm en peso) y azufre (4,3 % en peso).

El procedimiento de hidrotreamiento se lleva a cabo de acuerdo con el procedimiento descrito en el documento FR2681871 y comprende el uso de dos reactores permutables. Los dos reactores se cargan con un catalizador de hidrodsmetalización CoMoNi/alúmina. Un ciclo se define como la integración de las etapas de a) a d). El tiempo de desactivación y/o de obstrucción se alcanza cuando la pérdida de carga alcanza 0,7 MPa (7 bar) y/o la temperatura media de un lecho alcanza 405 °C, y/o cuando la diferencia de temperatura en un lecho catalítico se vuelve inferior a 5 °C.

El procedimiento se lleva a cabo a una presión de 19 MPa, una temperatura a la entrada del reactor al inicio del ciclo de 360 °C, y al final del ciclo de 400 °C, y una HSV = 2 h<sup>-1</sup> por reactor, lo que permite que se mantenga un grado de desmetalización de cerca del 60 %.

La Tabla 3 y la Fig. 5 muestran el tiempo de funcionamiento (en días) para el procedimiento según el documento FR2681871 (sin *by-pass*). Así, según la Fig. 5, la curva del reactor R1a de acuerdo con el estado de la técnica (caso base R1a) muestra, al inicio del ciclo, un aumento de pérdida de carga en el primer reactor R1a hasta su valor máximo tolerable ( $\Delta p = 0,7$  MPa o 7 bar), después de lo cual se requiere la sustitución del catalizador. En el caso del estado de la técnica (FR268187), el tiempo de funcionamiento del reactor R1a, por lo tanto, es de 210 días. En el momento de la sustitución del catalizador del reactor R1a, la pérdida de carga en el reactor R1b alcanza aproximadamente 300 kPa. Durante la fase siguiente en la cual la carga pasa a través del reactor R1b y a continuación a través del reactor R1a que contiene catalizador fresco, la pérdida de carga del reactor R1b aumenta hasta el valor máximo tolerable, al que se llega después de 320 días de funcionamiento. En estos reactores permutables se puede contemplar un segundo ciclo, reemplazando el catalizador del reactor R1b.

Por consiguiente, el tiempo de desactivación y/o de obstrucción (o tiempo de funcionamiento) de la primera zona es de 210 días. En general, se observa un tiempo de ciclo de 320 días para el primer ciclo y de 627 días para dos ciclos.

#### 50 Ejemplo 2 (de acuerdo con la invención)

El procedimiento de hidrotreamiento se repite con la misma carga y en las mismas condiciones de operación y con el mismo catalizador según el ejemplo 1, excepto por que el procedimiento comprende el uso de dos reactores permutables, cada reactor que contiene dos lechos catalíticos, el primer lecho catalítico que representa un volumen del 20 %, y el segundo que representa un volumen del 80 % (*by-pass* del 20 %), y se lleva a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención. Un ciclo se define como la integración de las etapas de a) a d). El tiempo de desactivación y/o de obstrucción se alcanza cuando la pérdida de carga alcanza 0,7 MPa (7 bar) y/o la temperatura media de un lecho alcanza 405 °C, y/o cuando la diferencia de temperatura en un lecho catalítico se vuelve inferior a 5 °C. El grado de HDM se mantiene al 60 %.

La Tabla 3 y la Fig. 5 muestran la ganancia en el tiempo de funcionamiento (en días) para el procedimiento de acuerdo con la invención con una fracción cortocircuitada del 20 % en cada reactor.

Tabla 3: Ganancia de tiempo de funcionamiento (días) sin *by-pass* externo (de acuerdo con la patente FR2681871) y con un *by-pass* del 20 % en cada reactor.

Caso	Base ( <i>by-pass</i> del 0 %) (no conforme a la invención)	By-Pass del 20 % (conforme a la invención)
Duración R1-A Ciclo 1	210 d	252 d
Duración R1-B Ciclo 1	320 d	380 d
Ganancia Total al final de 1 ciclo	-	60 d
Duración R1-A Ciclo 2	487 d	577 d
Duración R1-B Ciclo 2	627 d	741 d
Ganancia Total al final de 2 ciclos	-	114 d

5 Por tanto, se puede observar que el procedimiento de hidrotreamiento que integra una fracción cortocircuitada del 20 % permite aumentar la duración de un primer ciclo de 60 días (es decir, un 18,75 %) y de 114 días para dos ciclos (es decir, un 18,2 %) mientras se mantiene un grado de HDM del 75 %, equivalente al grado de HDM de acuerdo con el procedimiento sin *by-pass* externo.

10 La Fig. 5 muestra la variación de pérdida de carga con el tiempo medida en los reactores R1a y R1b sin *by-pass* externo (de acuerdo con la patente FR2681871, curvas para los casos base R1a y R1b) y en los reactores R1a y R1b con un *by-pass* externo del 20 % (de acuerdo con la invención, curvas de PRS ByP R1a y R1b).

15 Así, según la Fig. 5, la curva del reactor R1a (curva PRS ByP R1a) muestra, al inicio del ciclo, un aumento de pérdida de carga en el primer reactor R1a hasta su valor máximo tolerable ( $\Delta p = 0,07$  MPa o 7 bar). Cuando se alcanza este valor, el *by-pass* cortocircuita el primer lecho y la carga se introduce en el segundo lecho A2 del reactor R1a. La pérdida de carga en el reactor cae entonces repentinamente (gancho en la curva PRS ByP R1a), sin volver a la pérdida de carga inicial, para volver a aumentar gradualmente hasta el punto en que se obstruye el siguiente lecho (segundo) y se alcanza de nuevo el valor límite de pérdida de carga. La ganancia de tiempo obtenida al final de la etapa a') es entonces de  $\Delta t_{C1-R1a}$  (32 días). La pérdida de carga del reactor R1a cae entonces abruptamente debido a que el sistema pasa a la etapa b), durante la cual se sustituye el catalizador del reactor R1a. Solo entonces la carga pasa a través del reactor R1b, y entonces R1b y R1a después de la sustitución. La curva R1b (curva PRS ByP R1b) muestra la pérdida de carga del segundo reactor R1b en función del tiempo. Se observa el mismo fenómeno de ganancia de tiempo por el *by-pass* externo al final de la etapa c'):  $\Delta t_{C2-R1b}$  (60 días).

20 La Fig. 2 también muestra un segundo ciclo de reactores permutables. La ganancia de tiempo después de 2 ciclos sucesivos es entonces  $\Delta t_{C2-R1b}$  (114 días). Se puede ver que cuantos más ciclos haya, mayor es la ganancia de tiempo.

25

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el hidrotratamiento de una fracción pesada de hidrocarburos que contiene asfaltenos, sedimentos, impurezas que contienen azufre, que contienen nitrógeno y que contienen compuestos metálicos en el que se hace pasar la carga de hidrocarburos y de hidrógeno, en condiciones de hidrotratamiento a una temperatura comprendida entre 320 °C y 430 °C, bajo una presión parcial de hidrógeno comprendida entre 3 MPa y 30 MPa, a una velocidad espacial comprendida entre 0,05 y 5 volúmenes de carga por volumen de catalizador y por hora y con una relación de hidrógeno gaseoso a carga líquida de hidrocarburo comprendida entre 200 a 5.000 metros cúbicos normales por metro cúbico, sobre un catalizador de hidrotratamiento, en al menos dos zonas de seguridad de hidrotratamiento en lechos fijos que contienen cada una al menos dos lechos catalíticos, las zonas de seguridad que están dispuestas en serie para sus usos de forma cíclica, que consiste en la repetición sucesiva de las etapas b), c) y c') que se definen a continuación:
- una etapa a) durante la cual la carga pasa a través de todos los lechos catalíticos de las zonas de seguridad durante un periodo como máximo igual al tiempo de desactivación y/o de obstrucción de una zona de seguridad,
  - una etapa a') durante la cual se introduce la carga, cortocircuitando el lecho catalítico desactivado y/u obstruido, sobre el siguiente lecho catalítico aún no desactivado y/u obstruido de la misma zona de seguridad durante un periodo como máximo igual al tiempo de desactivación y/o de obstrucción de una zona de seguridad,
  - la etapa a') que se repite hasta que la carga se introduce en el último lecho catalítico aún no desactivado y/u obstruido de la misma zona de seguridad durante un periodo como máximo igual al tiempo de desactivación y/o de obstrucción,
  - una etapa b) durante la cual la zona de seguridad desactivada y/u obstruida se cortocircuita y el catalizador que contiene se regenera y/o se sustituye con catalizador nuevo y durante la cual se usa(n) la o las otra(s) zona(s) de seguridad,
  - una etapa c) durante la cual la carga pasa a través de todos los lechos catalíticos de las zonas de seguridad, la zona de seguridad cuyo catalizador se ha regenerado durante la etapa anterior que se vuelve a conectar de modo que se encuentre aguas abajo de todas las otras zonas de seguridad y dicha etapa que prosigue durante un periodo como máximo igual al tiempo de desactivación y/o de obstrucción de una zona de seguridad,
  - una etapa c') durante la cual la carga se introduce sobre el siguiente lecho catalítico aún no desactivado y/u obstruido de la misma zona de seguridad durante un periodo como máximo igual al tiempo de desactivación y/o de obstrucción de una zona de seguridad, la etapa c') que se repite hasta que la carga se introduce en el último lecho catalítico aún no desactivado y/u obstruido de la misma zona de seguridad durante un periodo como máximo igual al tiempo de desactivación y/o de obstrucción de una zona de seguridad.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 en el que cada zona de seguridad tiene n lechos, cada lecho i que tiene un volumen  $V_i$ , el volumen de catalizador total de la zona de seguridad  $V_{tot}$  que es la suma de los volúmenes  $V_i$  de los n lechos; cada volumen  $V_i$  de un lecho i comprendido en los n-1 primeros lechos de la zona de seguridad tiene un volumen  $V_i$  definido entre el 5 % del volumen total  $V_{tot}$  y el porcentaje resultante del volumen total  $V_{tot}$  dividido por el número de lechos n; y en el que para dos lechos consecutivos i e i + 1, el volumen del primer lecho  $V_i$  es inferior o igual al volumen del siguiente lecho  $V_{i+1}$ , a excepción de los dos últimos lechos consecutivos  $V_{n-1}$  y  $V_n$  en los que el volumen del penúltimo lecho  $V_{n-1}$  es estrictamente menor que el volumen del último lecho  $V_n$ .
3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores en el que durante las etapas a') y c') el volumen máximo del o de los lecho(s) catalítico(s) cortocircuitado(s) en una zona de seguridad se define como menor que el volumen dado por la fórmula  $((n-1) V_{tot}/n$ , siendo n el número total de lechos catalíticos, siendo  $V_{tot}$  el volumen catalítico total de la zona de seguridad que se define por la suma de los volúmenes de los n lechos catalíticos de la zona de seguridad.
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores en el que el grado de hidrotratamiento se mantiene por un aumento de la temperatura.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores en el que, en la entrada de cada zona de seguridad, la carga pasa a través de una placa de distribución de filtrado compuesta de una sola etapa o de dos etapas sucesivas, dicha placa está situada aguas arriba de los lechos catalíticos.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores en el que la carga pasa a través de una placa de distribución de filtrado aguas arriba de cada lecho catalítico de una zona de seguridad.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que precede a un procedimiento de hidrotratamiento de lecho fijo o lecho en ebullición.
8. Instalación para la realización del procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende al menos dos reactores (R1a, R1b) de lechos fijos dispuestos en serie y cada uno que contiene al menos dos lechos catalíticos (A1, A2; B1, B2), el primer lecho de cada reactor que tiene al menos una tubería de entrada para un gas y una tubería de entrada para una carga de hidrocarburos (21, 22), dichas tuberías de entrada de carga que cada una contiene una válvula (V1, V3) y que están conectadas por una tubería común (3), cada reactor que tiene al menos

5 una tubería de salida (23, 24) cada una que contiene una válvula (V5, V6) para la evacuación del efluente, la tubería de salida de cada reactor (23, 24) que está conectada por una tubería adicional (26, 27) que incluye una válvula (V2, V4) a la tubería de entrada (22, 21) de la carga del reactor aguas abajo, caracterizado por que la instalación comprende además, para cada reactor, una tubería de entrada de carga para cada lecho catalítico (31, 32), dichas tuberías cada una que incluye una válvula (V1', V3') y que están conectadas a dicha tubería de entrada de la carga de hidrocarburos del primer lecho (21, 22), cada válvula de la instalación que se puede abrir o cerrar por separado.

10 9. Instalación de acuerdo con la reivindicación anterior, caracterizada por que comprende una placa de distribución de filtrado compuesta por una sola etapa o por dos etapas sucesivas en la entrada de cada reactor, dicha placa está situada aguas arriba de los lechos catalíticos.

15 10. Instalación de acuerdo con una de las dos reivindicaciones anteriores, caracterizadas por que comprende una placa de distribución de filtrado compuesta por una sola etapa o por dos etapas sucesivas aguas arriba de cada lecho catalítico.

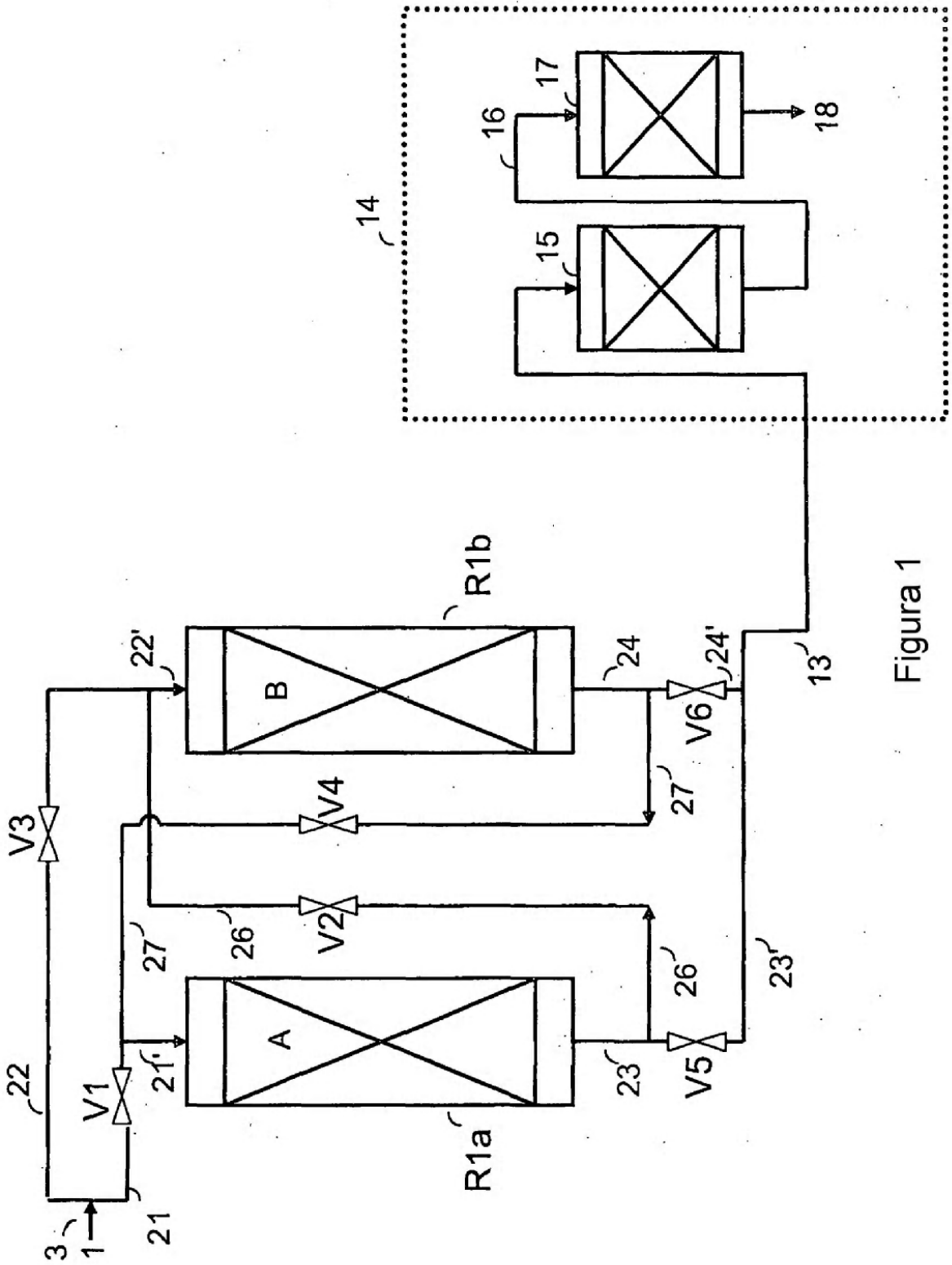


Figura 1

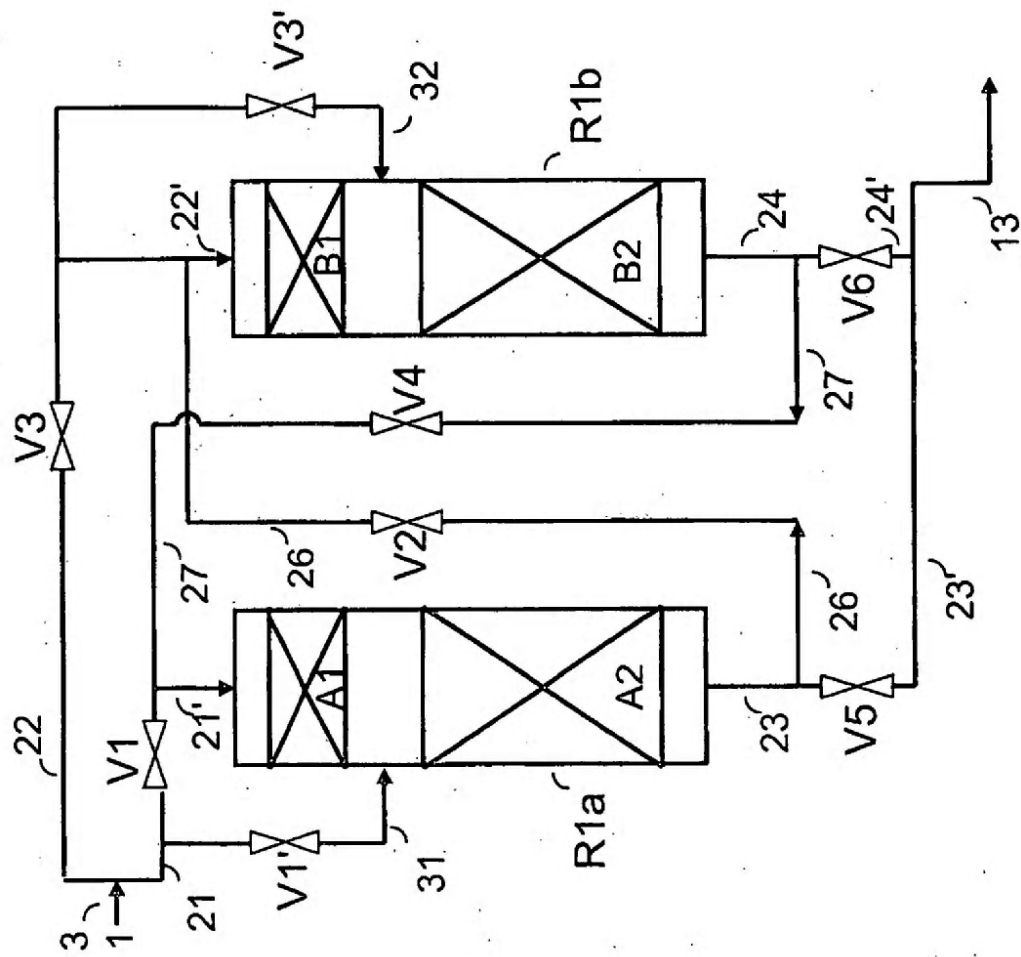


Figura 2



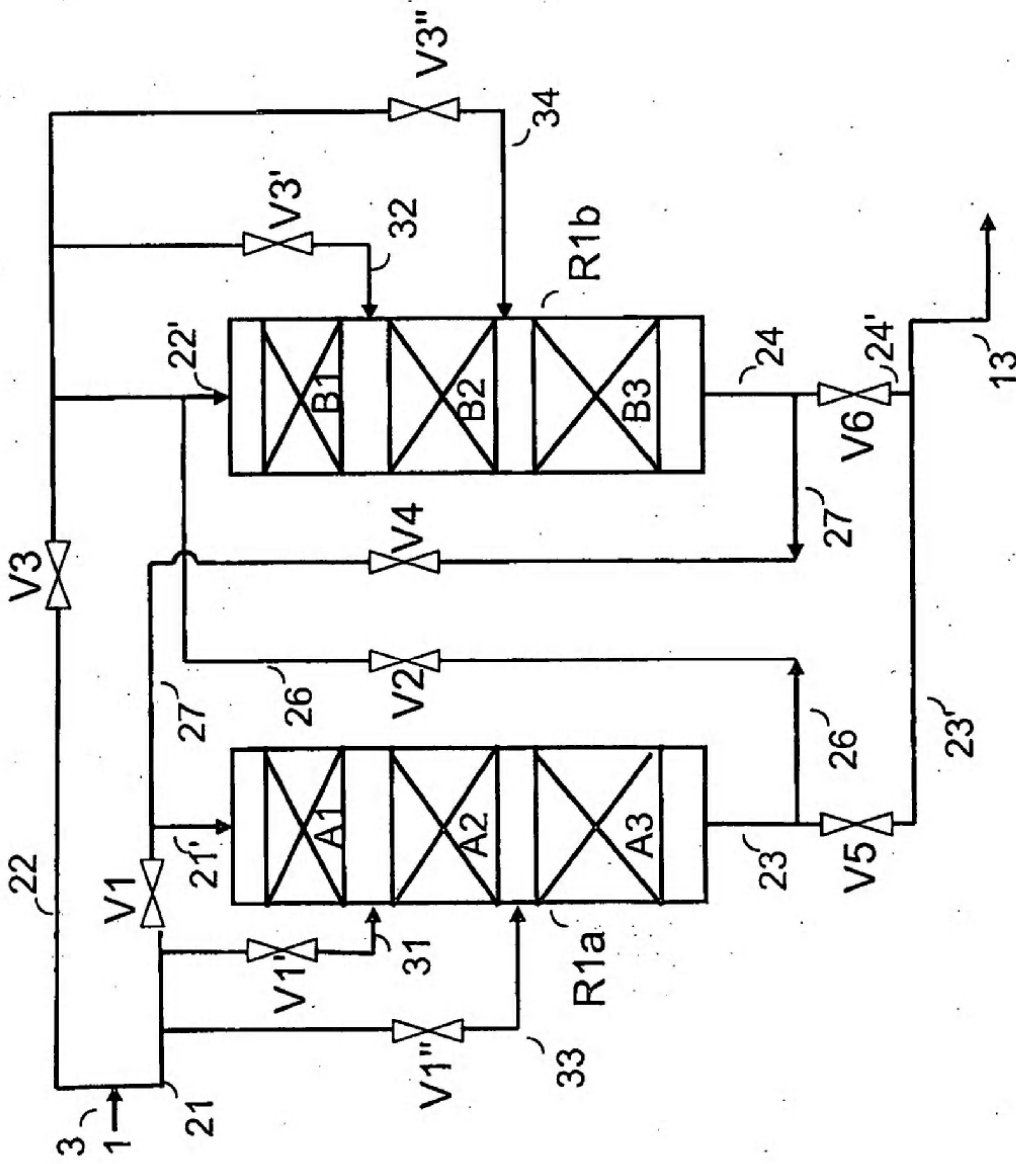


Figura 3

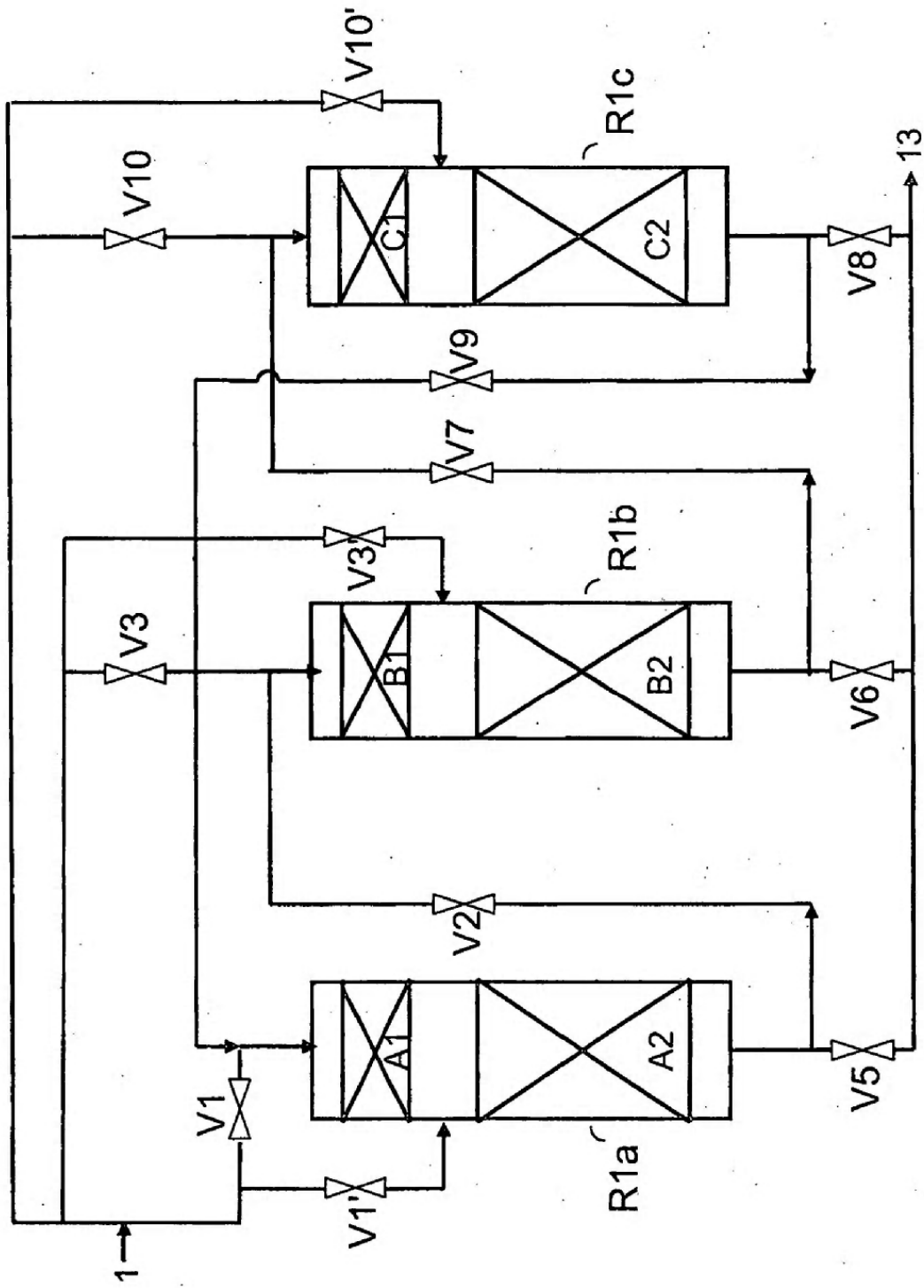


Figura 4

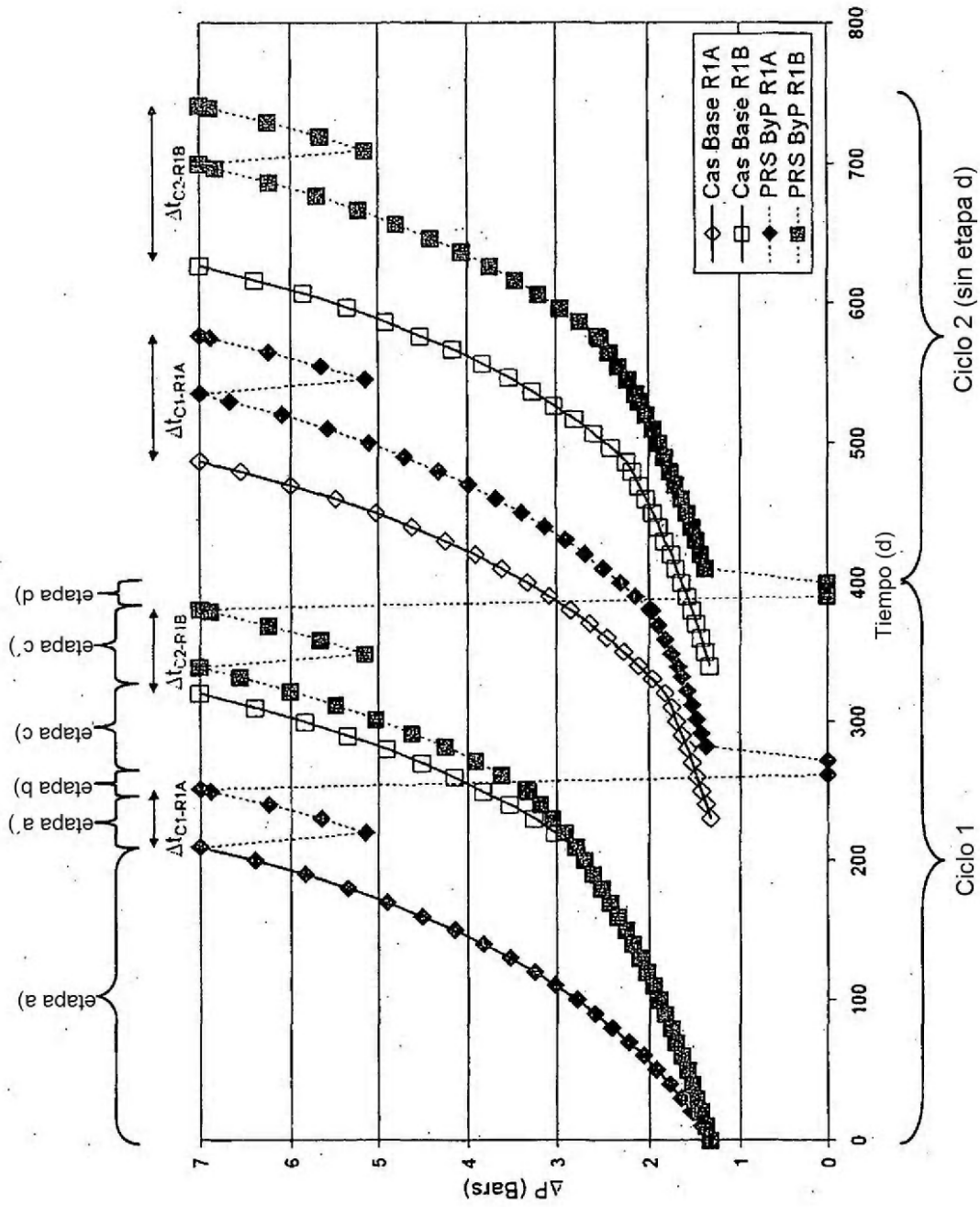


Figura 5