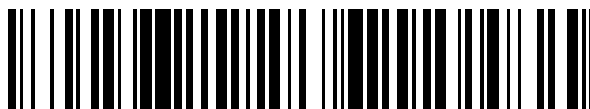


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 721 756**

51 Int. Cl.:

C10G 65/02 (2006.01)

C10G 45/32 (2006.01)

B01J 8/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.12.2016 E 16306612 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.02.2019 EP 3184610**

54 Título: **Procedimiento de hidrogenación selectiva de cargas olefinicas con un solo reactor principal y un reactor de protección de tamaño reducido**

30 Prioridad:

22.12.2015 FR 1563022

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

05.08.2019

73 Titular/es:

**IFP ÉNERGIES NOUVELLES (100.0%)
1 & 4, Avenue de Bois-Préau
92852 Rueil-Malmaison, FR**

72 Inventor/es:

**CHARRA, CYPRIEN;
MEKKI-BERRADA, ADRIEN;
BAZER-BACHI, FREDERIC;
FISCHER, BEATRICE y
HILLY, FLORIAN**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 721 756 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 de hidrogenación selectiva de cargas olefinicas con un solo reactor principal y un reactor de protección de tamaño reducido

El objeto de la presente invención es un procedimiento de hidrogenación selectiva de una carga de hidrocarburos que contiene moléculas poliinsaturadas que comprenden al menos 3 átomos de carbono y se seleccionan del grupo que consiste en una sección de craqueo con vapor C3, una sección de craqueo con vapor C4, una sección de craqueo con vapor C5 y un combustible pirolítico y su mezcla, utilizando un solo reactor de hidrogenación principal de lecho fijo que contiene al menos dos lechos catalíticos y un reactor de hidrogenación de protección de lecho fijo de tamaño reducido, estando dispuestos dichos reactores de hidrogenación en serie para ser utilizados de manera cíclica de acuerdo con una secuencia de etapas que permita cortocircuitar el o los lechos catalíticos al menos parcialmente desactivados del reactor principal por medio del reactor de protección asegurando de este modo el funcionamiento del procedimiento de forma continua.

Los compuestos orgánicos monoinsaturados, tales como, por ejemplo, el etileno y el propileno, son la fuente de la fabricación de polímeros, de materias plásticas y otros productos químicos de valor agregado. Estos compuestos se obtienen a partir de gas natural, nafta o gasóleo que han sido tratados mediante procedimientos de craqueo con vapor o de craqueo catalítico. Estos procedimientos funcionan a alta temperatura y producen una amplia variedad de moléculas monoinsaturadas deseadas, tales como el etileno, el propileno, los butenos lineales, el isobuteno, los pentenos, así como moléculas insaturadas que contienen hasta aproximadamente 15 átomos de carbono.

De manera paralela, también se forman compuestos poliinsaturados tales como el acetileno, el propadieno y el metilacetileno (o propino), el 1-2 butadieno y el 1-3 butadieno, el vinilacetileno y el etilacetileno, y otros compuestos poliinsaturados cuyo punto de ebullición corresponde a la fracción de combustible C5+ (los combustibles que contienen compuestos hidrocarbonados que tienen 5 o más átomos de carbono), en particular compuestos estirénicos o indénicos. Estos compuestos poliinsaturados son muy reactivos y conducen a reacciones parásitas en las unidades de polimerización. Por eso es necesario eliminarlos antes de valorar estas secciones. En el caso de una carga de combustible pirolítico, estos compuestos deben eliminarse antes del tratamiento de hidrodesulfuración que se lleva a cabo convencionalmente a partir de entonces.

La hidrogenación selectiva es el principal tratamiento desarrollado para eliminar específicamente los compuestos poliinsaturados no deseados de estas cargas de hidrocarburos.

La hidrogenación selectiva de los hidrocarburos insaturados permite hidrogenar selectivamente los compuestos poliinsaturados presentes en la carga de tratamiento, de tal manera que los compuestos diolefinicos o acetilénicos se hidrogenen parcialmente en mono-olefinas y que los compuestos estirénicos e indénicos presentes en las secciones de combustible, se hidrogenen parcialmente en compuestos aromáticos correspondientes evitando su saturación total para evitar la formación de los alcanos o naftenos correspondientes.

Las unidades convencionales de hidrogenación selectiva de hidrocarburos insaturados generalmente comprenden una sección de hidrogenación principal que comprende un reactor catalítico de lecho fijo en el que las cargas de hidrocarburos líquidos se ponen en contacto con hidrógeno gaseoso (reactor bifásico o monofásico cuando todo el hidrógeno se puede disolver en la carga).

Paralelamente a estas reacciones de hidrogenaciones selectivas, las reacciones secundarias pueden conducir a la formación de oligómeros que pueden llevar a la deposición de gomas en la superficie del catalizador, lo que resulta en su desactivación gradual. Además, las impurezas contenidas en la carga pueden causar una desactivación del catalizador. Como resultado, el catalizador debe ser regenerado para recuperar su efectividad. Por lo tanto, las unidades de hidrogenación selectiva convencionales generalmente comprenden un segundo reactor de lecho fijo hacia el que se redirige la reacción de hidrogenación cuando el primer reactor debe reactivarse o regenerarse.

El documento FR 2 984 915 describe un procedimiento de hidrogenación selectiva de una carga olefínica insaturada que comprende 3 o 4 átomos de carbono, utilizando al menos dos reactores reactivos principales conmutables en un lecho fijo que contiene cada uno al menos un lecho catalítico y en el que dicha carga olefínica pasa sucesivamente por todos los reactores, y en el que, cuando uno de los reactores está desactivado, el punto de introducción de la carga se desplaza en sentido descendente. Por lo tanto, este documento propone optimizar las instalaciones de hidrogenación selectiva de hidrocarburos insaturados mediante el uso de los reactores disponibles en serie en la sección de hidrogenación principal, sin tener que interrumpir por ello el procedimiento para la regeneración de los catalizadores.

Sin embargo, el procedimiento descrito en el documento FR 2 984 915 requiere de, al menos, dos reactores principales de tamaño idéntico en los que solo uno de los reactores realiza la hidrogenación mientras que el segundo (también llamado «spare» en la terminología anglosajona) se regenera. Este segundo reactor, aunque presente en la instalación, por lo tanto, no se utiliza para la hidrogenación de la carga hasta que el catalizador del primer reactor no esté desactivado.

La presente invención propone optimizar los procedimientos de hidrogenación selectiva de hidrocarburos insaturados proponiendo el uso de solo un reactor principal y un reactor de protección de tamaño más pequeño, estando dispuestos dichos reactores en serie para su uso de forma cíclica de acuerdo con una secuencia de etapas que permiten cortocircuitar el o los lechos catalíticos al menos parcialmente desactivados del reactor principal por medio del reactor de protección garantizando así el funcionamiento continuo del procedimiento.

Por lo tanto, el objeto de la presente solicitud es un procedimiento de hidrogenación selectiva de acuerdo con la reivindicación 1.

El procedimiento de hidrogenación selectiva de acuerdo con la invención, por lo tanto, no requiere un segundo reactor principal,

lo que representa un ahorro en costes de inversión y en costes de operación. De hecho, aunque el procedimiento de la invención requiere un reactor de protección, este es de tamaño reducido en comparación con un segundo reactor principal.

En comparación con un procedimiento de hidrogenación selectiva que opera en un solo reactor principal (sin un reactor de protección de tamaño reducido), el procedimiento de acuerdo con la invención permite aumentar la capacidad de tratamiento de la carga, así como un aumento del ciclo de tiempo, para un mismo volumen catalítico. Además, no se requiere ninguna parada de uno de los reactores durante la regeneración del catalizador. Por lo tanto, este procedimiento es particularmente útil cuando se desea aumentar la capacidad de las unidades existentes («revamping» en la terminología anglosajona) de manera económica. El procedimiento de acuerdo con la invención permite aumentar la duración de los tiempos de ciclo retrasando la formación de oligómeros (o gomas), aplazando así la desactivación del catalizador.

Además, el procedimiento de hidrogenación selectiva de acuerdo con la invención permite aportar flexibilidad durante la operación, tanto en términos de secciones que son más difíciles de procesar que de cambios en la capacidad.

De acuerdo con una variante, el volumen total del catalizador contenido en el o los lechos catalíticos del reactor de protección es como máximo del 60 % del volumen total del catalizador contenido en los lechos catalíticos del reactor principal.

La carga de hidrocarburos se selecciona del grupo que consiste en una sección de craqueo con vapor C3, una sección de craqueo con vapor C4, una sección de craqueo con vapor C5 y un combustible pirolítico y su mezcla.

El tiempo de funcionamiento para cada una de las etapas a), b), c) y d), definido con respecto a un tiempo de funcionamiento máximo $t_{\text{máx}}$ para cada etapa, que es el tiempo para alcanzar un valor máximo tolerable de una temperatura o de una selectividad para una carga dada es respectivamente:

- para la etapa a): entre 10 y 70 % de $t_{\text{Amáx}}$
- para la etapa b): entre 40 y 100 % de $t_{\text{Bmáx}}$
- para la etapa c): entre 90 y 100 % de $t_{\text{Cmáx}}$
- para la etapa d): entre 70 y 100 % de $t_{\text{Dmáx}}$.

El valor máximo tolerable de una carga C3 es la selectividad correspondiente al logro de una igualdad de composición de propileno entre la entrada y la salida del reactor al final del ciclo, el valor máximo tolerable de una carga C4 es una temperatura máxima de 160 °C, el valor máximo tolerable de una carga C5 es una temperatura máxima de 160 °C, el valor máximo tolerable de una carga de combustible pirolítico es una temperatura máxima de 200 °C.

De acuerdo con una variante, cada reactor funciona a una temperatura que oscila entre 0 °C y 200 °C, a una presión comprendida entre 1 y 6,5 MPa y a una velocidad volumétrica horaria global, definida como la relación del caudal volumétrico de la nueva carga a 15 °C sobre el volumen total de catalizador presente en el conjunto de reactores utilizados, comprendida entre 1 h⁻¹ y 100 h⁻¹.

De acuerdo con una variante, una parte del efluente proveniente del reactor principal o del reactor de protección se recicla como una mezcla con la carga de hidrogenación.

De acuerdo con una variante, las condiciones operativas de hidrogenación durante las etapas a), b), c) y d) son idénticas.

De acuerdo con otra variante, durante la etapa d) la temperatura del reactor de protección aumenta y/o el flujo de la fase que comprende hidrógeno aumenta, y/o el caudal de reciclado en el reactor de protección aumenta y/o el caudal de carga introducido en el reactor de protección disminuye con respecto a la temperatura, el flujo o el (los) caudal(es) utilizado(s) al comienzo de la etapa a), respectivamente.

De acuerdo con una variante, el aumento de la temperatura del reactor de protección en la parte superior del reactor al comienzo de la etapa d) con respecto al comienzo de la etapa a) está comprendido entre 0,5 y 40 °C.

5 De acuerdo con una variante, el aumento del caudal de reciclado en el reactor de protección al comienzo de la etapa d) con respecto al caudal de reciclado al comienzo de la etapa a) está comprendido entre 0,5 y 100 %.

De acuerdo con una variante, se introduce una extinción entre dos lechos catalíticos en el reactor principal o el reactor de protección, pudiendo ser dicha extinción una extinción líquida y/o una extinción gaseosa.

10 De acuerdo con una variante, se implementan uno o más intercambiador(es) de calor entre el reactor de protección y el reactor principal.

De acuerdo con una variante, los catalizadores de hidrogenación utilizados son idénticos o diferentes en el o los lechos catalíticos del reactor principal y / o del reactor de protección.

15 Descripción detallada

El objeto de la presente invención es un procedimiento de hidrogenación selectiva de una carga de hidrocarburos de acuerdo con la reivindicación 1.

20 Los procedimientos convencionales de hidrogenación selectiva comprenden, como se muestra en la figura 1, dos reactores de hidrogenación: un primer reactor principal R1 que contiene los lechos catalíticos A1 y A2, y en paralelo un segundo reactor principal de tamaño idéntico R2 que contiene los lechos catalíticos C1 y C2.

25 En este procedimiento, una carga de hidrocarburos se mezcla con una fase gaseosa que comprende hidrógeno y esta mezcla 1 se introduce en la parte superior del reactor de hidrogenación R1 operado en condiciones de hidrogenación. De este modo, la válvula V1 se abre y la válvula V2, por su parte, se cierra. La carga pasa sucesivamente por los lechos catalíticos A1 y A2 y se recupera en la parte inferior del reactor R1 el efluente selectivamente hidrogenado 2.

30 Una parte de la fase líquida que contiene la carga olefínica hidrogenada se puede reciclar, después de enfriarse opcionalmente, a través de la válvula V9 en la entrada del reactor R1, para mezclarse, con la carga de hidrogenación, en la fase gaseosa que comprende el hidrógeno.

35 Cuando el reactor R1 comienza a desactivarse, la carga se dirige hacia el segundo reactor R2. Para ello, la válvula V2 está abierta y la válvula V1 está cerrada. La carga de alimentación se trata de este modo en el reactor R2 y pasa sucesivamente por los lechos catalíticos C1 y C2 para recuperar en la parte inferior del reactor R2 el efluente selectivamente hidrogenado 2 mientras se limpia R1 y su regenera su catalizador. Asimismo, una parte de la fase líquida que contiene la carga olefínica hidrogenada se puede reciclar, después de enfriarse opcionalmente, a través de la válvula V9 en la entrada del reactor R2, para mezclarse, con la carga de hidrogenación y la fase gaseosa que comprende el hidrógeno.

40 En el contexto del procedimiento de hidrogenación selectiva de acuerdo con la invención, como se ilustra en la figura 2, se pasa la carga y una fase gaseosa que comprende hidrógeno, en condiciones de hidrogenación, sobre un catalizador de hidrogenación, en un solo reactor principal de lecho fijo que contiene al menos dos lechos catalíticos y un reactor de protección de lecho fijo de tamaño más pequeño que contiene al menos un lecho catalítico, estando dispuestos dichos reactores en serie para su uso de forma cíclica repitiendo sucesivamente las etapas a), b), c), c'), d) y d') definidas a continuación:

50 - una etapa a) durante la cual la carga pasa sucesivamente por todos los lechos catalíticos del reactor principal,

- cuando el primer lecho catalítico del reactor principal comienza a desactivarse, una etapa b) durante la cual la carga se introduce en el reactor de protección y luego, cortocircuitando el primer lecho catalítico parcialmente desactivado del reactor principal, en el siguiente lecho catalítico no desactivado de dicho reactor principal ubicado inmediatamente aguas abajo con respecto a la dirección de circulación de la carga,

55 - una etapa c) durante la cual la carga pasa única y sucesivamente por todos los lechos catalíticos del reactor principal,

- una etapa c'), simultánea con la etapa c), durante la cual el catalizador desactivado del o de los lechos catalíticos del reactor de protección se regenera y/o se reemplaza por un nuevo catalizador,

60 - una etapa d) durante la cual la carga pasa solo por el reactor de protección,

- una etapa d'), simultánea con la etapa d), durante la cual el catalizador desactivado de los al menos dos lechos catalíticos del reactor principal se regenera y/o se reemplaza por un nuevo catalizador.

65

Durante la etapa a) del procedimiento, la carga, previamente mezclada con la fase gaseosa que comprende hidrógeno, se introduce a través de la línea que comprende una válvula abierta V2 al reactor R1. Durante este período, las válvulas V1, V3, V4, V5, V6 y V7 están cerradas. La carga pasa sucesivamente por los lechos catalíticos A1 y A2 y se recupera en la parte inferior del reactor R1 el efluente selectivamente hidrogenado 2 que se descarga a través del conducto que comprende una válvula abierta V8.

Una parte de la fase líquida que contiene la carga olefínica hidrogenada se puede reciclar, después de enfriarse opcionalmente, a través de la válvula V9 en la entrada del reactor R1 para mezclarse, con la carga de hidrogenación, en la fase gaseosa que comprende el hidrógeno.

De acuerdo con otra variante, una parte de la fase líquida que contiene la carga olefínica hidrogenada, después de enfriarse opcionalmente, puede reciclarse a través de la válvula V10 en la entrada del lecho catalítico A2.

Mientras tanto, los lechos catalíticos, y en particular, el primer lecho catalítico A1, se desactivarán durante la etapa a). Cuando el primer lecho catalítico A1 empieza a desactivarse, se procede a la conmutación de la etapa a) a la etapa b). Esta conmutación se realiza después de un período de funcionamiento de la etapa a) que se sitúa entre 10 y 70 %, preferentemente entre 20 y 60 % del tiempo de funcionamiento máximo $t_{Am\acute{a}x}$ de la etapa a) para alcanzar el valor máximo tolerable, tal como se define a continuación.

Durante la etapa b) del procedimiento, la carga, previamente mezclada con la fase gaseosa que comprende hidrógeno, se introduce mediante la línea que comprende una válvula abierta V1 hacia el reactor de protección B. El efluente del reactor de protección, parcialmente hidrogenado, se introduce seguidamente en el reactor principal aguas arriba del lecho catalítico A2 a través del conducto que comprende una válvula abierta V5. Durante este período, las válvulas V2, V3, V4 y V6 están cerradas. De este modo, el lecho catalítico A1, parcialmente desactivado durante la etapa a), se cortocircuita. La carga pasa seguidamente por el lecho catalítico A2 y se recupera en la parte inferior del reactor principal R1 el efluente selectivamente hidrogenado 2 que se descarga a través del conducto que comprende una válvula abierta V8.

Una parte de la fase líquida que contiene la carga olefínica hidrogenada se puede reciclar, después de enfriarse opcionalmente, a través de la válvula V7 o a través de la válvula V9, en la entrada del reactor de protección B, para mezclarse, con la carga de hidrogenación, en la fase gaseosa que comprende el hidrógeno.

De acuerdo con otra variante, una parte de la fase líquida que contiene la carga olefínica hidrogenada, después de enfriarse opcionalmente, puede reciclarse a través de la válvula V10 en la entrada del lecho catalítico A2.

Mientras tanto, el reactor de protección B que entra en contacto con la carga, se desactivará durante la etapa b). Cuando el catalizador del o de los lechos catalíticos del reactor de protección se desactiva completamente, se lleva a cabo la conmutación de la etapa b) a la etapa c). Esta conmutación se realiza después de un período de funcionamiento de la etapa b) que se sitúa entre 40 y 100 %, preferentemente entre 70 y 100 % del tiempo de funcionamiento máximo $t_{Bm\acute{a}x}$ de la etapa b) para alcanzar el valor máximo tolerable, tal como se define a continuación.

Durante la etapa c) del procedimiento, la carga, previamente mezclada con la fase gaseosa que comprende hidrógeno, se introduce a través de la línea que comprende una válvula abierta V2 al reactor R1. Durante este período, las válvulas V1, V3, V4, V5, V6 y V7 están cerradas. La carga pasa sucesivamente por los lechos catalíticos A1 y A2 y se recupera en la parte inferior del reactor R1 el efluente selectivamente hidrogenado 2 que se descarga a través del conducto que comprende una válvula abierta V8. Mientras tanto, los lechos catalíticos, y en particular, el primer lecho catalítico A1 que entra en contacto con la carga, continúan desactivándose.

De acuerdo con una variante, una parte de la fase líquida que contiene la carga olefínica hidrogenada se puede reciclar, después de enfriarse opcionalmente, a través de la válvula V9 en la entrada del reactor R1 para mezclarse, con la carga de hidrogenación, en la fase gaseosa que comprende el hidrógeno.

De acuerdo con otra variante, una parte de la fase líquida que contiene la carga olefínica hidrogenada, después de enfriarse opcionalmente, puede reciclarse a través de la válvula V10 en la entrada del lecho catalítico A2.

Mientras tanto, los lechos catalíticos del reactor principal, y en particular, el primer lecho catalítico A1, se desactivarán durante la etapa c). Cuando el primer lecho catalítico A1 se desactiva completamente, se procede a la conmutación de la etapa c) a la etapa d). Esta conmutación se realiza después de un período de funcionamiento de la etapa c) que se sitúa entre 90 y 100 %, preferentemente 100 % del tiempo de funcionamiento máximo $t_{Cm\acute{a}x}$ de la etapa c) para alcanzar el valor máximo tolerable, tal como se define a continuación.

Durante la etapa c') del procedimiento que se lleva a cabo simultáneamente con la etapa c), el catalizador desactivado del o de los lechos catalíticos del reactor de protección B se regenera y/o se reemplaza por un catalizador nuevo.

Durante la etapa d) del procedimiento, la carga, previamente mezclada con la fase gaseosa que comprende hidrógeno, se introduce mediante la línea que comprende una válvula abierta V1 hacia el reactor de protección B. Se recupera

en la parte inferior del reactor de protección B el efluente selectivamente hidrogenado 2 que se descarga a través del conducto que comprende una válvula abierta V4. La carga pasa así solo a través del reactor de protección. Durante este período, las válvulas V2, V3, V5, V6, V7, V8 y V10 están cerradas.

- 5 De acuerdo con una variante, una parte de la fase líquida que contiene la carga olefínica hidrogenada se puede reciclar, después de enfriarse opcionalmente, a través de la válvula V9 en la entrada del reactor de protección, para mezclarse, con la carga de hidrogenación, en la fase gaseosa que comprende el hidrógeno.

10 Para garantizar una hidrogenación selectiva en el volumen de catalizador reducido en el o los lechos catalíticos del reactor B durante esta etapa, las condiciones de operación son preferentemente más severas que las condiciones de operación utilizadas al comienzo de la etapa a) (o las condiciones de operación utilizadas al comienzo de las otras etapas b) y c) que generalmente son idénticas a las de la etapa a). La necesidad de modificar o no las condiciones operativas depende en particular de la naturaleza de la carga. Por ejemplo, cuanto más pesada es la carga o cuando está más cargada de impurezas, más exigentes deben ser las condiciones operativas.

15 De acuerdo con una variante, y para restringir las condiciones operativas y / o mejorar el control térmico, es posible:

- aumentar la temperatura del reactor de protección B durante la etapa d) y/o
- aumentar el flujo de la fase que comprende hidrógeno durante la etapa d) y/o
- reducir el caudal de carga y/o
- aumentar el caudal de reciclado.

20 De acuerdo con una variante, se aumenta la temperatura del reactor de protección B. En este caso, el aumento de la temperatura del reactor de protección B en la parte superior del reactor al comienzo de la etapa d) con respecto al comienzo de la etapa a) está comprendido entre 0,5 y 40 °C, preferentemente entre 3 y 20 °C.

De acuerdo con otra variante, también es posible reducir el caudal de carga introducido en el reactor de protección durante la etapa d).

30 De acuerdo con otra variante más, se puede aumentar el caudal de reciclado para mejorar el control térmico. El aumento del caudal de reciclado al comienzo de la etapa d) está comprendido entre 0,5 y 100 % con respecto al caudal de reciclado en el reactor principal al comienzo de la etapa a), preferentemente entre 3 y 50 %. Se puede realizar el aumento del caudal de reciclado además de las otras medidas de restricción, tal como el aumento de temperatura.

35 De una manera preferida, se aumenta la temperatura y/o se aumenta el caudal de reciclado.

40 Cuando el catalizador del reactor de protección B se desactiva completamente, se procede a la conmutación de la etapa d) a la etapa a). Esta conmutación se realiza después de un período de funcionamiento de la etapa d) que se sitúa entre 70 y 100 %, preferentemente entre 85 y 100 % del tiempo de funcionamiento máximo $t_{Dmáx}$ de la etapa d) para alcanzar

el valor máximo tolerable, tal como se define a continuación.

45 Durante la etapa d') del procedimiento que se lleva a cabo simultáneamente con la etapa d), el catalizador desactivado de los al menos dos lechos catalíticos A1 y A2 del reactor principal R1 se regenera y/o se reemplaza por un nuevo catalizador.

50 De acuerdo con una variante, se puede realizar una etapa a'), simultánea con la etapa a), durante la cual el catalizador desactivado durante la etapa d) del o de los lechos catalíticos del reactor de protección se regenera y/o se reemplaza por un nuevo catalizador.

El ciclo vuelve a comenzar seguidamente de nuevo. Las operaciones en las válvulas de la unidad que permiten el funcionamiento del reactor principal R1 y del reactor de protección B se presentan en la siguiente tabla:

55

Etapa Ciclo		V1	V2	V4	V5	V8
a	A1 + A2	Cerrado	Abierto	Cerrado	Cerrado	Abierto
b	B + A2	Abierto	Cerrado	Cerrado	Abierto	Abierto
c	A1 + A2	Cerrado	Abierto	Cerrado	Cerrado	Abierto
d	B	Abierto	Cerrado	Abierto	Cerrado	Cerrado
a	A1 + A2	Cerrado	Abierto	Cerrado	Cerrado	Abierto

Tamaño del reactor de protección

Para beneficiarse de las ventajas del procedimiento de acuerdo con la invención, es importante que el tamaño del reactor de protección B que contiene al menos un lecho catalítico sea más pequeño que el reactor principal.

5 Más particularmente, el volumen total del catalizador contenido en el o los lechos catalíticos del reactor de protección es como máximo el 60 %, preferentemente como máximo el 50 % y de manera particularmente preferida como máximo el 40 % del volumen total del catalizador contenido en los lechos catalíticos del reactor principal.

10 El reactor de protección B puede contener uno o varios lechos catalíticos. Cuando contiene varios lechos catalíticos, puede o no estar provisto de una caja de extinción («quench» de acuerdo con el término anglosajón) entre dos lechos catalíticos.

15 Esta caja de extinción se puede alimentar con una extinción líquida, como la carga nueva o el reciclado y/o con una extinción gaseosa, como la fase gaseosa que contiene hidrógeno. Su caudal de diluyente (más a menudo el reciclado) puede ser equivalente o mucho más alto que el caudal de la carga, lo que puede permitir reducir la exotermia.

Tiempo de desactivación

20 En el contexto de la invención, el o los catalizadores contenidos en el o los lechos catalíticos del reactor principal o del reactor de protección, en particular el primer lecho catalítico en la dirección de circulación de la carga, se desactivan progresivamente. Cuando se alcanza el valor máximo tolerable, es necesario proceder a una conmutación de la conmutación de una etapa a otra etapa.

25 El tiempo de funcionamiento para cada una de las etapas a), b), c) y d), se define con respecto a un tiempo de funcionamiento máximo para cada etapa, la misma que se define con respecto a un valor máximo tolerable de una temperatura o de una selectividad. El valor máximo tolerable es definido de antemano por el experto en la materia y depende en particular de la naturaleza de la carga de tratamiento, además de las condiciones operativas y de los catalizadores seleccionados. Cuando se alcanza el valor máximo tolerable, es necesario proceder a una conmutación de etapa, es decir, a un cortocircuito de un lecho catalítico o a la desconexión de un reactor y/o a la conexión de otro reactor.

30 Más particularmente, para una carga C3, para la cual no se observan o se observan pocos cambios de temperatura durante un ciclo, el valor máximo tolerable es la selectividad requerida por las especificaciones (generalmente correspondiente al logro de una igualdad de composición en propileno entre la entrada y la salida del reactor) al final del ciclo. De hecho, cuando el catalizador se desactiva, se observa una disminución gradual en la selectividad (formación cada vez más acentuada de propano, y disminución de la pureza del propileno en la salida del reactor).

35 Cuando la carga es una carga C4, el valor máximo tolerable es una temperatura que se sitúa a 160 °C, preferentemente a 120 °C en la salida del reactor al final del ciclo. De hecho, por encima de esta temperatura se observa una disminución de la selectividad de la reacción de hidrogenación (formación de oligómeros). Este rango de temperaturas es también el máximo tolerable para una carga C5, nuevamente debido a una disminución en la selectividad.

40 Cuando la carga es una carga de combustible pirolítico, el valor máximo tolerable es una temperatura que se sitúa a aproximadamente 200 °C, preferentemente a 180 °C en la salida del reactor al final del ciclo. De hecho, por encima de esta temperatura, se observa una disminución de la selectividad (hidrogenación de compuestos aromáticos) además de un alto riesgo de aluvión térmico.

45 El tiempo de funcionamiento máximo $t_{\text{máx}}$ para cada una de las etapas a), b) c) y d) se define así como el tiempo durante el cual se alcanza el valor máximo tolerable de la temperatura o de la selectividad. Por ejemplo, en el caso de una carga de combustible pirolítico, el tiempo de funcionamiento máximo $t_{\text{Amáx}}$ para la etapa a) es el tiempo requerido para alcanzar el valor máximo tolerable de 180 °C y el tiempo de funcionamiento máximo $t_{\text{Bmáx}}$ para la etapa b) es el tiempo requerido para alcanzar el valor máximo tolerable de 180 °C y así sucesivamente. Los tiempos de funcionamiento máximos de cada una de las etapas pueden ser diferentes, ya que dependen de la configuración de la instalación y de la desactivación del catalizador al comienzo de la etapa.

Por lo tanto, el tiempo de funcionamiento de cada una de las etapas a), b), c) y d) es, respectivamente:

- para la etapa a): entre 10 y 70 %, preferentemente entre 20 y 60 % de $t_{\text{Amáx}}$
- para la etapa b): entre 40 y 100 %, preferentemente entre 70 y 100 % de $t_{\text{Bmáx}}$
- para la etapa c): entre 90 y 100 %, preferentemente 100 % de $t_{\text{Cmáx}}$
- para la etapa d): entre 70 y 100 %, preferentemente entre 85 y 100 % de $t_{\text{Dmáx}}$.

60 De este modo, por ejemplo, la conmutación de la etapa a) durante la cual la carga pasa por los lechos catalíticos A1 y A2 del reactor principal a la etapa b) durante la cual la carga pasa por el reactor de protección B y luego, el lecho catalítico A2 del reactor principal se realiza después de un tiempo de funcionamiento de la etapa a) que se sitúa entre

el 10 y el 70 %, preferentemente entre el 20 y el 60 % del tiempo de funcionamiento máximo $t_{\text{máx}}$ para alcanzar el valor máximo tolerable durante esta etapa a) (por ejemplo, 180 °C para una carga de combustible pirolítico). De hecho, la conmutación de la etapa a) a la etapa b) tiene lugar cuando el primer lecho catalítico A1 se desactiva parcialmente, lo que se expresa mediante un tiempo de funcionamiento de la etapa a) que se sitúa entre el 10 y el 70 % de $t_{\text{máx}}$.

En una realización preferida, los lechos catalíticos contenidos en el reactor principal pueden ser de volúmenes diferentes o idénticos, donde, sin embargo, como condición preferida, el volumen del último lecho es mayor que cada volumen de los otros lechos. Preferentemente, los lechos catalíticos en el reactor principal tienen volúmenes crecientes en la dirección del drenaje. De hecho, dado que el aumento de las temperaturas debido a la exotermia de las reacciones de hidrogenación se produce principalmente en el primer lecho catalítico, es ventajoso minimizar el volumen de este primer lecho.

Condiciones de hidrogenación

En el contexto del procedimiento de acuerdo con la invención, la carga poliinsaturada se pone en contacto con una fase gaseosa que comprende hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación, en condiciones de, en particular, temperatura, presión y velocidad volumétrica horaria (VVH), permitiendo la hidrogenación.

En particular, el procedimiento de hidrogenación selectiva se lleva a cabo ventajosamente bajo presión, en una fase mixta gaseosa líquida, en presencia de hidrógeno.

El procedimiento de hidrogenación selectiva de acuerdo con la invención se lleva a cabo preferentemente en cada reactor a una temperatura que oscila entre 0 °C a 200 °C.

La presión en cada reactor está preferentemente comprendida entre 1 y 6,5 MPa, más preferentemente entre 1,5 y 5 MPa e incluso más preferentemente entre 1,5 y 3,5 MPa.

La velocidad volumétrica horaria global (VVH), definida como la relación del caudal volumétrico de la carga nueva a 15 °C en relación con el volumen total de catalizador presente en el conjunto de los reactores empleados, es generalmente de 1 h⁻¹ a 100 h⁻¹, preferentemente de 1 h⁻¹ a 50 h⁻¹.

Cuando la carga es una carga C3, el procedimiento de hidrogenación selectiva se lleva a cabo generalmente como un procedimiento en fase gaseosa o en fase mixta gaseosa/líquida con una velocidad volumétrica horaria global de 5 h⁻¹ a 30 h⁻¹ a una temperatura de 0 °C a 70 °C, y a una presión comprendida entre 1,5 y 5 MPa. La tasa de reciclaje, definida como la relación del caudal másico de reciclado sobre el caudal másico de la carga que entra en el reactor, puede estar especialmente entre 0 y 5.

Cuando la carga es una carga C4, el procedimiento de hidrogenación selectiva se lleva a cabo generalmente como un procedimiento en fase mixta gaseosa/líquida con una velocidad volumétrica horaria global de 2 h⁻¹ a 15 h⁻¹ a una temperatura de 30 °C a 160 °C, y a una presión comprendida entre 1,5 y 5 MPa. La tasa de reciclaje, definida como la relación del caudal másico de reciclado sobre el caudal másico de la carga que entra en el reactor, puede estar en particular entre 0 y 30. Cuando la carga es una carga C5, el procedimiento de hidrogenación selectiva se lleva a cabo generalmente como un procedimiento en fase mixta gaseosa/líquida con una velocidad volumétrica horaria global de 1 h⁻¹ a 10 h⁻¹ a una temperatura de 30 °C a 160 °C, y a una presión comprendida entre 1,5 y 5 MPa. La tasa de reciclaje, definida como la relación del caudal másico de reciclado sobre el caudal másico de la carga que entra en el reactor, puede estar en particular entre 0 y 15, preferentemente entre 0,5 y 15.

Muy preferentemente, se lleva a cabo un procedimiento de hidrogenación selectiva en el que la carga es un combustible de craqueo con vapor que comprende compuestos poliinsaturados, la relación molar (hidrógeno)/(compuestos poliinsaturados a hidrogenar) está comprendida generalmente entre 1 y 2, la temperatura está comprendida generalmente entre 40 °C y 200 °C, preferentemente entre 50 y 180 °C, la velocidad volumétrica horaria (VVH) está comprendida generalmente entre 1 h⁻¹ y 6 h⁻¹ y la presión está comprendida generalmente entre 2 MPa y 6 MPa. El caudal de hidrógeno se ajusta para disponer del mismo en una cantidad suficiente para hidrogenar teóricamente el conjunto de los compuestos poliinsaturados y mantener un exceso de hidrógeno en la salida del reactor. La tasa de reciclaje, definida como la relación del caudal másico de reciclado sobre el caudal másico de la carga que entra en el reactor, puede estar en particular entre 0 y 5, preferentemente entre 0,5 y 5.

Las condiciones operativas pueden ser idénticas o diferentes en el reactor principal y en el reactor de protección durante las etapas a), b), c) y d), preferentemente son idénticas, en particular durante las etapas a) y b) y c).

De manera similar, las condiciones operativas en el reactor principal pueden ser idénticas o diferentes durante las etapas a) y c).

Con el fin de garantizar una hidrogenación selectiva en el volumen reducido del catalizador en el o los lechos catalíticos del reactor B durante la etapa d) cuando la carga pasa solo a través del reactor de protección y cuando el catalizador en el reactor principal se reemplaza y/o regenera, las condiciones operativas de la etapa d) son preferentemente más

severas que las condiciones operativas utilizadas al comienzo de la etapa a) (o b) y c)) que involucran una etapa de hidrogenación selectiva tal como las definidas anteriormente.

Carga

Dicha carga de hidrocarburos comprende al menos una molécula poliinsaturada que comprende al menos 3 átomos de carbono, y se selecciona del grupo que consiste en una sección de craqueo con vapor C3, una sección de craqueo con vapor C4, una sección de craqueo con vapor C5 y un combustible pirolítico y su mezcla. Más específicamente, dichos hidrocarburos poliinsaturados presentes en dicha carga son en particular compuestos que comprenden al menos una función acetilénica (es decir, al menos un triple enlace) y / o al menos una función diénica (es decir, al menos dos dobles enlaces) y/o al menos un grupo funcional alquenal-aromático (es decir, al menos un ciclo aromático que contiene al menos un ligando olefínico). En particular, dicha carga de hidrocarburos poliinsaturados puede comprender al menos un tipo de compuesto que contiene tanto una función de acetileno como una función diénica por molécula. La carga de hidrocarburos se selecciona del grupo que consiste en una sección de craqueo con vapor C3, una sección de craqueo con vapor C4, una sección de craqueo con vapor C5 y un combustible de craqueo con vapor también llamado combustible pirolítico. La carga de combustible pirolítico puede comprender además alquenal-aromáticos.

La sección de craqueo con vapor C3, utilizada ventajosamente para llevar a cabo el procedimiento de hidrogenación selectiva de acuerdo con la invención, generalmente comprende propileno, propadieno, metilacetileno y propano. La sección C3 tiene, por ejemplo, la siguiente composición promedio: del orden de 90 % en peso de propileno, del orden de 2 a 8 % en peso de propadieno y metilacetileno, siendo el resto esencialmente propano. En determinadas secciones C3, también puede estar presente entre el 0,1 y el 2 % en peso de compuestos de C2 y de compuestos de C4. La sección de craqueo con vapor C4, utilizada ventajosamente para llevar a cabo el procedimiento de hidrogenación selectiva de acuerdo con la invención, generalmente comprende butano, buteno, butadieno, vinilacetileno y butino. La sección C4 tiene, por ejemplo, la siguiente composición másica promedio: 1 % en peso de butano, 46,5 % en peso de buteno, 51 % en peso de butadieno, 1,3 % en peso de vinilacetileno (VAC) y 0,2 % en peso de butino. En determinadas secciones C4, también puede estar presente entre el 0,1 y el 2 % en peso de compuestos de C3 y de compuestos de C5.

La sección de craqueo con vapor C5, utilizada ventajosamente para llevar a cabo el procedimiento de hidrogenación selectiva de acuerdo con la invención, generalmente comprende pentanos, pentenos y pentadienos. La sección C5 tiene, por ejemplo, la siguiente composición: 21 % en peso de pentanos, 45 % en peso de pentenos, 34 % en peso de pentadienos.

El combustible de craqueo con vapor o el combustible pirolítico, utilizado ventajosamente para llevar a cabo el procedimiento de hidrogenación selectiva de acuerdo con la invención, corresponde a una sección hidrocarbonada, cuya temperatura de ebullición está generalmente comprendida entre 0 °C y 250 °C, preferentemente entre 10 °C y 220 °C. Los hidrocarburos poliinsaturados a hidrogenar presentes en dicho combustible de craqueo con vapor son, en particular, compuestos diolefinicos (butadieno, isopreno, ciclopentadieno, etc.), compuestos estirénicos (estireno, alfa-metilestireno, etc.) y compuestos indénicos (indeno, etc.). El combustible de craqueo con vapor generalmente comprende la sección C5-C12 con trazas de C3, C4, C13, C14, C15 (por ejemplo, entre 0,1 y 3 % en peso para cada una de estas secciones). Por ejemplo, una carga formada por combustible pirolítico generalmente tiene la siguiente composición en % en peso: 5 a 15 % en peso de parafinas, 50 a 65 % en peso de compuestos aromáticos, 5 a 15 % en peso de mono-olefinas, 15 a 25 % en peso de diolefinas, 2 a 8 % en peso de compuestos alquenal-aromáticos y de 20 a 300 ppm en peso de azufre (parte por millón), incluso hasta 2000 ppm de azufre para ciertas cargas difíciles, formando el conjunto de compuestos el 100 %.

Preferentemente, la carga de hidrocarburos poliinsaturados tratada de acuerdo con el procedimiento de hidrogenación selectiva de acuerdo con la invención es un combustible de craqueo con vapor.

Cuando dicha carga es una sección C3, el procedimiento de hidrogenación selectiva de acuerdo con la invención tiene como objetivo hidrogenar selectivamente el propadieno y el metilacetileno. En el caso de una sección C4, se tiene como objetivo eliminar el butadieno, el vinilacetileno (VAC) y el butino, en el caso de una sección C5, se tiene como objetivo eliminar los pentadienos. Cuando dicha carga es un combustible de craqueo con vapor, el procedimiento de hidrogenación selectiva de acuerdo con la invención tiene como objetivo hidrogenar selectivamente dichos hidrocarburos poliinsaturados presentes en dicha carga de tratamiento de manera que los compuestos diolefinicos se hidrogenen parcialmente en mono-olefinas y que los compuestos estirénicos e indénicos se hidrogenen parcialmente en compuestos aromáticos correspondientes.

Fase gaseosa

En el contexto del procedimiento de acuerdo con la invención, la carga de hidrocarburos se pone en contacto con una fase gaseosa que comprende hidrógeno.

La fase gaseosa se compone a menudo de una mezcla de hidrógeno y al menos otro gas, que es inerte para la reacción de acuerdo con el procedimiento de purificación utilizado. Este otro gas puede seleccionarse, por ejemplo, del grupo que consiste en metano, etano, propano, butano, nitrógeno, argón, monóxido de carbono (algunas ppm) y dióxido de carbono. Este otro gas es preferentemente metano o propano, y más preferentemente está libre de monóxido de carbono. La cantidad de hidrógeno es preferentemente ligeramente superior al valor estequiométrico, permitiendo la hidrogenación selectiva de los compuestos poliinsaturados presentes en la carga de hidrocarburos. En esta realización, el exceso de hidrógeno está generalmente comprendido entre el 1 y el 50 % en peso, preferentemente entre el 1 y el 30 % en peso.

La proporción de hidrógeno en la fase gaseosa es en particular del 60 % al 100 % en peso, y con mayor frecuencia del 80 % al 99,99 % en peso, siendo el complemento del 100 % uno o varios de los gases inertes mencionados anteriormente.

De acuerdo con una realización particularmente preferida de la invención, la fase gaseosa consiste en hidrógeno al 100 % en peso.

La fase gaseosa que comprende hidrógeno se introduce preferentemente al menos en la parte superior del primer reactor a través del cual pasa la carga, y también puede introducirse ventajosamente en la parte superior de cada lecho catalítico.

De esta manera, la introducción por etapas de la fase gaseosa que comprende hidrógeno entre los diferentes reactores permite introducir cantidades menores de hidrógeno en la parte superior de cada reactor, lo que limita el riesgo de reacciones secundarias en cada reactor. Además, la introducción de una fase gaseosa que comprende hidrógeno en la parte superior de cada reactor y a una temperatura cercana a la ambiente (aproximadamente 20 °C) permite bajar la temperatura de la carga introducida en el reactor aguas abajo (donde la reacción de hidrogenación es exotérmica), lo que limita la vaporización de las cargas olefinicas, promoviendo así una mejor selectividad. La combinación de una baja introducción de hidrógeno y una carga olefínica que se mantiene líquida conduce a una mejor solubilización del hidrógeno en la carga, de modo que el reactor se acerca a un régimen monofásico líquido. Estos regímenes cercanos al régimen monofásico permiten mejorar aún más la selectividad de las reacciones de hidrogenación.

La fase gaseosa que comprende hidrógeno también se puede introducir parcialmente en mezcla con la carga de hidrocarburos antes del primer lecho de catalizador, y parcialmente antes del o de los lechos siguientes contenidos en dicho reactor (también llamado «extinción» de acuerdo con la terminología anglosajona) para limitar el gradiente de temperatura de las reacciones de hidrogenación exotérmicas en el reactor.

Catalizador de hidrogenación

A continuación, se proporcionan grupos de elementos químicos de acuerdo con la clasificación CAS (CRC Handbook of Chemistry and Physics, editor CRC press, jefe de redacción D.R. Lide, 81.^a edición, 2000-2001). Por ejemplo, el grupo VIII de acuerdo con la clasificación CAS corresponde a los metales de las columnas 8, 9 y 10 de acuerdo con la nueva clasificación IUPAC.

El catalizador utilizado en el procedimiento de acuerdo con la invención es un catalizador conocido por los expertos en la materia para un procedimiento de hidrogenación selectiva. Puede comprender preferentemente al menos un metal del grupo VIII, más preferentemente paladio o níquel.

El metal del grupo VIII, preferentemente paladio, se puede depositar preferentemente en la corteza en la periferia del soporte (perlas, extruidos). La distribución en la corteza es bien conocida por los expertos en la materia y permite una mejor selectividad del catalizador, ya que las moléculas poliinsaturadas se convierten completamente en monoolefinas, pero las monoolefinas no se hidrogenan en alcanos. Cuando el metal del grupo VIII es paladio, el contenido de paladio está entre el 0,01 y el 2 % en peso de la masa del catalizador, preferentemente entre el 0,03 y el 0,8 % en peso.

Cuando el metal del grupo VIII es níquel, el contenido de níquel está comprendido entre el 1 y el 50 % en peso de la masa del catalizador, preferentemente entre el 5 y el 40 % en peso y más preferentemente entre el 7 y el 30 % en peso.

Los valores de «% en peso» se basan en la forma elemental del metal del grupo VIII.

El catalizador comprende, en particular, un soporte poroso formado por al menos un óxido simple seleccionado de entre alúmina (Al_2O_3), sílice (SiO_2), óxido de titanio (TiO_2), cerina (CeO_2) y circonita (ZrO_2). Preferentemente, dicho soporte se selecciona de entre alúminas, sílices y sílices-alúminas. De manera particularmente preferente, el soporte poroso es una alúmina.

El soporte poroso puede presentarse especialmente en forma de perlas, extruidos, por ejemplo, en forma de trilobios o cuadrilobios, gránulos o aglomerados irregulares y no esféricos, cuya forma específica puede resultar de una etapa de trituración.

De manera muy ventajosa, el soporte se presenta en forma de perlas o extruidos.

5 Preferentemente, el catalizador utilizado puede comprender, además, al menos un agente dopante que se encuentra en la columna IB de la tabla periódica, que puede seleccionarse preferentemente del grupo formado por el oro, la plata y el cobre y más preferentemente por la plata. También puede comprender estaño.

10 Preferentemente, los catalizadores de hidrogenación selectiva comprenden además al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en metales alcalinos y alcalinotérreos.

Antes de su utilización en un procedimiento de hidrogenación selectiva, los catalizadores de hidrogenación selectiva generalmente experimentan al menos un tratamiento reductor, opcionalmente seguido de una pasivación, generalmente con azufre.

15 Cada lecho catalítico contiene al menos una capa catalítica que contiene uno o más catalizadores, opcionalmente completado por, al menos, una capa inerte en la parte superior del lecho catalítico. Los catalizadores utilizados en el o los lecho(s) catalítico(s) de los reactores pueden ser idénticos o diferentes. El catalizador utilizado en el reactor de protección puede o no ser idéntico al catalizador utilizado en el reactor principal.

20 Regeneración/Reactivación

Cuando el catalizador de uno de los reactores se desactiva, se regenera y/o se renueva.

25 La regeneración del catalizador se puede realizar en particular a una temperatura que oscila entre 200 y 480 °C, con un aumento gradual mediante rampas de temperatura, bajo nitrógeno y con adiciones sucesivas de vapor de agua (*steam stripping* de acuerdo con la terminología anglosajona) y oxígeno (combustión). El catalizador se reactiva luego bajo hidrógeno y opcionalmente, con la adición de moléculas de azufre, para retornar a su estado inicial.

30 La renovación del catalizador (*hot hydrogen stripping* de acuerdo con la terminología anglosajona) se puede realizar en particular a una temperatura que oscila entre 200 y 450 °C con un aumento gradual mediante rampas de temperatura, bajo nitrógeno e hidrógeno.

35 Dicho procedimiento puede permitir en particular limitar la sinterización de las partículas metálicas y la degradación del soporte.

De acuerdo con las etapas consideradas a) a d), el experto en la materia puede seleccionar de entre regeneración y renovación. Por ejemplo, durante la etapa d), el experto en la materia seleccionará preferentemente una regeneración del catalizador.

40 En este texto se entiende por «catalizador regenerado» o por una «etapa en la cual el catalizador se regenera», un catalizador regenerado y/o renovado o una etapa en la cual el catalizador se regenera y/o se renueva.

Reciclaje

45 De acuerdo con una realización preferida de la invención, una parte del efluente gas/líquido proveniente del reactor principal o del reactor de protección puede devolverse (es decir, reciclarse) como mezcla con la carga de hidrotratamiento.

50 De acuerdo con otra realización preferida de la invención, una parte del efluente gas / líquido proveniente del reactor principal o del reactor de protección puede devolverse (es decir, reciclarse) en la entrada de dicho reactor y/o de otro reactor o lecho catalítico que se sitúa aguas arriba, preferentemente de un reactor o lecho catalítico que se sitúa inmediatamente aguas arriba.

55 El objetivo de estos reciclados es diluir la carga en la entrada del reactor para limitar el aumento de la temperatura y, por lo tanto, la formación de oligómeros (o gomas). El efluente proveniente del reactor principal o del reactor de protección puede experimentar, antes de ser reciclado, una separación de la fase gaseosa (hidrógeno sin reaccionar) para reciclar solo la fase líquida.

60 Cuando el procedimiento de acuerdo con la invención lleva a cabo un reciclaje, la fase gaseosa que comprende el hidrógeno puede introducirse antes y/o después de la introducción del reciclado.

65 De acuerdo con otra realización, se puede introducir una extinción (*quench* de acuerdo con el término anglosajón) entre dos lechos catalíticos en el reactor principal o el reactor de protección para bajar la temperatura en el lecho catalítico aguas abajo. Esta extinción puede ser una extinción líquida, como la carga nueva o el reciclado y/o una extinción gaseosa como la fase gaseosa que contiene hidrógeno.

De acuerdo con otra realización, el procedimiento de acuerdo con la invención puede ser operado a flujo descendente (*downflow* de acuerdo con el término anglosajón) o ascendente (*upflow* de acuerdo con el término anglosajón). Cuando se opera a flujo ascendente, el lecho catalítico A1 del reactor principal se encuentra, por lo tanto, debajo del lecho catalítico A2.

Intercambiador de calor (enfriador)

De acuerdo con una realización preferida, el procedimiento de acuerdo con la invención puede utilizar en particular uno o más intercambiador(es) de calor (enfriador) entre cada reactor para enfriar el efluente del reactor ubicado inmediatamente aguas arriba y en particular entre el reactor de protección y el reactor principal. La temperatura del efluente se reduce así para licuar las olefinas vaporizadas en el reactor de protección B. De este modo, este intercambiador de calor auxiliar permite controlar la exotermia.

Cuando el procedimiento de acuerdo con la invención utiliza uno o más intercambiador(es) de calor, la fase gaseosa que comprende hidrógeno puede introducirse aguas arriba y/o aguas abajo de dicho intercambiador.

De acuerdo con otra realización, cada uno de los reciclados puede enfriarse mediante un intercambiador de calor antes de introducirse en un reactor.

Otras realizaciones

También se pueden considerar otras realizaciones del procedimiento de la invención para tratar cargas más difíciles o para aliviar un lecho catalítico durante las diferentes etapas, como se ilustran en la figura 2.

De acuerdo con una realización, el reactor de protección se puede utilizar aguas arriba del reactor principal durante la etapa a) para tratar cargas más difíciles. La carga se introduce así en el reactor de protección B a través de la válvula V1, luego pasa a través de la válvula V6 por los dos lechos catalíticos A1 y A2 del reactor principal. En este caso, la válvula V2 se cierra durante la etapa a).

De acuerdo con otra realización y con el fin de aliviar el primer lecho catalítico A1 durante la etapa a) y/o para tratar cargas más difíciles, se puede introducir una parte de la carga en el reactor de protección a través de la válvula V1 además de su introducción en el primer lecho catalítico a través de la válvula V2 durante la etapa a). La carga se introduce así en paralelo en el reactor de protección y en el primer lecho catalítico del reactor de protección, las válvulas V1, V2 y V5 están abiertas, la válvula V4 está cerrada.

De acuerdo con otra realización y con el fin de hacer un uso completo de las capacidades catalíticas del segundo lecho catalítico A2 del reactor principal durante la etapa a), una parte de la carga puede introducirse en el segundo lecho catalítico A2 a través de la válvula V3 además de su introducción en el primer lecho catalítico A1 a través de la válvula V2 durante la etapa a). La carga se introduce así en paralelo en los dos lechos catalíticos A1 y A2 del reactor principal. Se abren las válvulas V2 y V3. De acuerdo con esta realización, una parte del efluente del reactor principal se puede reciclar en el reactor de protección B a través de la válvula V7 para compensar el cortocircuito del lecho catalítico A1 para una parte de la carga.

De acuerdo con otra realización más, cuando la carga pasa sucesivamente a través del reactor de protección B y luego a través del segundo lecho catalítico del reactor principal durante la etapa b), también se puede introducir una parte de la carga en el primer lecho catalítico parcialmente desactivado A1 del reactor principal. La carga se introduce así en paralelo en el reactor de protección y en el primer lecho catalítico del reactor de protección, las válvulas V1, V2 y V5 están abiertas, la válvula V4 está cerrada.

De acuerdo con otra realización, la selectividad de la hidrogenación puede disminuirse, con el objetivo de saturar las olefinas hasta que queden entre el 10 y el 15 % de las mismas.

EJEMPLOS

Ejemplo 1 de acuerdo con la técnica anterior

Una carga de combustible pirolítico «PyGas» con un valor de MAV de 210 (MAV, por *Maleic Anhydride Value* de acuerdo con la terminología anglosajona, medida en contenido de diolefinas) y un índice de bromo de 81 (medida en contenido de olefinas), con un contenido del 3 % de estireno (y 8 % de compuestos estirénicos C9+), se trató mediante un procedimiento de hidrogenación como se ilustra en la figura 1, en las siguientes condiciones operativas:

- Caudal de carga: 17 t/h
- Composición de la fase gaseosa que comprende hidrógeno: 95 % de H₂, 5 % de CH₄
- Caudal total de hidrógeno: 0,4 t/h (H₂+CH₄)
- VVH, definida como la relación del caudal volumétrico de carga nueva a 15 °C con el volumen del catalizador: 1,5 h⁻¹

- Volumen de catalizador de 17 m³ en un reactor de 1000 mm de diámetro (1º reactor principal, catalizador activo)
- Depósito de catalizador de 17 m³ en un reactor de 1000 mm de diámetro (2º reactor principal, catalizador inactivo)
- Caudal de reciclado: 30 t/h
- Presión absoluta en la entrada del reactor: 3 MPa (30 bares)
- Temperatura en la entrada del reactor: 60 °C

El objetivo de este ejemplo es reducir el contenido de estireno (y, *a fortiori*, la mayoría de las diolefinas que son más fáciles de hidrogenar) al 0,5 % en peso en la salida del reactor.

- En esta realización, se utiliza un único reactor para la hidrogenación. Por lo tanto, el 100 % de la conversión deseada en estireno debe llevarse a cabo en este reactor.

El procedimiento de acuerdo con el presente ejemplo, por lo tanto, permite hidrogenar la carga de combustible pirolítico durante un tiempo de ciclo estimado de 6 meses, lo que permite con el 2º reactor principal, utilizar la totalidad del volumen catalítico durante un período de 12 meses.

Etapa Ciclo		Duración
a	1º Reactor principal	6 meses
b	2º Reactor principal	6 meses
a	1º Reactor principal	6 meses

Ejemplo 2 de acuerdo con la invención

- La misma carga olefínica que la tratada en el ejemplo 1 (comparativo) se trató mediante un procedimiento de hidrogenación de acuerdo con la invención, que comprende dos reactores en serie y en paralelo, con o sin caja de extinción, como se ilustra en la figura 2. Una masa de catalizador inferior de 15 % en volumen (28 m³ en lugar de 34 m³) que la utilizada en los dos reactores del ejemplo 1 se distribuyó al 70 % en el reactor principal (30 % en el primer lecho, 40 % en el segundo), y al 30 % en el reactor de protección. El procedimiento del ejemplo 1 (comparativo) y el del ejemplo 2 (de acuerdo con la invención) se comparan con el caudal iso (30 t/h) y la calidad de la carga y del gas (0,4 t/h H₂ al 95 %, CH₄ al 5 %). Las condiciones de funcionamiento son las siguientes:

- la VVH del reactor principal, definida como la relación del caudal volumétrico de carga nueva a 15 °C con el volumen de catalizador del reactor principal: 1,5 h⁻¹
- Volumen de catalizador de 20 m³ en un reactor de 1000 mm de diámetro (reactor principal, catalizador activo)
- Volumen de catalizador de 8 m³ en un reactor de 1000 mm de diámetro (reactor de protección, catalizador activo)
- Diámetro de los reactores de 1000 mm.
- Caudal de reciclado: 30 t/h
- Presión absoluta en los reactores: 3 MPa (30 bares)
- Temperatura de entrada en el 1º reactor: 60 °C

El objetivo de este ejemplo es mantener la conversión al estireno al 0,5 % en peso en la salida del procedimiento, durante un período más largo que el procedimiento de referencia, gracias a una reorganización de los lechos catalíticos y a una secuenciación óptima de los mismos, reduciendo el volumen total de catalizador (calculado como la suma de los volúmenes del reactor principal y del reactor de protección). La siguiente tabla muestra las etapas del ciclo de utilización de todo el catalizador.

Etapa Ciclo		Duración	V1	V2	V4	V5	V8	Regeneración
a	A1 + A2	3,5 meses	Cerrado	Abierto	Cerrado	Cerrado	Abierto	B
b	B + A2	3,5 meses	Abierto	Cerrado	Cerrado	Abierto	Abierto	
c	A1 + A2	3,5 meses	Cerrado	Abierto	Cerrado	Cerrado	Abierto	B
d	B	3 meses	Abierto	Cerrado	Abierto	Cerrado	Cerrado	A1+A2
a	A1 + A2	3,5 meses	Cerrado	Abierto	Cerrado	Cerrado	Abierto	B

La siguiente tabla muestra para cada etapa los tiempos de funcionamiento máximos $t_{\text{máx}}$, los tiempos de funcionamiento (en porcentaje), así como los tiempos reales:

5

Etapa Ciclo		$t_{\text{máx}}$	Tiempo de funcionamiento	Duración
a	A1 + A2	7 meses	50 %	3,5 meses
b	B + A2	7 meses	50 %	3,5 meses
c	A1 + A2	3,5 meses	100 %	3,5 meses
d	B	3 meses	100 %	3 meses
a	A1 + A2	7 meses	50 %	3,5 meses

10

Durante las etapas a) y c), el catalizador del reactor de protección B se regenera, y durante la etapa d), el catalizador del reactor principal R1 (A1 + A2) se regenera. La duración de la etapa a) se determina en este ejemplo con respecto al tiempo de funcionamiento máximo $t_{\text{Amáx}}$, que es de 7 meses en comparación con una temperatura de 180 °C al final del ciclo. De hecho, dado que los volúmenes de los lechos A1 y A2 son 20 % superiores a los del ejemplo comparativo, se evaluó que la desactivación seguía un ritmo inferior que permite alcanzar una duración de 3,5 meses para la etapa a). La duración de la etapa b) es similar a la de la etapa a) porque el volumen de catalizador del reactor de protección B es aquí igual al de A1, y teniendo en cuenta la ligera desactivación del lecho A2, se obtiene aún una duración de etapa evaluada en 3,5 meses.

15

La duración de la etapa c) se ve afectada de manera insignificante por la desactivación de A2 durante la etapa b), y la duración de las etapas combinadas a) y c) se evalúa en comparación con el tiempo de ciclo convencional del ejemplo de referencia (ejemplo 1), lo que corresponde para este volumen de catalizador a 7 meses, y por lo tanto, a una duración de la etapa c) de 3,5 meses.

20

25

En la etapa c), el catalizador del reactor B se ha regenerado o reemplazado, y la etapa d) comienza en el catalizador con una actividad máxima. En estas condiciones, se debe lograr una temperatura de inicio de 63 °C para obtener la conversión esperada (0,5 % en peso de estireno en la salida) para un volumen de catalizador menor. Con el fin de mejorar el control de la exotermia, es posible modificar la tasa de diluyente o equipar a B con una caja de extinción. La conversión se alcanza para una temperatura de efluente que limita la duración de la etapa d) entre 3 y 3,5 meses.

30

El procedimiento de acuerdo con la invención (ejemplo 2) permite, por lo tanto, aumentar el tiempo de ciclo de uso total del catalizador del procedimiento en un 12 a un 15 % (13,5 meses en lugar de 12) reduciendo al mismo tiempo el volumen de catalizador en un 15 % en volumen y el tamaño de los equipos asociados.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de hidrogenación selectiva de una carga de hidrocarburos que contiene moléculas poliinsaturadas que comprende al menos 3 átomos de carbono y se selecciona del grupo que consiste en una sección de craqueo con vapor C3, una sección de craqueo con vapor C4, una sección de craqueo con vapor C5 y un combustible pirolítico y su mezcla, en el que se introduce dicha carga en condiciones de hidrogenación y una fase gaseosa que comprende hidrógeno sobre un catalizador de hidrogenación, en un solo reactor principal de lecho fijo que contiene al menos dos lechos catalíticos, y un reactor de protección de lecho fijo de tamaño más pequeño que contiene al menos un lecho catalítico, estando dispuestos dichos reactores en serie para su uso de forma cíclica repitiendo sucesivamente las etapas a), b), c), c'), d) y d') definidas a continuación:

- una etapa a) durante la cual la carga pasa sucesivamente por todos los lechos catalíticos del reactor principal,
- cuando el primer lecho catalítico del reactor principal comienza a desactivarse, una etapa b) durante la cual la carga se introduce en el reactor de protección y luego, cortocircuitando el primer lecho catalítico parcialmente desactivado del reactor principal, en el siguiente lecho catalítico no desactivado de dicho reactor principal ubicado inmediatamente aguas abajo con respecto a la dirección de circulación de la carga,
- una etapa c) durante la cual la carga pasa única y sucesivamente por todos los lechos catalíticos del reactor principal,
- una etapa c'), simultánea con la etapa c), durante la cual el catalizador desactivado del o de los lechos catalíticos del reactor de protección se regenera y/o se reemplaza por un nuevo catalizador,
- una etapa d) durante la cual la carga pasa solo por el reactor de protección,
- una etapa d'), simultánea con la etapa d), durante la cual el catalizador desactivado de los al menos dos lechos catalíticos del reactor principal se regenera y/o se reemplaza por un nuevo catalizador;

procedimiento en el que el tiempo de funcionamiento para cada una de las etapas a), b), c) y d), definido con respecto a un tiempo de funcionamiento máximo $t_{\text{máx}}$ para cada etapa, que es el tiempo para alcanzar un valor máximo tolerable de una temperatura o de una selectividad para una carga dada es, respectivamente:

- para la etapa a): entre 10 y 70 % de $t_{\text{Amáx}}$
- para la etapa b): entre 40 y 100 % de $t_{\text{Bmáx}}$
- para la etapa c): entre 90 y 100 % de $t_{\text{Cmáx}}$
- para la etapa d): entre 70 y 100 % de $t_{\text{Dmáx}}$;

y teniendo en cuenta que

- el valor máximo tolerable de una carga C3 es la selectividad correspondiente al logro de una igualdad de composición de propileno entre la entrada y la salida del reactor al final del ciclo;
- el valor máximo tolerable de una carga C4 es una temperatura máxima de 160 °C;
- el valor máximo tolerable de una carga C5 es una temperatura máxima de 160 °C;
- el valor máximo tolerable de una carga de combustible pirolítico es una temperatura máxima de 200 °C.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el volumen total del catalizador contenido en el o los lechos catalíticos del reactor de protección es como máximo el 60 % del volumen total del catalizador contenido en los lechos catalíticos del reactor principal.

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que se realiza una etapa a'), simultánea con la etapa a), durante la cual el catalizador desactivado durante la etapa d) del o de los lechos catalíticos del reactor de protección se regenera y/o se reemplaza por un nuevo catalizador.

4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que cada reactor funciona a una temperatura que oscila entre 0 °C y 200 °C, a una presión comprendida entre 1 y 6,5 MPa y a una velocidad volumétrica horaria global, definida como la relación del caudal volumétrico de la nueva carga a 15 °C sobre el volumen total de catalizador presente en el conjunto de reactores utilizados, comprendida entre 1 h^{-1} y 100 h^{-1} .

5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que una parte del efluente proveniente del reactor principal o del reactor de protección se recicla como una mezcla con la carga de hidrogenación.

6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que las condiciones operativas de hidrogenación durante las etapas a), b), c) y d) son idénticas.

7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5 en el que durante la etapa d) la temperatura del reactor de protección aumenta y/o el flujo de la fase que comprende hidrógeno aumenta, y/o el caudal de reciclado en el reactor de protección aumenta y/o el caudal de carga introducido en el reactor de protección disminuye con respecto a la temperatura, el flujo o el (los) caudal(es) utilizado(s) al comienzo de la etapa a), respectivamente.

8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7 en el que el aumento de la temperatura del reactor de protección en la parte superior del reactor al comienzo de la etapa d) con respecto al comienzo de la etapa a) está comprendido entre 0,5 y 40 °C.
- 5 9. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 7 u 8, en el que el aumento del caudal de reciclado en el reactor de protección al comienzo de la etapa d) con respecto al caudal de reciclado al comienzo de la etapa a) está comprendido entre 0,5 y 100 %.
- 10 10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que se introduce una extinción entre dos lechos catalíticos en el reactor principal o el reactor de protección, pudiendo ser dicha extinción una extinción líquida y/o una extinción gaseosa.
11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que se implementan uno o más intercambiador(es) de calor entre el reactor de protección y el reactor principal.
- 15 12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que los catalizadores de hidrogenación utilizados son idénticos o diferentes en el o los lechos catalíticos del reactor principal y/o del reactor de protección.

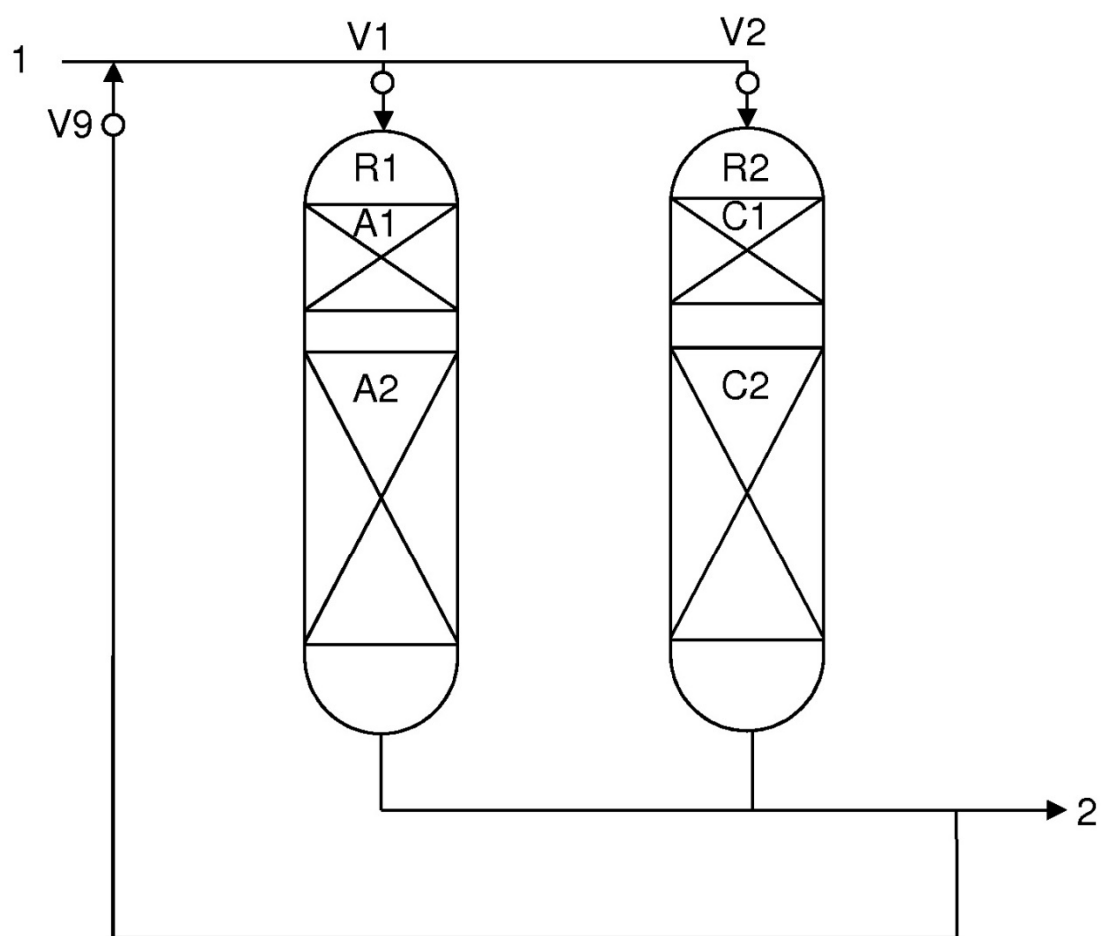


Figura 1

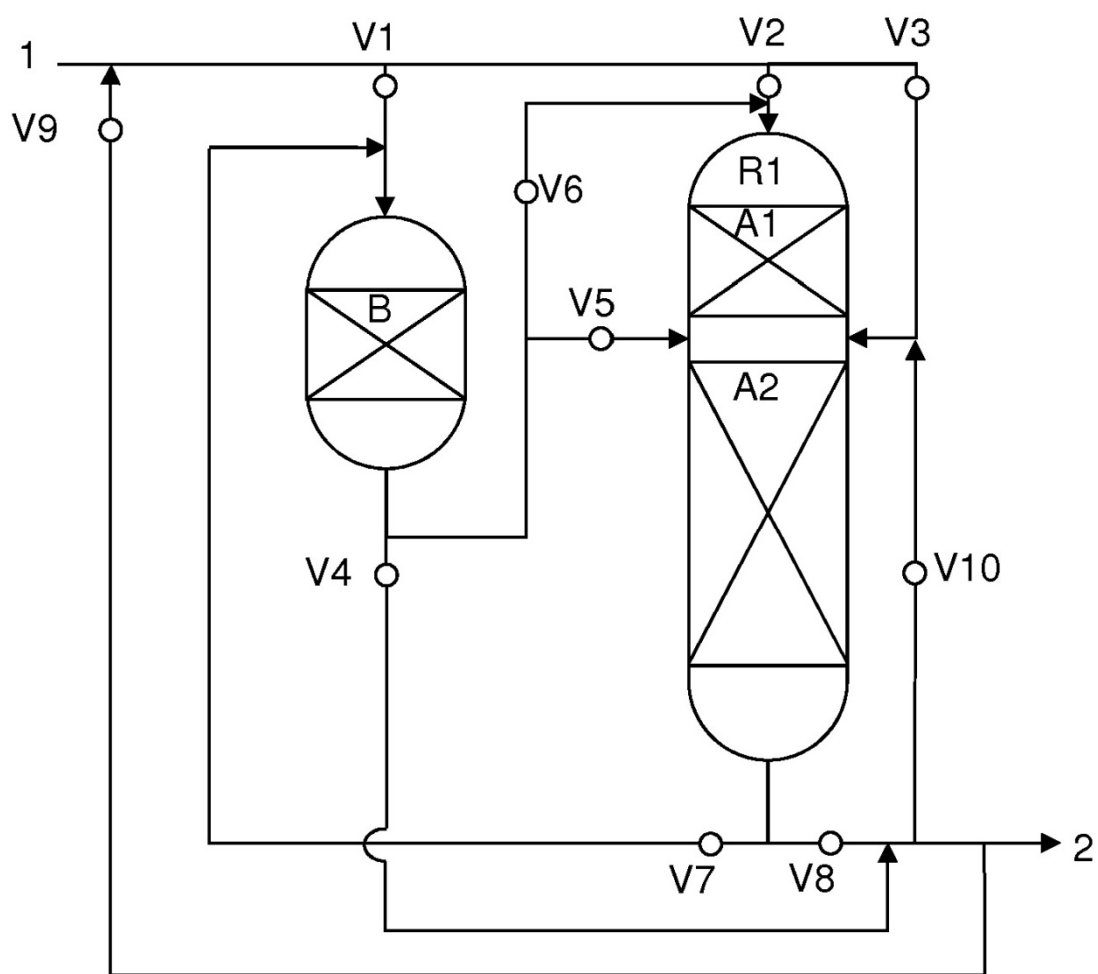


Figura 2