



### OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

**ESPAÑA** 



11) Número de publicación: 2 655 528

(51) Int. CI.:

C10G 35/04 (2006.01) C10G 45/44 (2006.01) C10G 63/02 (2006.01) C01B 3/24 (2006.01) C07C 13/18 C01B 3/26 C07C 5/10 (2006.01) C10G 69/08 (2006.01)

(12)

# TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

**T3** 

- PCT/US2012/046150 11.07.2012 (86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional:
- (87) Fecha y número de publicación internacional: 08.08.2013 WO13115840
- (96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 11.07.2012 E 12737672 (1)
- 01.11.2017 (97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: EP 2809749
  - (54) Título: Procedimiento de reformación catalítica y sistema para producir gasolina de benceno reducido
  - (30) Prioridad:

#### 01.02.2012 US 201261593506 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 20.02.2018

(73) Titular/es:

**SAUDI ARABIAN OIL COMPANY (100.0%) Box 5000** Dhahran 31311, SA

(72) Inventor/es:

**BOURANE, ABDENNOUR y** KOSEOGLU, OMER, REFA

(74) Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge** 

### **DESCRIPCIÓN**

Procedimiento de reformación catalítica y sistema para producir gasolina de benceno reducido

5 Antecedentes de la invención

Campo de la invención

15

30

45

Esta invención se refiere a aparatos y procedimientos de reformación catalítica, particularmente para producir gasolina con un contenido de benceno reducido.

Descripción de la técnica relacionada

Los productos de refinería usados para combustibles están recibiendo niveles incrementados de atención. Las especificaciones de producto son escudriñadas por agencias gubernamentales cuyos intereses son las emisiones reducidas de fuentes móviles estacionarias, y por las industrias que producen los motores y los vehículos que utilizan estos combustibles.

Han entrado en vigor regulaciones regionales y nacionales y continúan desarrollándose con respecto a las especificaciones de la gasolina y los fabricantes de coches han propuesto un conjunto de limitaciones para la gasolina y el diésel que les permitan fabricar vehículos que producirán emisiones significativamente más bajas durante su vida útil. Niveles máximos de azufre, compuestos aromáticos y de benceno de 10 partes por millón en peso (ppmp), 25 % en volumen (%V), y 1 %V o menos, respectivamente, han sido puesto en el foco como metas por parte de los reguladores. Existen opciones tecnológicas económicas disponibles en las refinerías que se ofrecen por parte de varios licenciadores comerciales para producir combustibles que cumplan las especificaciones establecidas para la gasolina.

Históricamente, el plomo se adicionaba comúnmente a la gasolina para incrementar el octanaje. Cuando el uso de plomo fue excluido progresivamente debido a preocupaciones ambientales no existía un sustituto directo y, en lugar de este, los refinadores convirtieron algunas moléculas de hidrocarburos usadas en la mezcla de gasolina para lograr octanajes más altos. La reformación catalítica que involucra una variedad de reacciones en presencia de uno o más catalizadores, en presencia de hidrógeno reciclado y de reposición, es un procedimiento ampliamente usado para refinar mezclas de hidrocarburos para incrementar el rendimiento de la gasolina de octanaje superior.

Aunque los rendimientos de benceno pueden ser tan altos como un 30 % V en la gasolina de reformado, no más de 1 % V puede estar presente en gasolinas típicas. En la actualidad existen métodos para retirar benceno de la gasolina de reformado que incluyen procedimientos de separación y procedimientos de reacción de hidrogenación. En procedimientos de separación, normalmente se extrae benceno con un disolvente y luego se separa del disolvente en una unidad de separación de membrana o en otra operación de unidad adecuada. En los procedimientos de reacción de hidrogenación, la gasolina de reformado se divide en fracciones para concentrar el benceno y se hidrogenan una o más fracciones ricas en benceno.

En una refinería típica, se reforma nafta después de la hidrodesulfuración para incrementar el índice de octano de la gasolina. La gasolina de reformado contiene un alto nivel de benceno que tiene que reducirse para cumplir especificaciones requeridas de combustible que comúnmente se encuentran en el intervalo de aproximadamente 1-3 %V de benceno, y algunas regiones geográficas se enfocan en un contenido de benceno de menos de 1% V. La hidrogenación de benceno es un procedimiento bien establecido que puede usarse para reducir el contenido de benceno de la corriente de producto reformado.

Un diagrama de flujo que incluye un procedimiento y un aparato de reformación catalítica 100 de la técnica anterior se muestra en la FIG. 1. Una unidad de reformación 120 se integra con una unidad de saturación de benceno 130 para el procesamiento de una fracción de hidrocarburo para producir gasolina un producto reformado ligero. Una corriente de nafta 101 es hidrotratada primero en una unidad de hidro-tratamiento 110 para producir una corriente de nafta 102 hidrotratada. La unidad de hidro-tratamiento 110 opera en condiciones, por ejemplo, de temperatura, presión, presión parcial de hidrógeno, velocidad espacial horaria líquida (LHSV), selección/carga de catalizador que son efectivas para retirar al menos suficiente azufre y nitrógeno para cumplir especificaciones requeridas del producto. Por ejemplo, el hidrotratamiento en sistemas convencionales de reformación de nafta generalmente ocurre en condiciones relativamente suaves que son efectivas para retirar azufre y nitrógeno a niveles de menos de 0.5 ppmp.

60 La corriente de nafta 102 hidrotratada se reforma en una unidad de reformación 120 para producir una corriente 103 de producto reformado de gasolina. En general, las condiciones de operación para la unidad de reformación 120 incluyen una temperatura en el intervalo de 260 °C a 560 °C, y en algunas formas de realización de 450 °C a 560 °C; una presión en el intervalo de 1 bar a 50 bares, y en algunas formas de realización desde 1 bar a 20 bares; y una LHSV en el intervalo desde 0.5 h<sup>-1</sup> a 40 h<sup>-1</sup>, y en algunas formas de realización desde 0.5 h<sup>-1</sup> a 2 h<sup>-1</sup>.

## ES 2 655 528 T3

La corriente 103 total del producto reformado se hace pasar a un separador 125 del producto reformado y se separa en una o en varias fracciones 107 relativamente ricas en benceno y en una o en varias fracciones 104 y 106 relativamente pobres en benceno. Normalmente, una fracción 107 media, relativamente rica en benceno, comprende aproximadamente 10-20 % V del producto reformado total y contiene alrededor de 20-30 % V de benceno. En contraste, la fracción 106 de fondo del producto reformado pesado, relativamente pobre en benceno, comprende alrededor de 40-80 %V del producto reformado total y tiene un contenido de benceno generalmente en el intervalo desde alrededor de 0.3-1 %V, el cual es suficientemente bajo para hacerse pasar a una gasolina combinada 135 sin un procesamiento adicional. La fracción 104 superior del producto reformado ligero que incluye alrededor de 10-25 % V del producto reformado total, contiene alrededor de 5-30 % V de benceno y se recupera o se mezcla con otras combinaciones de producto.

5

10

15

20

25

30

35

45

50

65

La fracción media 107, o "corte de corazón", que contiene una mayoría del contenido de benceno del producto reformado 103, se hace pasar a una unidad de hidrogenación 130, la cual también se denomina unidad de saturación de benceno, con una cantidad predeterminada de gas hidrógeno 105 para reacciones de conversión que incluyen la conversión de benceno en ciclohexano y para la producción de un componente 108 de mezcla de gasolina pobre en benceno, y en algunas formas de realización esencialmente libre de benceno. La unidad 130 de saturación de benceno contiene típicamente una cantidad efectiva de catalizador que tiene un nivel adecuado de materiales activos que poseen funcionalidad de hidrogenación, tales como níquel, platino u otros metales del grupo VIII B, soportados en un sustrato de alúmina.

En general, las condiciones de operación para la unidad de hidrogenación 130 incluyen una temperatura en el intervalo desde 35°C a 200°C, en algunas formas de realización desde 95°C hasta 140°C; una presión en el intervalo desde 5 bares a 50 bares, y algunas formas de realización desde 5 bares hasta 25 bares; y una LHSV en el intervalo desde 0.5 h<sup>-1</sup> a 10 h<sup>-1</sup>, en algunas formas de realización desde 1 h<sup>-1</sup> a 4 h<sup>-1</sup>.

El componente 108 de mezcla pobre en benceno se mezcla con los demás constituyentes de la combinación de gasolina que incluyen la fracción 106 de fondo del producto reformado pesado, pobre en benceno. Por ejemplo, cuando se mezcla con la fracción 104 del producto reformado pesado que puede contener hasta 1 % V de benceno, puede recuperarse un producto final de gasolina que contienen menos de alrededor de 1 %V de benceno.

Una combinación típica de mezclas de gasolina incluye hidrocarburos de C<sub>4</sub> y más pesados, que tienen puntos de ebullición de menos de aproximadamente 205°C. En el procedimiento de reformación catalítica, las parafinas y los naftenos se reestructuran para producir parafinas isomerizadas compuestos aromáticos con octanaje relativamente superior. La reformación catalítica convierte n-parafinas de bajo octanaje en i-parafinas y naftenos. Los naftenos se convierten en compuestos aromáticos de octanaje superior. Los compuestos aromáticos se dejan esencialmente sin cambiar o algunos pueden hidrogenarse para formar naftenos debido a las reacciones inversas que tienen lugar en presencia de hidrógeno.

Las reacciones involucradas en la reformación catalítica comúnmente se agrupan en cuatro categorías de craqueo, deshidrociclización, deshidrogenación e isomerización. Una molécula particular de alimentación de hidrocarburo/nafta puede experimentar más de una categoría de reacción y/o puede formar más de un producto.

Los procedimientos de reformación catalítica se catalizan ya sea por un catalizador monofuncional o bifuncional de reformación que contiene metales preciosos, es decir metales del grupo VIII B, en calidad de componentes activos. Un catalizador bifuncional tiene sitios tanto de metal como de ácido. Las refinerías usan por lo general un catalizador de platino o una aleación de platino soportada en alúmina en calidad de catalizador de reformación.

La composición de alimentación de hidrocarburo/nafta, las impurezas presentes en la misma y los productos deseados determinarán tales parámetros de procedimiento como la elección del catalizador o de los catalizadores, el tipo de procedimiento y similares. Los tipos de reacciones químicas pueden ser dirigidos por una selección de catalizador o de condiciones de operación conocidas por aquellos normalmente versados en la técnica para influenciar tanto el rendimiento como la selectividad de conversión de los precursores de hidrocarburo parafínico y nafténico en estructuras particulares de hidrocarburo aromático.

En referencia a la FIG. 2, se ilustra flujo de procedimiento del estado de la técnica de una forma de realización de un sistema de reformación catalítica 200. Los procedimientos de reformación catalítica incluyen normalmente una serie de reactores 260A, 260B, 260C y 260D que operan a temperaturas de alrededor de 480°C. Se introduce una materia prima 251 a un intercambiador de calor 250 para incrementar su temperatura. La materia prima 252 calentada es tratada en los reactores de reformación para producir una corriente 261 de producto caliente hidrógeno y reformado.

Las reacciones de reformación son endotérmicas, lo cual da lugar al enfriamiento de reactantes y productos, lo cual requiere el calentamiento del efluente, normalmente por medio de hornos 255A, 255B, 255C y 255D calentados directamente, antes de cargarse como alimentación a reactor subsiguiente de reformación. Como resultado de las temperaturas muy altas de reacción, las partículas del catalizador se desactivan por la formación de coque sobre el catalizador, lo cual reduce el área de superficie disponible y los sitios activos para hacer contacto con los reactantes.

La corriente 261 de hidrógeno y de reformado del producto caliente pasa a través de un intercambiador de calor 250 y luego al separador 270 para recuperar la corriente de hidrógeno 271 y una corriente de fondo del separador 273. La corriente de hidrógeno 271 recuperada se divide y una porción del hidrógeno 272 se alimenta el compresor 290 y se recicla de vuelta a los reactores reformadores con la corriente de hidrógeno 251. La porción restante 274 del gas de hidrógeno se envía a otras operaciones de unidades de refinación tales como el hidrotratamiento. La corriente 273 del fondo del separador se envía a una columna estabilizadora 280 para producir una corriente de extremo ligero 281 y una corriente de reformado 282.

Existen varios tipos de configuraciones del procedimiento de reformación catalítica que difieren en la manera en la cual regeneran el catalizador de reformación para retirar el coque formado en los reactores. La regeneración del catalizador que involucra quemar el coque perjudicial en presencia de oxígeno incluye un procedimiento semi-regenerativo, la regeneración cíclica y la regeneración continua. La semi-regeneración es la configuración más simple y la unidad entera que incluye todos los reactores en serie es un cierre para la regeneración del catalizador en todos los reactores. Las configuraciones cíclicas utilizan un reactor de "oscilación" adicional para permitir que un reactor cada vez se saque de línea para regeneración mientras que los otros permanecen en servicio. Las configuraciones de regeneración continua del catalizador, que son las más complejas, proporcionan una operación esencialmente ininterrumpida por el retiro, la regeneración y el reemplazo del catalizador. Mientras que las configuraciones de regeneración continua del catalizador incluyen la capacidad de incrementar la severidad de las condiciones de operación debido a la actividad superior del catalizador, la inversión de capital asociada es necesariamente superior.

La solicitud de patente US 2010/0063334 A1 divulga un procedimiento para producir un reformado de benceno ultrabajo por medio de destilación catalítica. El procedimiento incluye fraccionar un reformado para formar una fracción de concentrado de benceno que comprende benceno y otros hidrocarburos de  $C_6$ , y una fracción de pesados que comprende hidrocarburos de  $C_{7+}$ ; hidrogenar la fracción de concentrado de benceno para formar una fracción de hidrocarburo que tiene una concentración de benceno reducida; y reciclar al menos una porción de la fracción de hidrocarburo recuperado que tiene concentración reducida de benceno a la unidad de hidrogenación.

El problema enfrentado por las refinerías es cómo reducir de la manera más económica el contenido de benceno en los productos reformados que se envían a la combinación de gasolinas modificando los procedimientos y los aparatos de sistemas existentes que ponen en práctica los procedimientos del estado de la técnica descritos antes.

#### Resumen de la invención

5

20

25

30

Los objetos de la invención se logran mediante el procedimiento según la reivindicación 1 y el sistema según la reivindicación 15. De conformidad con el procedimiento y el sistema de la presente invención, una porción del producto reformado de la unidad reformadora es hidrogenada para reducir el contenido de benceno de la gasolina. Una porción del ciclohexano y sus derivados de alquilo producidos en la unidad de hidrogenación se reciclan a la unidad reformadora. Esto da lugar a que la alimentación de unidad reformadora tenga una concentración superior de ciclohexano y de sus derivados de alquilo que liberan fácilmente el hidrógeno y, de esta manera, incremente el contenido de hidrógeno disponible y la pureza de hidrógeno relativa. Sólo se requieren cambios relativamente menores del aparato y de los elementos de control de los sistemas reformadores del estado de la técnica descritos antes.

Breve descripción de los dibujos

- La invención se describirá con mayor detalle más adelante con referencia a los dibujos adjuntos en los cuales los mismos elementos o similares son referidos por los mismos números y donde:
  - La Fig. 1 es un diagrama esquemático de un procedimiento de reformación catalítica del estado de la técnica;
- La Fig. 2 es un diagrama de flujo de procedimiento de un sistema reformador de conformidad con el estado de la técnica;
  - La Fig. 3 es un diagrama de flujo del procedimiento que ilustra una forma de realización de la presente invención, y
- La Fig. 4 es una ilustración gráfica que muestra el incremento de la tasa de producción de hidrógeno que resulta de incrementar la tasa de reciclaje de acuerdo con la presente invención.

Descripción detallada de la invención

60 En referencia ahora al diagrama del procedimiento de la FIG. 3, un sistema integrado 300 de acuerdo con la presente invención proporciona producción de gasolina mejorada incrementando el hidrógeno disponible para reacción durante la reformación catalítica. Tal como se describirá con mayor detalle más adelante, el procedimiento incluye reformación catalítica y reciclaje del efluente de la unidad de saturación de benceno. El sistema y el procedimiento de la invención puede incrementarse como un mejoramiento que economiza costes para mejorar la calidad del producto de gasolina reformado y reduce el impacto ambiental total del producto. El sistema integrado incluye una unidad 320 de

reformación y una unidad 330 de saturación de benceno en la cual una porción del efluente de la unidad de saturación de benceno se recicla a la unidad de reformación.

Una corriente 301 de nafta es hidrotratada en la unidad 310 de hidrotratamiento para producir una corriente 302 de nafta hidrotratada, la cual es reformada en una unidad 320 de reformación para producir una corriente 303 de producto reformado de gasolina. La corriente 303 del producto reformado se separa en un separador 325 de producto reformado en una o más fracciones 307 relativamente ricas en benceno y una o más fracciones 304 y 306 relativamente pobres en benceno. La corriente 304 se recupera o se mezcla con otros productos y corriente 306 se hace pasar a una combinación de gasolina 335 sin procesamiento adicional. La fracción media 307, o "corte de corazón", que contiene una mayoría del contenido de benceno del producto reformado 303 se hace pasar a una unidad 330 de hidrogenación o de saturación de benceno, junto con una corriente 305 de hidrógeno para reacciones de conversión que incluyen la conversión de benceno en ciclohexano y para la producción de un producto reformado 308 hidrogenado, pobre en benceno y en algunas formas de realización esencialmente libre de benceno. La unidad de saturación de benceno contiene normalmente una cantidad efectiva de catalizador que tiene un nivel adecuado de materiales activos que poseen funcionalidad de hidrogenación tal como níquel o platino.

5

10

15

20

25

35

55

El producto reformado hidrogenado 308 se hace pasar a un tambor oscilante 340 y al menos una porción 341 del producto reformado hidrogenado se recicla corriente arriba del procedimiento de la unidad de reformación 320 donde se combina con la corriente 302 de nafta hidrogenada. La porción restante 342 del producto reformado hidrogenado se mezcla con los constituyentes de la combinación de gasolinas restantes que incluyen la fracción pesada 306.

El reciclaje de la fracción 341 de producto reformado medio, pobre en benceno, el cual contiene una concentración relativamente alta de ciclohexano y de sus derivados de alquilo, incrementa la pureza de hidrógeno de la alimentación al reformador catalítico. La corriente 341 de reciclaje se denominan aquí el "efluente rico en ciclohexano". Además, el contenido de benceno de la corriente de producto se reducirá significativamente o se eliminará. Puesto que esta corriente 341 de reciclaje es una corriente interna, no habrá disminución en el rendimiento del producto. La velocidad de reciclaje puede estar en el intervalo desde alrededor de 2-60 %V de la materia prima del reformador.

La unidad 320 de reformación puede ser, por ejemplo, un sistema del estado de la técnica similar al mostrado en la FIG. 2, o cualquier otra operación de unidad o series de operaciones de unidades conocidas para funcionar como una unidad de reformación, incluyendo aquellas brevemente descritas antes; por ejemplo, configuraciones semi-regenerativas, configuraciones cíclicas y configuraciones de regeneración continua del catalizador.

En algunas formas de realización, el efluente rico en ciclohexano puede usarse como un portador de hidrógeno, por ejemplo en comunicación fluida con otros procedimientos en los límites de la refinería que pueden beneficiarse del contenido de hidrógeno del ciclohexano. En otras formas de realización, el efluente líquido, rico en ciclohexano, puede transportarse por otros medios, por ejemplo un contenedor, un tanque o un ducto hacia locaciones remotas donde no es práctico obtener hidrógeno a partir de otras fuentes.

- 40 La corriente 305 de hidrógeno puede derivarse de cualquier corriente de purga de hidrógeno disponible en la refinería. Por ejemplo, toda la corriente 305 de hidrógeno o una porción de esta puede derivarse de una corriente de purga que tiene una presión en el intervalo de 30 a 150 bares y que tiene una concentración de hidrógeno en el intervalo de 20-80 %V.
- De acuerdo con el presente procedimiento, se recicla una porción del ciclohexano, producto de la unidad de la hidrogenación, y sus derivados de alquilo a la unidad reformadora. Por consiguiente, la alimentación del reformador incluye una concentración superior de ciclohexano y sus derivados de alquilo que liberan fácilmente hidrógeno y de esta manera incrementan el contenido de hidrógeno y la pureza relativa de hidrógeno de la alimentación del reformador. Por ejemplo, a tasas de reciclaje de ciclohexano de 10 %V y 40 %V, la pureza absoluta de hidrógeno se incrementa en 1.5 %V y 5 %V, respectivamente.

Un análisis del procedimiento de la invención fue realizado usando el software de simulación de estado estacionario PRO/II. En las condiciones de la simulación, una nafta hidro-tratada derivada de una mezcla de petróleo árabe ligero y crudos pesados se reforma en una unidad de reformación de lecho fijado sobre un catalizador de platino. Los rendimientos del producto de reformador se indican en la tabla 1.

Tabla 1

		Tublu T	
		m <sup>3</sup> /día (MBD) o m <sup>3</sup> X 10 <sup>6</sup> (MMSCF)	Kg/D
Adentro			
Alimentación	m³/día (MBD)	188,631.1 (29.99)	3,576,308
Afuera			
Reformado	m³/día (MBD)	154,540.4 (24.57)	2,929,973
Reciclaje de H <sub>2</sub>	m <sup>3</sup> X 10 <sup>6</sup> (MMSCF)	3.68 (129.92)	686,328
Efluente de gas	m <sup>3</sup> X 10 <sup>6</sup> (MMSCF)	0.048 (1.7)	52,725
LPG	m³/día (MBD)	1842.9 (0.293)	17,860

		m <sup>3</sup> /día (MBD) o m <sup>3</sup> X 10 <sup>6</sup> (MMSCF)	Kg/D
Total afuera			3,686,885
Pureza de reciclaje de H <sub>2</sub>	% V	78.908	

El producto reformado es fraccionado en tres fracciones en un separador que contiene 31 bandejas para producir 12.3 % en peso de una fracción media de reformado, de los cuales 15 %V es benceno. Las tasas de flujo de la corriente y las composiciones calculadas de las simulaciones de PRO/II se muestran en la tabla 2.

_	_			_
Т	_	h	n	-

Tabla 2									
Nombre de corriente	Materia	Partes	MID	BTMS					
	prima	superiores	IVIID	BTIMO					
Descripción de corriente									
Fase	Líquida	Líquida	Líquida	Líquida					
Temperatura, °C	93	146	192	259					
Velocidad de masa total, kg/h	1000	209.87	123.27	666.86					
Porcentajes comp. de peso total									
NC4	0.073	0.35	8.38E-06	1.12E-09					
IC5	4.15	19.76	0.019	6.15E-06					
NC5	2.96	14.09	0.03	1.28E-05					
CP	0.14	0.66	0.009	1.82E-05					
2MP	4.07	17.92	2.54	0.001					
NC6	3.62	12.24	8.48	0.005					
MCP	0.17	0.40	0.65	0.0017					
BENCENO	4.27	11.07	15.00	0.14					
NC7	1.76	0.03	9.97	0.79					
MCH	0.016	2.80E-05	0.02	0.02					
TOLUENO	16.07	0.005	7.88	22.64					
23MP	0.90	0.069	6.29	0.17					
22MB	1.02	4.78	0.15	8.53E-05					
23MB	0.90	3.95	0.58	0.0004					
3MP	3.09	12.40	3.95	0.0024					
22MP	0.37	0.25	2.57	0.0060					
24MP	0.39	0.23	2.72	0.006					
223B	0.06	0.02	0.41	0.003					
33MP	0.33	0.045	2.37	0.043					
2MHX	2.05	0.20	15.23	0.20					
3MHX	2.52	0.15	17.75	0.45					
3EPN	0.27	0.009	1.69	0.09					
22HX	0.06	4.04E-05	0.11	0.07					
25HX	0.06	2.30E-05	0.09	0.08					
24HX	0.11	2.63E-05	0.12	0.14					
33HX	0.05	2.30E-06	0.02	0.06					
23HX	0.07	1.30E-06	0.02	0.11					
2MHP	0.23	3.48E-06	0.07	0.34					
4MHP	0.18	2.01E-06	0.04	0.26					
34HX	0.05	3.18E-07	0.007	0.07					
3MHP	0.28	1.78E-06	0.05	0.41					
OCTANO	0.23	1.62E-07	0.01	0.34					
NONANO	0.02	1.73E-12	1.59E-05	0.02					
DECANO	0.09	1.73E-15	2.15E-06	0.14					
NC12	0.09	4.80E-22	3.23E-09	0.14					
NC13	0.1	0	1.18E-10	0.15					
EBENCENO	4.36	1.56E-07	0.03	6.53					
OXILENO	5.59	2.61E-08	0.017	8.38					
MXILENO	4.01	5.90E-08	0.02	6.02					
PXILENO	8.93	1.49E-07	0.05	13.38					
PRBENZENO	1.07	1.85E-11	0.0003	1.60					
1C3M	0.06	0.004	0.36	0.02					
ECP	0.02	1.77E-05	0.02	0.02					
CTCP	0.07	2.07E-07	0.005	0.10					
1HEXENO	0.03	0.11	0.03	1.84E-05					

Nombre de corriente	Materia	Partes	MID	BTMS
	prima	superiores		
T2PENTENO	0.04	0.17	0.0004	2.01E-07
C2PENTENO	0.02	0.09	0.0002	1.19E-07
2M2BUTENO	0.11	0.50	0.001	5.16E-07
3M1PNTENO	0.05	0.24	0.01	7.77E-06
C2HEXENO	0.03	0.08	0.08	6.61E-05
1HEPTENO	0.05	0.002	0.32	0.01
HEPTENE2	0.04	0.0003	0.17	0.03
TBBENZENO	5.73	2.82E-12	0.0003	8.60
SBBENZENO	0.08	9.69E-15	2.63E-06	0.12
BBENCENO	0.75	3.33E-15	6.20E-06	1.12
123MBENZ	1.27	2.78E-13	5.06E-05	1.90
2EMXIL	0.44	3.36E-16	1.60E-06	0.66
2EPXIL	0.49	6.77E-16	2.42E-06	0.73
12DM3EBZ	0.18	3.04E-17	3.34E-07	0.28
4EOXIL	0.84	4.73E-16	2.77E-06	1.26
TMBZ	0.46	3.00E-17	5.68E-07	0.68
1234TMBZ	0.63	4.94E-18	2.78E-07	0.94
5EMXIL	0.05	1.26E-16	3.24E-07	0.07
13DEBZ	0.32	2.80E-15	3.46E-06	0.48
1M3PRBZ	0.87	5.34E-15	8.66E-06	1.30
1M2PRBZ	0.32	1.00E-15	2.26E-06	0.49
1M4PRBZ	0.16	6.02E-16	1.27E-06	0.24
2M1PNTEN	0.05	0.20	0.07	5.18E-05
M3EZ	3.91	1.73E-11	0.0007	5.86
M4EZ	1.77	1.44E-11	0.0003	2.66
124MBENZ	1.55	1.42E-12	0.0001	2.33
M2EZ	1.68	3.43E-12	0.0002	2.53
NAPHTHLN	0.30	2.42E-18	9.93E-08	0.45
INDANO	0.18	9.71E-14	9.32E-06	0.27
MDIPBN	0.33	9.74E-19	1.14E-07	0.50
PDIPBN	0.03	8.76E-21	3.88E-09	0.05
PNBENZENO	2.35	3.09E-18	5.59E-07	3.52

La fracción de producto reformado medio se envía a la unidad de saturación de benceno para la saturación completa sobre un catalizador de platino a una presión de 15 bares, una temperatura de 100 °C y una LHSV de 1 h-1. La fracción de benceno hidrogenada, es decir de ciclohexano, se recicla de vuelta a la unidad del reformador a diferentes velocidades que se indican en la tabla 3.

Tabla 3	1.845 10 20 30 40 50	Moles 693,051 3,756,375 7,512,750 11,269,125 15,025,500 18,781,875	Kg 54,058 292,997 585,995 878,992 1,171,989 1,464,986	Σ	Kg 4,192 22,719 45,437 68,156 90,874 113,593	m3 3 106 (MMSCF) 0.049 (1.74) 0.267 (9.43) 0.534 (18.86) 0.801 (28.29) 1.068 (37.72) 1.335 (47.14)	% 1.7 9.2 18.4 27.6 36.8 46.0	79.21 80.47 81.84 83.04 84.12 85.08	0.30 1.56 2.93 4.14 5.21 6.17	*Renocición adicional de hidrógeno
	Tasa de reciclaje	Benceno Mol	Benceno K	2		Hidrógeno m3 3 (MMS	Hidrógeno*	Pureza de hidrógeno	Cambio en pureza	

# ES 2 655 528 T3

Los resultados se ilustran gráficamente en la FIG. 4 donde la tasa de producción de hidrógeno se incrementa con un incremento en la tasa de reciclaje, a una tasa de 0.9 %V por %V de reciclaje. De manera similar, la pureza del hidrógeno se incrementa a una tasa de 0.12 %V por %V de reciclaje.

5

El método y el sistema de la presente invención han sido descrito antes y en los dibujos adjuntos las modificaciones serán evidentes para aquellos medianamente versados en la técnica y el alcance de protección para la invención ha de determinarse por las reivindicaciones que siguen.

#### **REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento de reformación catalítica que comprende:

5

35

50

- reformar una materia prima (302) de reformador que incluye una corriente de nafta en presencia de un catalizador de metales activos soportados sobre alúmina, seleccionados del grupo VIII B de la tabla periódica para producir una corriente (303) de producto reformado de gasolina;
- separar la corriente de producto reformado de gasolina en una o en más fracciones (307) de reformado relativamente rico en benceno y una o más fracciones (304; 306) de producto reformado relativamente pobre en benceno;
  - recuperar una primera fracción (304) de producto reformado relativamente pobre en benceno;
- recuperar una segunda fracción (306) de producto reformado relativamente pobre en benceno como un primer componente de combinación de gasolina reformada (335) sin procesamiento adicional;
  - hidrogenar las fracciones, una o más, relativamente ricas en benceno, para producir un efluente (308) de producto reformado hidrogenado, rico en ciclohexano;
- 20 reciclar una porción (341) del efluente de reformado, hidrogenado, rico en ciclohexano, para constituir una porción de la materia prima (302) de reformador; y
- recuperar la porción restante del efluente (342) del producto reformado, hidrogenado, rico en ciclohexano, como un segundo componente reformado de combinación de gasolina (335).
  - 2. El proceso de la reivindicación 1, en el cual el efluente (341) rico en ciclohexano se recicla a una tasa de manera tal que constituye de 2-60 %V de la materia prima (302) del reformador.
- 30 3. El proceso de la reivindicación 1, en el cual la pureza de hidrógeno se incrementa a una tasa de 0.12 %V por %V de efluente reciclado, rico en ciclohexano.
  - 4. El proceso de la reivindicación 1, en el cual el paso de reformación se opera a una temperatura en el intervalo de 260 °C a 560 °C.
  - 5. El proceso de la reivindicación 1, en el cual el paso de reformación se opera a una temperatura en el intervalo de 450 °C a 560 °C.
- 6. El proceso de la reivindicación 1, en el cual el paso de reformación se opera a una presión en el intervalo de 1 bar 40 a 50 bares.
  - 7. El proceso de la reivindicación 1, en el cual el paso de reformación se opera a una presión en el intervalo desde 1 bar a 20 bares.
- 45 8. El proceso de la reivindicación 1, en el cual el paso de reformación se opera a una velocidad espacial horaria líquida en el intervalo de 0.5 h-1 a 40 h-1.
  - 9. El proceso de la reivindicación 1, en el cual el paso de reformación se opera a una velocidad espacial horaria líquida en el intervalo de 0.5 h<sup>-1</sup> a 2 h<sup>-1</sup>.
  - 10. El proceso de la reivindicación 1, en el cual el hidrógeno usado para hidrogenar las fracciones, una o más, ricas en benceno, es de una corriente de reposición o purga de hidrógeno de la refinería en la cual se pone en práctica el procedimiento.
- 55 11. El proceso de la reivindicación 1, en el cual el paso de hidrogenación se opera a una temperatura en el intervalo de 95 °C a 140 °C.
  - 12. El proceso de la reivindicación 1, en el cual el paso de hidrogenación se opera a una presión en el intervalo de 5 bares a 25 bares.
  - 13. El proceso de la reivindicación 1, en el cual el paso de hidrogenación se opera a una velocidad espacial horaria líquida en el intervalo de 1  $h^{-1}$  a 4  $h^{-1}$ .
- 14. El proceso de la reivindicación 1, en el cual un catalizador de metales activos, soportados sobre alúmina, seleccionados del grupo VIII B de la tabla periódica, se usa en el paso de hidrogenación.

## ES 2 655 528 T3

15. Un sistema de reformación catalítica (300) que comprende:

- una operación de la unidad de reformación (320) que incluye una entrada en comunicación fluida con una corriente de nafta (302) y una salida para descargar la corriente (303) del producto reformado de gasolina;
- una operación de la unidad de fraccionamiento (325) que incluye una entrada en comunicación fluida con la salida de la operación de la unidad de reformación, una o varias salidas de la fracción (307) relativamente rica en benceno y una o varias salidas de la fracción (304; 306) relativamente pobres en benceno;
- una operación de la unidad de hidrogenación (330) que incluye una entrada en comunicación fluida con las salidas, una o más, de la fracción (307) relativamente rica en benceno, una entrada de hidrógeno y una salida del producto (308) rico en ciclohexano; y
- un conducto en comunicación fluida con la entrada de la operación de la unidad de reformación y salida de producto rico en ciclohexano de la operación de unidad de hidrogenación para reciclar al menos una porción del producto (341) rico en ciclohexano a la operación de la unidad de reformación.

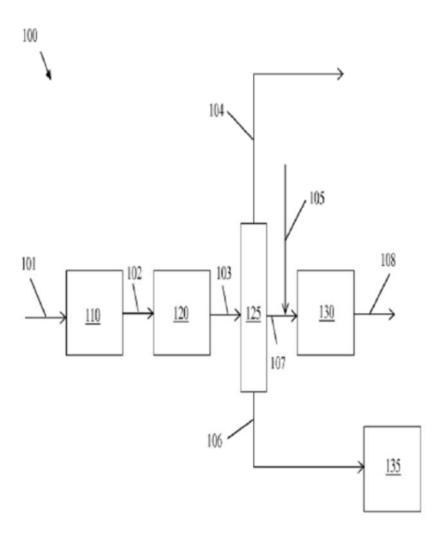


Fig. 1 (Estado de la técnica)

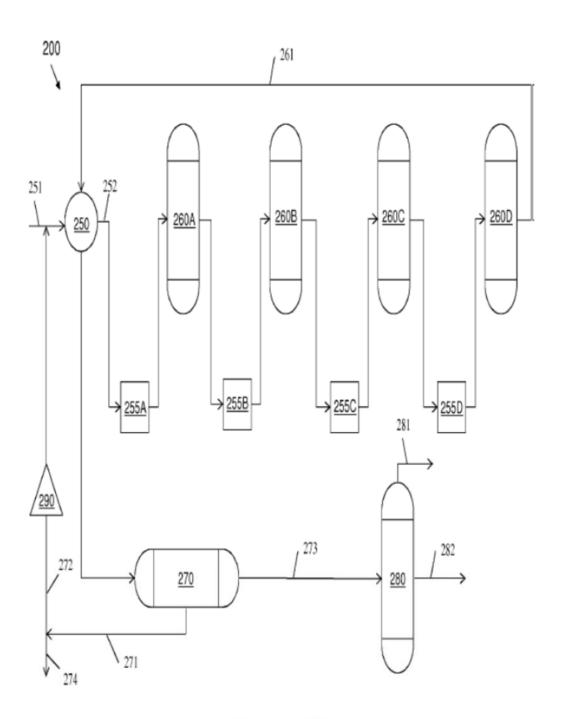


Fig. 2 (Estado de la técnica)

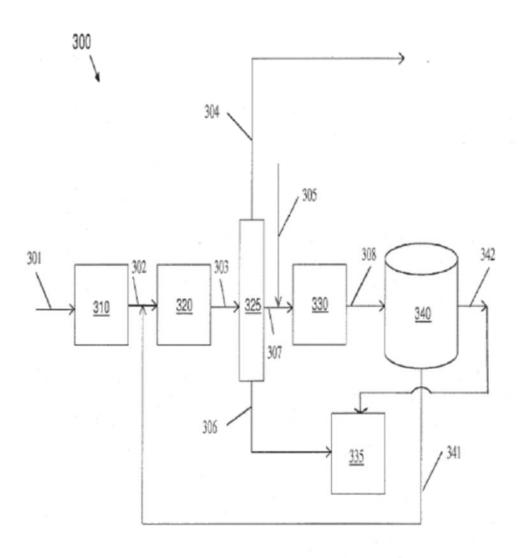


Fig. 3

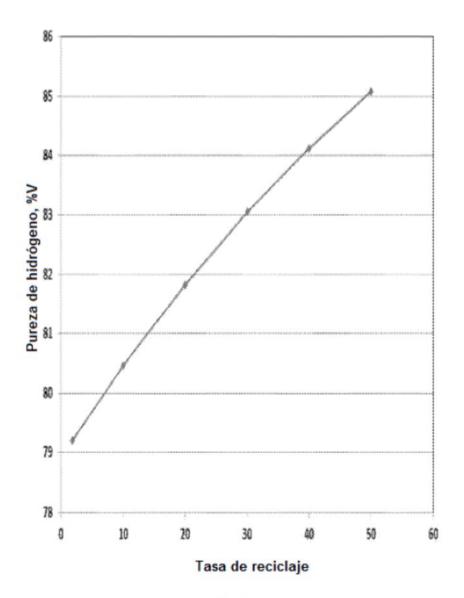


Fig. 4