

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE C.C. QUÍMICAS
Departamento de Ingeniería Química



**PURIFICACIÓN DE PARAFINAS DE PETRÓLEO POR
HIDROGENACIÓN CATALÍTICA**

**MEMORIA PRESENTADA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
POR Jesús Sánchez Caba**

Bajo la dirección del Doctor:
Francisco Rodríguez Somolinos
Madrid, 2003

ISBN: 84-669-1845-0

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Ingeniería Química

**PURIFICACIÓN DE PARAFINAS DE
PETRÓLEO POR
HIDROGENACIÓN CATALÍTICA**

Tesis Doctoral

JESÚS SÁNCHEZ CABA

Madrid, 2.003

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Ingeniería Química

**PURIFICACIÓN DE PARAFINAS DE
PETRÓLEO POR
HIDROGENACIÓN CATALÍTICA**

MEMORIA
que para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas
presenta
Jesús Sánchez Caba

Director: Francisco Rodríguez Somolinos
Madrid, 2.003

El presente trabajo ha sido realizado bajo la dirección del Prof. Dr. D. Francisco Rodríguez Somolinos, a quien deseo expresar mi más profundo y sincero agradecimiento.

Mi gratitud a los compañeros que colaboraron en la fase experimental de esta Investigación, con especial reconocimiento a D. Jorge Insa Monesma.

Finalmente, quede constancia de mi agradecimiento a la Dirección de Tecnología de Repsol YPF por haberme facilitado los medios necesarios para la publicación de este trabajo.

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Ingeniería Química

**PURIFICACIÓN DE PARAFINAS DE
PETRÓLEO POR
HIDROGENACIÓN CATALÍTICA**

Tesis Doctoral

JESÚS SÁNCHEZ CABA

Madrid, 2.003

PURIFICACIÓN DE PARAFINAS DE PETRÓLEO POR HIDROGENACIÓN CATALÍTICA

ÍNDICE

1.- Introducción.

2.- Hidrogenación de parafinas.

2.1.- Las parafinas.

- 2.1.1.- Generalidades.
- 2.1.2.- Obtención.
 - * 2.1.2.1.- Destilación a vacío
 - * 2.1.2.2.- Desasfaltado
 - * 2.1.2.3.- Eliminación de hidrocarburos aromáticos
 - * 2.1.2.4.- Desparafinado
 - * 2.1.2.5.- Fraccionamiento
 - * 2.1.2.6.- Terminología utilizada
- 2.1.3.- Composición química.
 - * 2.1.3.1.- Peso molecular
 - * 2.1.3.2.- Contenido de parafinas lineales y ramificadas
 - * 2.1.3.3.- Constituyentes aromáticos y polares
 - * 2.1.3.4.- Impurezas
 - * 2.1.3.5.- Estructura o carácter cristalino
 - * 2.1.3.6.- Separación de las parafinas en diferentes grupos estructurales
- 2.1.4.- Propiedades.
 - * 2.1.4.1.- Físicas
 - * 2.1.4.2.- Funcionales
 - * 2.1.4.3.- Químicas

- 2.1.5.- Aplicaciones
 - * 2.1.5.1.- Velas
 - * 2.1.5.2.- Recubrimiento de quesos
 - * 2.1.5.3.- Cerillas
 - * 2.1.5.4.- Papel y cartón
 - * 2.1.5.5.- Adhesivos de fusión en caliente o “hot melts”
 - * 2.1.5.6.- Vaselinas
 - * 2.1.5.7.- Emulsiones para tableros
 - * 2.1.5.8.- Protección del caucho
 - * 2.1.5.9.- Otras aplicaciones
- 2.1.6.- Mercados.
 - * 2.1.6.1.- Mercado mundial y europeo
 - * 2.1.6.2.- Mercado español

2.2.- Refino de parafinas.

- 2.2.1.- Proceso de acabado con tierras decolorantes
- 2.2.2.- Refino con ácido sulfúrico y tierras
- 2.2.3.- Refino por percolación con bauxita
- 2.2.4.- Refino por hidrogenación
 - * 2.2.4.1.- Reacciones
 - * 2.2.4.2.- Variables
 - * 2.2.4.3.- Catalizadores
 - * 2.2.4.4.- Razones de su auge actual

3.- Programación de la experimentación.

3.1.- Estructura.

- 3.1.1.- Selección del catalizador
- 3.1.2.- Estudio de las diferentes alimentaciones
- 3.1.3.- Calidad de los productos obtenidos
- 3.1.4.- Desarrollo del conocimiento o “know how” del proceso
- 3.1.5.- Metodología seguida.

3.2.- Equipo experimental (Planta piloto).

- 3.2.1.- Consideraciones previas
- 3.2.2.- Descripción del diagrama de flujo
- 3.2.3.- Relación de servicios auxiliares

3.3.-Procedimiento operativo.

- 3.3.1.- Puesta en marcha.
 - * 3.3.1.1.- Carga del catalizador
 - * 3.3.1.2.- Carga de la alimentación
 - * 3.3.1.3.- Ajuste de la presión de la planta
 - * 3.3.1.4.- Ajuste de la temperatura de operación
- 3.3.2.- Pretratamiento del catalizador (sulfuración)
- 3.3.3.- Toma de muestras
- 3.3.4.- Parada normal de la planta

3.4.- Técnicas analíticas.

- 3.4.1.- Análisis cromatográfico de la distribución de hidrocarburos
- 3.4.2.- Contenido de parafinas normales por aducción con tamices moleculares
- 3.4.3.- Absortividad al ultravioleta
- 3.4.4.- Material carbonizable.
- 3.4.5.- Azufre.
- 3.4.6.- Ensayo FDA
- 3.4.7.- Olor.
- 3.4.8.- Carácter cristalino por microscopía.
- 3.4.9.- Propiedades de los catalizadores.
 - * 3.4.9.1.- Superficie específica.
 - * 3.4.9.2.- Volumen de poros.
 - * 3.4.9.3.- Resistencia mecánica del lecho catalítico
 - * 3.4.9.4.- Resistencia a la rotura de los granos individuales.

4.- Resultados. Interpretación y discusión.

4.1.- Selección del catalizador

- 4.1.1.- Influencia del tamaño de partícula.

- 4.1.2.- Efecto del contenido de metales (serie Ni-Mo)
- 4.1.3.- Influencia del tipo de metales.
- 4.1.4.- Catalizadores de Ni-W
 - * 4.1.4.1.- Influencia del contenido de metales
 - * 4.1.4.2.- Influencia de la porosidad del soporte
 - * 4.1.4.3.- Efecto combinado del contenido de metales y porosidad del soporte.

4.2.- Estudio de las variables de operación.

- 4.2.1.- Influencia de la naturaleza de la carga sobre las condiciones de operación.
 - * 4.2.1.1.- Parafina de “Spindel” (PWS)
 - * 4.2.1.2.- Parafina de “Light Neutral” (PWL)
 - * 4.2.1.3.- Parafina de “Medium Neutral” (PWM)
 - * 4.2.1.4.- Parafina de “Heavy Neutral” (PWH)
 - * 4.2.1.5.- Parafina de “Bright Stock” (PWB)
 - * 4.2.1.6.- Discusión
- 4.2.2.- Influencia de las variables del proceso
 - * 4.2.2.1.- Temperatura
 - * 4.2.2.2.- Presión
 - * 4.2.2.3.- Velocidad espacial.

4.3.- Calidad de los productos obtenidos.

- 4.3.1.- Parafinas macro y semimicrocristalinas: cambios experimentados durante su hidrogenación
 - * 4.3.1.1.- Olor
 - * 4.3.1.2.- Azufre
 - * 4.3.1.3.- Carbonizables
 - * 4.3.1.4.- Absorción al ultravioleta
 - * 4.3.1.5.- Ensayo FDA
 - * 4.3.1.6.- Estabilidad térmica
 - * 4.3.1.7.- Estabilidad a la luz Ultravioleta.
- 4.3.2.- Calidad de las parafinas microcristalinas.
 - * 4.3.2.1.- Propiedades de las parafinas hidrogenadas
 - * 4.3.2.2.- Susceptibilidad de las parafinas microcristalinas hidrogenadas al refino con ácido y tierras

- * 4.3.2.3.- Susceptibilidad de las parafinas microcristalinas hidrogenadas al refinado con tierras
- * 4.3.2.4.- Calidades posibles de obtener en función del grado de refinado

5.- Desarrollo de un proceso industrial.

5.1.- Sulfuración de catalizadores.

5.2.- Influencia de la presión parcial de H₂S en el hidrorrefino de parafinas y evaluación de la constante de equilibrio

5.3.- Influencia de la velocidad lineal del gas.

5.4.- Estudio de vida

5.5.- Regeneración del catalizador N-220.

- 5.5.1.- Condiciones de la regeneración
- 5.5.2.- Control de la regeneración

5.6.- Análisis de los catalizadores usados.

5.7.- Influencia del color original de la parafina sobre las condiciones de operación.

5.8.- Filtración de parafinas

- 5.8.1.- Filtración de la alimentación
- 5.8.2.- Filtración de la parafina hidrogenada
 - * 5.8.2.1.- Filtración con papel de filtro
 - * 5.8.2.2.- Filtración con membranas millipore

5.9.- Tratamiento de acabado.

- 5.9.1.- Influencia del tamaño de partícula.
- 5.9.2.- Ensayo de vida
- 5.9.3.- Estimación de la vida de la tierra de acabado.
- 5.9.4.- Cambios de alimentación. Histéresis de la planta

6.- Conclusiones.

6.1.- Catalizador

6.2.- Influencia de las variables de proceso

6.3.- Calidad del producto obtenido, especificaciones y condiciones de operación

7.- Bibliografía.

1.- INTRODUCCION.

Se conocen con el nombre de parafinas a los hidrocarburos saturados obtenidos en el refino de los aceites lubricantes. Desde el punto de vista químico, las parafinas provenientes del petróleo son alcanos en los que predominan las cadenas de carbono lineales con longitudes entre los C20 y los C60, acompañadas de cadenas que presentan ramificaciones de C1-C6 y de hidrocarburos que contienen en uno o varios ciclos de 5 ó 6 átomos de carbono (**Iznar, 2.001, y Musser, 1.998**)

Las parafinas presentan una coloración amarillenta o marrón debido, fundamentalmente, a la presencia de pequeñas cantidades de aceite, de compuestos de S, O y N y de compuestos policíclicos aromáticos de inestable coloración a la luz o rayos ultravioleta y con potencial efecto cancerígeno. La cantidad de estos componentes varía según el crudo de origen y el corte de destilación del que proceden y su color depende de su composición y de los tratamientos térmicos que hayan experimentado durante su procesado y almacenamiento. El aceite está comprendido entre el 0 y el 1,5 % en peso, el azufre varía entre 30 y 4.000 ppm y el contenido de aromáticos es generalmente inferior al 0,5 %.

Para evitar estos inconvenientes, las parafinas se someten a diversos procedimientos de refino que eliminan las impurezas citadas y permiten su utilización en envases para alimentos, cumpliendo especificaciones muy rigurosas: “Codex” francés, “Codex” alemán y, especialmente, el ensayo americano de la “Food and Drug Administration” (FDA). La exigencia del cumplimiento de las especificaciones de las farmacopeas europeas y americana se ha ido ampliando a numerosas aplicaciones de las parafinas, de forma que actualmente su uso en la envoltura de alimentos: queso, vegetales, adhesivos utilizados en envases alimentarios, papel parafinado, etc., requiere ya productos exentos totalmente de los componentes mencionados.

La eliminación de los compuestos polares y poliaromáticos se ha efectuado tradicionalmente mediante el refino de las parafinas con ácido sulfúrico y tierras. Este procedimiento adolece de graves dificultades, tal como se expone a continuación:

Inconvenientes técnicos del refino con ácido y tierras

- Tratamiento en discontinuo.

- Escasa selectividad de la reacción y en consecuencia bajos rendimientos
- Requerimiento de un proceso de desodorización final
- Imposibilidad de aplicarlo a parafinas altamente ramificadas o microcristalinas
- Generación de residuos tóxicos.

Inconvenientes económicos del refino con ácido y tierras

- Dificil mecanización del proceso al operar con barros ácidos
- Mano de obra elevada por los numerosos tratamientos realizados
- Altos costes de mantenimiento por operar con productos muy corrosivos.
- Baja capacidad de producción por los bajos rendimientos obtenidos.
- Altos costes de producción.

Debido a estos inconvenientes, se ha realizado un estudio técnico-económico para analizar la posibilidad de sustituir el refino con ácido y tierras por un proceso de hidrogenación catalítica. De este estudio cabe destacar los siguientes aspectos:

El mercado mundial de parafinas en el año 1.997 fue de 3.090 kt/año, con un balance de producción y consumo que presenta un excedente moderado, siendo Europa una de las áreas geográficas claramente deficitarias y España uno de los países que presenta un déficit más acusado en el citado balance.

España tiene unas necesidades de 95.000 toneladas/año de materia prima, de las cuales 70.000/75.000 son para consumo propio y 25.000 se destinan a la exportación en forma de especialidades. Frente a estas necesidades la producción española solo alcanza en torno a las 60.000 t/año, lo que hace necesario importar anualmente unas 35.000 toneladas. Esta situación no va a alterarse ya que la producción española de parafinas no podrá aumentar, aunque lo haga su demanda, toda vez que la misma está ligada a la producción de lubricantes y ésta se encuentra estancada desde los 10 últimos años y sin visos de que la situación evolucione.

La demanda nacional de parafinas de calidad alimentaria o FDA es del orden de 35.000 t/año. La producción nacional sólo cubre unas 15.000 t/año, a través de la planta de hidrogenación de

Algeciras, importándose el resto del mercado internacional. Es decir, en España hay mercado para producir 20.000 t/año más de parafinas de calidad FDA.

El precio de las parafinas FDA es de unos 0,3 €/kg superior al de las parafinas que no satisfacen este requerimiento, de manera que una parafina de calidad estándar pasa de un precio de 0,5 a 0,8 €/kg si cumple la citada especificación. Si la parafina es microcristalina, la calidad FDA llega a alcanzar un valor en el mercado de 1,1 €, precio que se encuentra más próximo al de una especialidad química que al de un subproducto del refino de petróleo. El mercado de parafinas FDA tiende a aumentar ya que las aplicaciones de gran volumen, que hasta la fecha no han exigido este requerimiento, tales como el mercado de velas, empiezan a exigir esta característica.

El estudio bibliográfico realizado ha tenido por objeto obtener información sobre los procesos de hidrogenación catalítica y tipos de catalizadores empleados. De este estudio se desprende que numerosas compañías petrolíferas están sustituyendo sus procesos de refino basados en ácido sulfúrico y tierras por procesos de hidrogenación catalítica. La información analizada pone de manifiesto que los procesos de hidrogenación permiten obtener parafinas de la misma calidad que la alcanzada por el proceso de tratamiento con ácido y tierras.

El tipo de catalizadores empleados es muy diverso y extenso. El catalizador varía según el proceso comercial estudiado, pero existe una amplia concordancia en cuanto a los metales utilizados, siendo los más habituales los constituidos por Ni-Mo, Co-Mo y Ni-W, obteniéndose con todos ellos una calidad de producto similar. Las ventajas de la hidrogenación sobre el refino ácido pueden resumirse en que:

- No contamina.
- No produce subproductos.
- Permite rendimientos más elevados: ≥ 98 % en peso sobre carga frente al 90 % del refino con ácido y tierras
- Procedimiento simple y continuo.
- Mayor versatilidad en cuanto a tratamiento de cargas, permitiendo obtener parafinas microcristalinas de calidad FDA.
- Más económico según se desprende de la bibliografía.

Para comparar los costes del tratamiento con ácido y tierras con los del proceso de hidrogenación de parafinas se han tenido en cuenta los siguientes aspectos:

- Propiedades y costes de las materias primas.
- Calidad de los productos a obtener.

Los costes de operación por tonelada de carga tratada se han obtenido como la suma de:

➤ Costes variables:

- * Servicios: energía eléctrica, vapor de “stripping”, vapor de alta presión, vapor de baja presión, agua de refrigeración, agua atemperada, etc.
- * Materias primas: nitrógeno, hidrógeno, ácido sulfúrico, tierras, hidróxido cálcico, combustible, eliminación de subproductos, etc.

➤ Costes fijos:

- * Conservación.
- * Mano de obra.
- * Catalizador (suponiendo que no es regenerable)

Con estos datos se obtienen los siguientes costes totales de refino por tonelada tratada para el año 2.001:

	<u>Acido y tierras</u>	<u>Hidrogenación</u>	<u>Diferencia</u>
M. Prima: coste de 1 t de parafina fraccionada, €..	-----	412,93-----	-----
Costes totales (fijos más variables)/t, €	138,91	63,23	75,25
Rendimiento en el refino, en % en peso.....	89	98	9
Coste de producción de 1 t de parafina FDA, €.....	620,03	485,88	134,15
Precio de venta, €/t	-----	781,32-----	-----
Margen bruto, €/t	161,29	295,44	134,15

De estos datos se deduce que:

- El coste de tratamiento por tonelada producida es un 55 % menor en el caso de la hidrogenación.

- Incluyendo el rendimiento y coste de la materia prima, el coste unitario (referido a una tonelada producida) es un 22 % inferior en el refino por hidrogenación.
- El margen bruto, por tonelada de parafina FDA, es un 83 % superior en la hidrogenación.
- La inversión requerida para una planta de hidrogenación de 20.000 t/año, que es del orden de 6.000.000 €, cuando la tecnología es propia y los costes de I+D se consideran hundidos, se recupera con el ahorro de costes que proporciona una producción de 44.800 toneladas, es decir en un periodo de 2,25 años.
- La rentabilidad de la inversión, considerando ventas, costes, amortizaciones, impuestos y flujos de caja generados en 10 años es del 25 %.

En el proceso de hidrogenación de parafinas el azufre y nitrógeno orgánicos presentes en la parafina son convertidos, respectivamente, en sulfuro de hidrógeno y amoníaco. Simultáneamente los aromáticos y poliaromáticos, responsables del color, olor e inestabilidad, son hidrogenados, transformándose en los correspondientes compuestos saturados.

Las dificultades inherentes a este proceso dimanar de las bajas dosis en las que se encuentran presentes los componentes a eliminar. Es conocido en la industria del petróleo que los procesos de desulfuración permiten eliminar el azufre con relativa facilidad cuando se trata de reducir su presencia desde concentraciones elevadas, del orden del 1-2 %, hasta niveles de 50-100 ppm, y que las mayores dificultades surgen cuando se pretende alcanzar niveles inferiores a las 10 ppm. En este último caso, el azufre se encuentra ligado a moléculas con impedimentos estéricos más que notables, de tal modo que resulta difícil su contacto con el hidrógeno y los centros activos del catalizador. En las parafinas FDA el azufre debe encontrarse por debajo de 5 ppm. Igualmente sucede con los aromáticos, que han de ser eliminados totalmente, no permitiéndose la presencia de agentes cancerígenos ni siquiera a niveles de 0,5 ppm. Lo mismo sucede con la presencia de cualquier agente contaminante que confiera olor a la parafina, que ha de ser completamente eliminado. La parafina ha de ser completamente blanca en estado sólido e incolora y transparente en estado fundido. Las dificultades se deben, por lo tanto, no a cuanto hay que eliminar sino hasta qué nivel hay que eliminar, por ello los estudios a realizar deben cubrir los siguientes aspectos:

- Desarrollo de catalizadores con un balance óptimo de funciones, altamente selectivos, capaces de reducir hasta el nivel deseado los componentes citados, sin que se produzca isomerización de parafinas lineales a isoparafinas, que daría lugar a la presencia de aceite, con el consiguiente deterioro de las propiedades exigibles a la parafina, ni craqueo, que ocasionaría una pérdida de rendimiento. Esto supondrá estudiar, entre otras, las siguientes características:
 - Naturaleza química del soporte
 - Influencia del tamaño de partícula
 - Influencia de la porosidad del soporte
 - Tipo de metales más adecuado
 - Influencia del contenido en metales

- Desarrollo de métodos específicos para la fabricación a escala de laboratorio e industrial de tales catalizadores, lo que hará necesario estudiar su:
 - Impregnación
 - Secado
 - Sulfuración
 - Análisis de catalizadores nuevos y usados
 - Regeneración

- Diseño y construcción de una planta piloto específicamente adaptada a la naturaleza de las alimentaciones a tratar.

- Relación entre la naturaleza de las diferentes cargas a tratar y las condiciones de operación necesarias para conseguir la calidad exigida por la FDA.

- Influencia de las condiciones de operación sobre la calidad del producto obtenido:
 - Temperatura
 - Presión

- Velocidad espacial
- Relación hidrógeno/carga

- Desarrollo de métodos analíticos que permitan cuantificar la concentración final de los componentes parcialmente eliminados:
 - Ensayo FDA de sustancias cancerígenas
 - Azufre a niveles de 1-2 ppm (Niquel Raney)
 - Absortividad al ultravioleta
 - Sustancias carbonizables
 - Cromatografía gas-líquido
 - Formación y evolución de peróxidos

- Diseño de una planta industrial con tecnología propia que exigirá, además, estudiar aspectos tales como:
 - Ensayo de vida del catalizador seleccionado.
 - Influencia de la presión parcial del H₂S en la calidad de la parafina hidrogenada y evaluación de la constante de equilibrio.
 - Influencia de la historia térmica de la alimentación sobre la calidad de la parafina hidrogenada.
 - Eliminación de contaminantes presentes en la alimentación
 - Tratamientos de acabado del producto hidrogenado

2.- HIDROGENACION DE PARAFINAS.

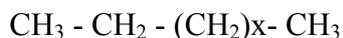
2.1.- LAS PARAFINAS.

2.1.1.- GENERALIDADES.

Las parafinas son hidrocarburos saturados procedentes de la destilación a vacío del petróleo y de las posteriores etapas de refinado a que son sometidas las fracciones o cortes para obtener los aceites lubricantes **(ISE, 2.001b)**. Un destilado a vacío de crudo parafínico cuenta en su composición con una proporción importante, en torno al 15 % en peso de parafinas, sólidas a temperatura ambiente y que por tanto han de ser separadas para que los aceites lubricantes posean puntos de congelación igual o inferiores a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$. En los puntos 2.1.2.4 y 2.1.2.5 se verá con más detenimiento como se obtienen industrialmente las parafinas.

Desde el punto de vista químico, las parafinas provenientes del petróleo son hidrocarburos saturados, alcanos, en los que predominan principalmente las cadenas de carbono lineales con longitudes entre los C₂₀ y los C₆₀, acompañadas de cadenas que presentan ramificaciones de C₁-C₆ y ciclos saturados con 5 ó 6 átomos de carbono. Según la forma estructural de la cadena existen dos tipos de parafinas **(Iznar, 2.001, y Musser, 1.998)**:

- Normal parafinas o de cadena lineal (n-parafinas): Son alcanos saturados cuya estructura molecular es prácticamente lineal. Su fórmula química es $\text{C}_n \text{H}_{2n+2}$, donde $n > 20$



siendo “x” la longitud de la cadena, que varía aproximadamente de 17 a 57. Sus pesos moleculares están comprendidos entre los 280 y 840.

- Isoparafinas o de cadena ramificada: Son hidrocarburos saturados (alcanos) en cuya estructura molecular predominan las cadenas ramificadas. Estas ramificaciones están principalmente constituidas por radicales lineales, C₁-C₆, o bien ciclos de 5 ó 6 carbonos.

El esquema que se presenta a continuación es una simplificación de la estructura química de estas moléculas, referido a radicales de tipo lineal.

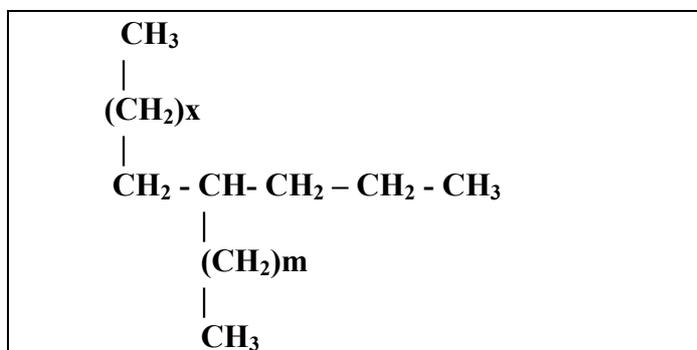


Fig. 2.1. Esquema de estructura química de una parafina.

Las parafinas normales de un determinado número de átomos de carbono están acompañadas por parafinas ramificadas o isoparafinas y por cicloparafinas del mismo número de átomos de carbono. Por ejemplo: las cadenas con 30 átomos de carbono lineales coexisten con una o varias cadenas de otros 30 átomos de carbono totales, que se presentan en forma de estructuras ramificadas con diferentes radicales metilo, etilo... y también con una o varias moléculas de 30 átomos de carbono, de los cuales 5 ó 6 están integrados como grupos ciclopentilos o ciclohexilos. El predominio de unas u otras estructuras determinará las características del producto.

En el apartado 2.1.3, dedicado a conocer la composición de las parafinas, se expone con todo detalle sus diferentes constituyentes, incluyendo, además de los hidrocarburos saturados, otros minoritarios, como son los hidrocarburos aromáticos y los compuestos polares que contienen en su molécula azufre y nitrógeno

Aunque el trabajo que se presenta se ha realizado sobre parafinas derivadas del petróleo, por ser hoy día las más ampliamente utilizadas por su abundancia y coste, seguidamente se da cuenta de las obtenidas también a partir de otras fuentes (**ISE, 2.001b**) :

- Minerales:
- Petróleo
- Ozoquerita

- Montana
- Animales:
 - Mamíferos (ballena), insectos (abejas), etc.
- Vegetales:
 - Carnauba, Candelilla, etc.
- Síntesis química:
 - Fischer-Tropsch
 - Ceras polietilénicas

Las parafinas minerales ozoquerita y montana y las animales y vegetales están constituidas por ésteres de ácidos grasos, alcoholes, cetonas, ácidos carboxílicos y cantidades minoritarias de hidrocarburos. A veces, en la industria, se las conoce con el nombre de ceras. Dada su composición, son fácilmente diferenciables del resto de las parafinas por espectroscopía infrarroja y otras técnicas.

Las parafinas de Fischer-Tropsch se obtienen a partir del gas de síntesis (“Syngas”) producido por reformado del gas natural o gasificación del carbón (ISE, 2001a):

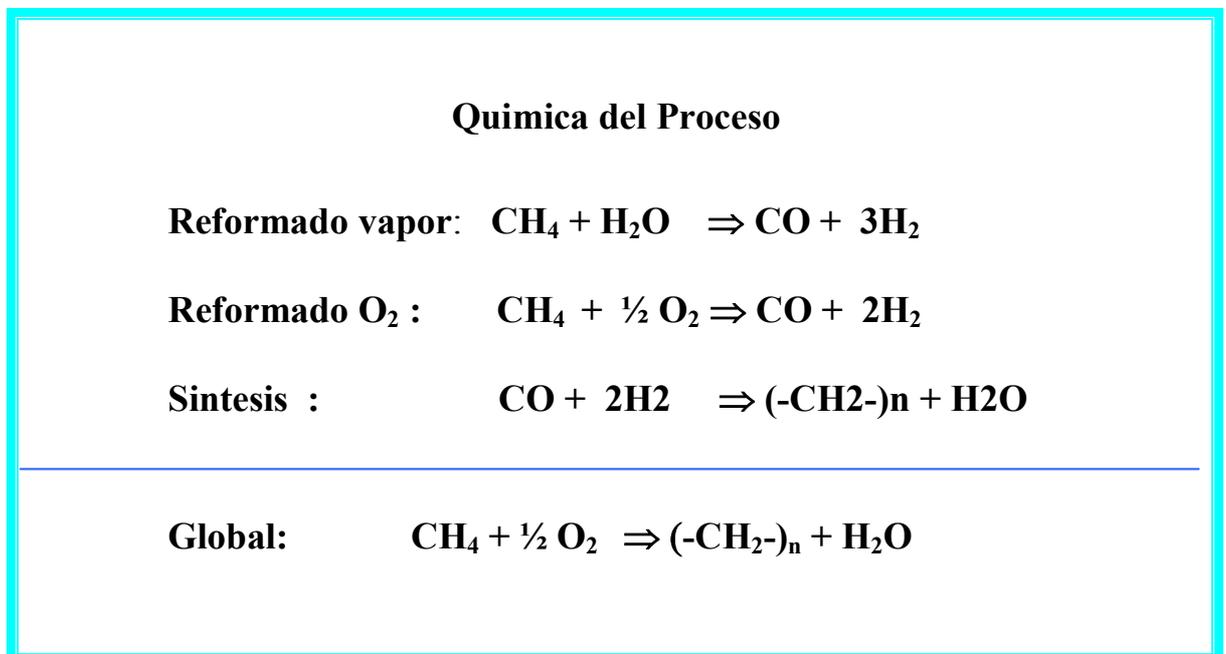


Fig. 2.2.- Reacciones del proceso de obtención de parafinas Fischer Tropsch.

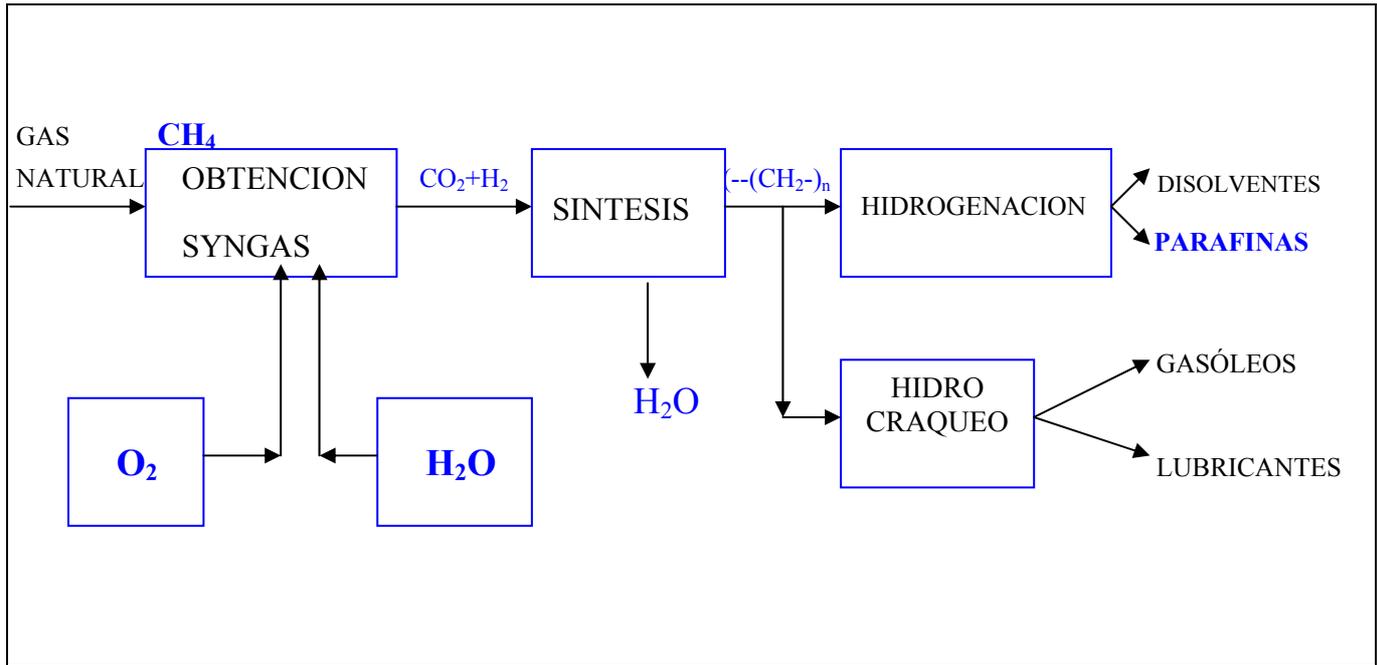


Figura 2.3.- Diagrama del proceso Fischer-Tropsch de obtención de parafinas.

Las ceras de Fischer-Tropsch están constituidas exclusivamente por hidrocarburos saturados lineales y ramificados, diferenciándose de las parafinas de petróleo por carecer de cicloparafinas, de componentes aromáticos y de compuestos polares. La ausencia de los componentes citados las hace prometedoras en muchas aplicaciones, pero su precio no es aún competitivo.

Las ceras polietilénicas se obtienen por polimerización del polietileno, es decir:



Se obtienen largas cadenas saturadas lineales, con pequeñas ramificaciones de grupos CH_3 , y poseen pesos moleculares de 2.000 a 4.000. Su principal característica es su elevado punto de fusión, por lo que se utilizan como aditivo para reforzar esta propiedad en las parafinas de origen petrolífero. De este modo, se pueden emplear en el parafinado de papel, pues elevan el “blocking point” o temperatura que aguantan dichos papeles sin unirse o pegarse unos con otros.

La nomenclatura de las parafinas es muy variada porque se hace en función de diferentes propiedades:

- Origen
- Naturaleza cristalina (grado de cristalinidad, dependiente de los hidrocarburos presentes)
- Contenido en aceite (dependiente del proceso de obtención o grado de desaceitado)
- Grado de refinado (dependiente, para un mismo contenido de aceite, del proceso de purificación final)

Una vez comentadas las diferentes denominaciones que se les dan en función de su origen, se pasa a exponer los nombres que reciben dependiendo de los hidrocarburos que predominan en su composición, que son los que determinan su grado de cristalinidad.

Las parafinas, tal y como se ha descrito, forman largas cadenas moleculares. Estas cadenas son más o menos flexibles y móviles; la red que establecen se caracteriza por la variación estadística de sus dimensiones y de su orientación, siendo imposible tener la estructura típica cristalina, que consiste en la repetición de una unidad denominada celda. De todas formas, es frecuente encontrar regiones donde las cadenas están más o menos en disposición paralela y empaquetadas formando cristales, acompañadas por regiones amorfas.

Atendiendo al tipo de empaquetamiento o alineación se puede distinguir entre **(ISE, 2.001b)**:

- **Parafinas Macrocristalinas (“paraffin wax”)**: Su estructura química está compuesta por cadenas principalmente lineales, denominadas normal parafinas, con ligeras proporciones de cadenas ramificadas (isoparafinas). Están constituidas por moléculas de 20-40 átomos de carbono. Proceden del desparafinado de los aceites ligeros obtenidos en las unidades de vacío: “Spindel” (SP), Ligero o “Light Neutral”(LN) y Medio o “Medium Neutral” (MN). Su estructura cristalina es fácilmente apreciable por microscopía electrónica de barrido debido al alineamiento más o menos paralelo de sus largas cadenas lineales.(Figura 2. 4).

El porcentaje de parafinas normales varía del 90 al 60 %, según se va perdiendo el carácter macrocristalino, que disminuye a medida que aumenta el peso molecular medio de la fracción o corte de vacío del que son obtenidas. Son macrocristalinas las parafinas correspondientes a los cortes o aceites “Spindel”, Ligero y Medio. Sus principales características son:

- Pesos moleculares bajos, entre 280 y 560.
 - Cristales grandes en aguja o en planos. Grandes calores latentes de cristalización.
 - Productos sólidos a temperatura ambiente.
 - Puntos de fusión entre 40 y 70 °C.
 - Alta fluidez y baja viscosidad (menos de 6 cSt a 100 °C).
 - Duras y frágiles.
 - Rígidas.
 - Fusión nítida.
 - No adherentes.
 - Exudan el aceite que contienen.
-
- **Parafinas Semimicrocristalinas:** Productos cuyos puntos de fusión varían aproximadamente entre 60-80 °C. Son hidrocarburos saturados cuyo porcentaje de n-parafinas está comprendido entre el 60 y el 40 %. Proceden de los cortes de los aceites más pesados de la torre de vacío (HN o “Heavy Neutral”). Su viscosidad a 100 °C es menor de 10 cSt

 - **Parafinas Microcristalinas:** Hidrocarburos saturados en los que predominan las cadenas ramificadas de poca longitud, denominados isoparafinas, y las cadenas con sustituyentes nafténicos o ciclos saturados de 5 ó 6 carbonos. Los porcentajes de n-parafinas son inferiores al 30 %, correspondiendo el resto a isoparafinas y cicloparafinas o naftenoparafinas. Están constituidas por moléculas de 30-60 átomos de carbono. Proviene del desparafinado de los aceites residuales de petróleo que se producen en el proceso de desasfaltado (BSD o “Bright Stock” desasfaltado). Sus puntos de fusión son del orden de 70 a 90 °C. Sus principales propiedades son:
 - Pesos moleculares medios, entre 420 y 840.
 - Cristales pequeños (amorfas).

- Mayores afinidades por el aceite que las parafinas macrocristalinas.
- Puntos de fusión entre 70 y 100 °C.
- Baja fluidez y viscosidad media (entre 10 y 20 cSt a 100 °C)
- Plásticas.
- Flexibles.
- Fusión progresiva, no nítida.
- Adhesivas.

Su “cristalización” se produce por agregación de moléculas con una geometría menos lineal, (isoparafinas), lo que conduce a que sus cristales sean más pequeños que los formados por cadenas lineales (figura 2.5.) A pesar de las apreciables diferencias existentes entre las parafinas macro y microcristalinas, ambos tipos tienen en común muchas otras propiedades: inercia química, hidrofobicidad, etc.

Después de los comentarios efectuados sobre los términos macrocristalino y microcristalino, hay que pensar en la existencia de un ensayo que permita visualizar estas diferencias por el tamaño real de los cristales. En efecto, su examen por microscopía electrónica de barrido permite comprobar el distinto tamaño de cristal de ambos tipos de parafinas, como se pone de manifiesto en las figuras 2.4 y 2.5 (**Iznar, 2001**). También se han obtenido microfotografías que muestran la estructura cristalina de las parafinas utilizando luz polarizada transmitida (50X) (**Repsol, 1979**). **Dorset (2.000)** ha determinado, por difracción de electrones, que una parafina sintética $n\text{-C}_{35}\text{H}_{72}$ tiene una estructura cristalina ortorómbica.

Como norma general, se ha de considerar que a medida que aumenta el intervalo de destilación del corte del que proceden, las parafinas tendrán mayor número de átomos de carbono, mayor peso molecular, mayor punto de fusión, mayor viscosidad, etc., y menor contenido en normal parafinas, disminuyendo su tendencia a formar cristales. Predomina así su carácter microcristalino en detrimento de su carácter macrocristalino.

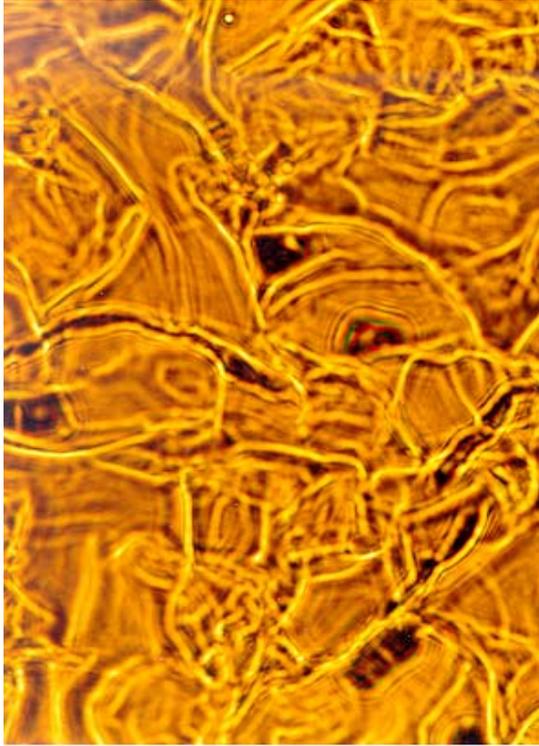


Figura 2.4.- Parafina macrocristalina.

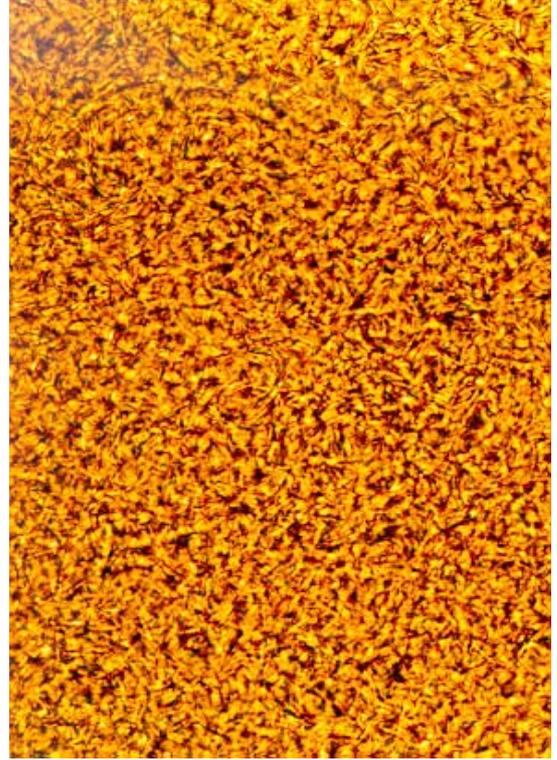


Figura 2.5.-Parafina microcristalina.

Otras denominaciones, quizás de tipo más comercial, pero también utilizadas, son:

- **Parafinas (“paraffin”)**: Son las que se producen directamente en los procesos de refinado del petróleo. Se comercializan generalmente en forma líquida y se utilizan como “commodities” en la industria.
- **Ceras (“wax, cires”)**: Son aquellas que han sido sometidas a diversos procesos de refinado, formulación o aditivación y se venden envasadas, en forma de placas, perlas, etc.

La **clasificación** de las parafinas más universalmente aceptada es la definida por **ASTM-TAPPI (1.963)**, que las ordena en función de su punto de congelación y de su índice de refracción a 212 °F. La clasificación se basa en la posición que tenga la parafina en el ábaco de la figura 2.6, donde la línea de puntos corresponde a los alcanos puros y la línea continua es la divisoria entre parafinas macrocristalinas, por un lado, y parafinas micro y semimicrocristalinas, por otro. La división entre micro y semimicro se hace atendiendo a la viscosidad: las parafinas microcristalinas tienen una viscosidad a 212 °F igual o superior a 10 cSt.

El tramo continuo es una línea recta trazada a partir de los puntos 1,4208 de índice de refracción y 1,4344 de índice de refracción para 110 y 180 °F de punto de congelación, respectivamente.

En efecto, la figura 2.6 expresa el concepto de que las parafinas están compuestas fundamentalmente por hidrocarburos lineales y ligeramente ramificados. Así, si en una parafina dada hubiera los suficientes hidrocarburos altamente ramificados y cíclicos como para atravesar la línea continua, ésta no debería llamarse parafina.

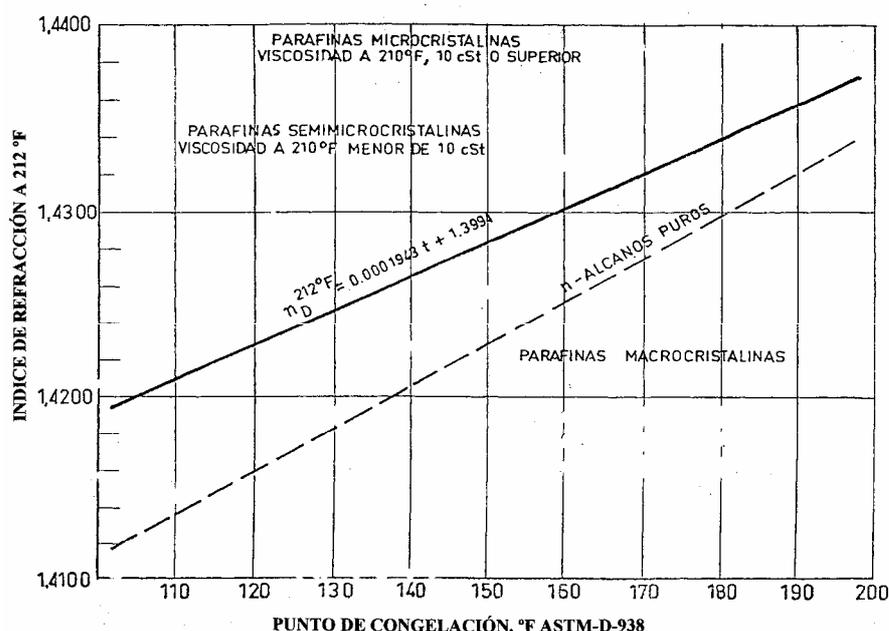


Figura 2.6.- Clasificación de las parafinas según TAPPI.

El ábaco, además de servir para clasificar, permite establecer las siguientes definiciones: Una parafina macrocristalina (o simplemente parafina) de petróleo consiste principalmente en alcanos lineales y está caracterizada por tener un índice de refracción menor que el dado por la siguiente expresión:

$$n_D(212 \text{ °F}) = 0,0001943t + 1,3994$$

donde t es el punto de congelación (ASTM-D-938)

Una parafina semimicrocristalina de petróleo contiene proporciones importantes de hidrocarburos distintos a los alcanos lineales y está caracterizada por tener una viscosidad menor de 10 cSt a 212 °F y un índice de refracción mayor que el dado por la siguiente expresión:

$$n_D(212\text{ °F}) = 0,0001943t + 1,3994$$

donde t es el punto de congelación (ASTM-D-938)

Una parafina microcristalina de petróleo contiene proporciones sustanciales de hidrocarburos diferentes a los alcanos lineales y está caracterizada por tener una viscosidad mayor de 10 cSt a 212 °F y un índice de refracción mayor que el dado por la siguiente expresión:

$$n_D(212\text{ °F}) = 0,0001943t + 1,3994$$

donde t es el punto de congelación (ASTM-D-938)

Este método de clasificación es muy recomendado porque todas las determinaciones en que se basa son sencillas, rápidas, y su reproducibilidad es muy buena.

2.1.2.- OBTENCIÓN.

Las parafinas son un coproducto de la fabricación de lubricantes. Las funciones exigidas a los aceites lubricantes en sus diferentes aplicaciones (motor, turbinas, engranajes, etc.) requieren que éstos tengan unas propiedades de viscosidad, punto de inflamación, etc., que solamente las poseen los hidrocarburos presentes en las fracciones más pesadas del petróleo o de alto punto de ebullición. Por ello, la materia prima para la obtención de los aceites base es el crudo reducido obtenido como fondo o residuo de la destilación atmosférica (**Sánchez, 1.989**).

2.1.2.1.- Destilación a vacío.

El residuo atmosférico se alimenta a una unidad de destilación a vacío. Esta es una unidad básica en cualquier planta de producción de aceites y su misión es la de separar, en fracciones de distinta viscosidad, el crudo reducido procedente de la unidad atmosférica. La unidad de vacío está constituida por una serie de intercambiadores de calor, un horno, una columna de destilación a baja presión, una serie de “strippers” y un sistema de eyectores para generar el vacío. El crudo

reducido se calienta en los intercambiadores, se vaporiza parcialmente en el horno y finalmente se fracciona en la columna en cortes de intervalo de destilación, peso molecular y viscosidad crecientes. Los aceites lubricantes se definen como fracciones obtenidas por destilación no destructiva con intervalos de ebullición desde 370 hasta más de 500 °C. El rango de sus pesos moleculares medios está comprendido entre 250 y 800. En las columnas industriales suelen obtenerse los siguientes productos (**Insa, 1977 y Sánchez, 1.989**):

- Un Gas oil de vacío, por cabeza, que suele representar un 6-10 % en volumen sobre el crudo reducido.
- Destilados: “Spindel”, Ligero, Medio y Pesado, como corrientes laterales, que suponen en conjunto del 40 al 50 % en volumen de la carga.
- Un residuo de vacío, como fondo, que se obtiene con un rendimiento del 40 al 50 % en volumen sobre la carga.

2.1.2.2.- Desasfaltado.

El residuo de la columna de destilación a vacío contiene los compuestos más viscosos y de mayor punto de ebullición del petróleo, constituyendo una excelente materia prima para la fabricación de algunos lubricantes. Sin embargo, a diferencia de las fracciones destiladas, este residuo presenta cantidades apreciables de materias asfálticas de alto peso molecular, que deben ser eliminadas por oxidarse con gran facilidad. La separación del aceite lubricante, llamado “Bright Stock”, del asfalto tiene lugar en una unidad de **desasfaltado con propano**. El proceso de desasfaltado se basa en que el propano a temperaturas de 40 a 60 °C disuelve los hidrocarburos que constituyen el aceite, precipitando los compuestos asfálticos y resinosos. La separación se efectúa en una columna de discos rotativos, en la que el residuo de vacío entra por la parte media, poniéndose en contacto con una corriente ascendente de propano líquido, que disuelve los componentes aceitosos, mientras que el asfalto, insoluble, desciende hacia el fondo del reactor. La unidad trabaja a 25-30 kg/cm², 50-80 °C y una relación propano/residuo de 5/1 a 8/1 en peso. Una vez separado el propano de las corrientes de cabeza y fondo, se obtienen como productos el aceite “Bright Stock”, que se somete, al igual que los restantes aceites destilados, a los procesos posteriores de refinado, y un residuo de desasfaltado, que se utiliza como componente en la fabricación de betunes (**Insa, 1.977 y Sánchez, 1989**).

2.1.2.3.- Eliminación de hidrocarburos aromáticos.

La presencia de cantidades apreciables de hidrocarburos aromáticos confiere a los aceites propiedades reológicas muy deficientes y los hace fácilmente oxidables, por lo que se hace necesaria su eliminación. Los procesos utilizados para ello pueden dividirse en dos grandes grupos.

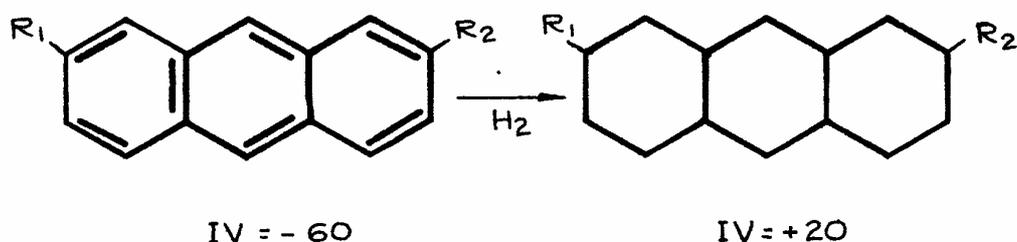
- Tratamientos de extracción con disolventes selectivos: furfural, n-metil pirrolidona, fenol, etc., capaces de separar los compuestos aromáticos.
- Tratamientos de hidrogenación, que eliminan los hidrocarburos aromáticos (y los compuestos sulfurados y nitrogenados) por saturación de los mismos.

En el proceso de **extracción con furfural** (el disolvente más utilizado) el aceite procedente de la destilación a vacío se mezcla, en contracorriente, en un contactor de discos rotativos, con el disolvente, que separa los compuestos aromáticos por solubilidad preferencial. El aceite a refinar se introduce por la parte media de la columna de extracción, donde se encuentra con una corriente descendente de furfural. Se forman dos fases. En la parte superior del reactor se separa la fase denominada “refinado”, que contiene los compuestos más saturados. Por la parte inferior del reactor se extrae la fase rica en componentes aromáticos, compuestos polares y también algunos naftenos, que son arrastrados por el furfural. De ambas corrientes se separa posteriormente el furfural mediante unidades de “flash” y “stripping”, obteniéndose un aceite “refinado” y un componente rico en aromáticos, denominado “extracto aromático”.

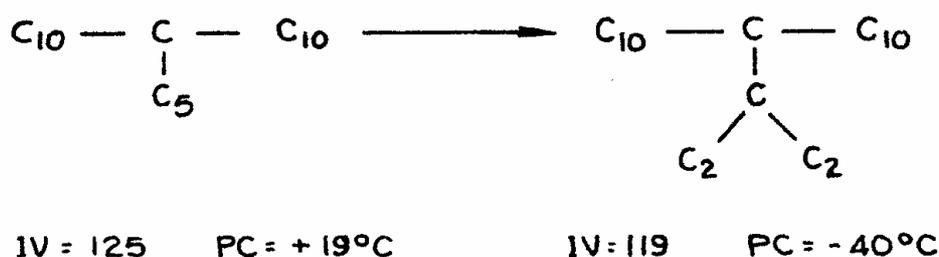
En el proceso de **hidrogenación** tiene lugar la reacción catalítica del hidrógeno con las moléculas del aceite. Si la presión parcial de hidrógeno es pequeña, entre 20 y 50 atm, el proceso se denomina “mild hidrotreating” o “hydrofinishing”, y durante el mismo sólo se eliminan algunos compuestos de azufre, mejorándose propiedades del aceite tales como el color, la estabilidad a la oxidación o la tendencia a la formación de espumas. Cuando la presión es elevada, al proceso se le denomina “severe hidrotreating” o simplemente hidrogenación. En este caso, las presiones, para los catalizadores actuales, se encuentran entre 100 y 150 atm, produciéndose la hidrogenación de aromáticos a naftenos con la mejora sustancial de las propiedades reológicas del aceite, como su Índice de Viscosidad, y, por supuesto, también se produce la desulfuración antes citada, al mismo tiempo que algunas reacciones de craqueo e isomerización. Además de la presión de operación, otras variables del proceso son la relación hidrógeno/aceite, la temperatura y la velocidad espacial

(Repsol, 1.991). A continuación, se indican algunas de las reacciones que tienen lugar durante el proceso de hidrogenación.

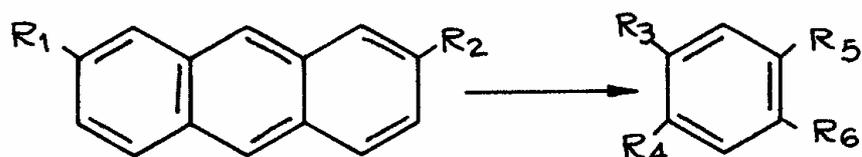
1.- Hidrogenación de poliaromáticos a policíclicos saturados (polinaftenos)



2.- Hidroisomerización de parafinas



3.- Hidrogenación de poliaromáticos a monoaromáticos sustituidos



4.- Otras reacciones: Hidrodesulfuración , Hidrodesnitrificación , Craqueo.

El aceite refinado, es decir, el obtenido después de la reducción de aromáticos, contiene una elevada cantidad de parafinas, por lo que tiene altos puntos de congelación, siendo sólido a temperatura ambiente, y ha de ser desparafinado a continuación.

2.1.2.4.- Desparafinado.

El **desparafinado** tiene por objeto separar las parafinas presentes en el aceite hasta que éste alcance puntos de congelación del orden de $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$. En los procesos actuales, la corriente que se quiere desparafinar se mezcla con disolventes y se enfría. Los disolventes utilizados son normalmente dos, el **tolueno**, disolvente excelente del aceite (y también de la parafina), que permite reducir su viscosidad con vistas a su posterior filtración, y la **metil etil cetona**, que, actuando como antidisolvente, precipita la parafina desde la disolución de tolueno (creando redes cristalinas de parafina suficientemente abiertas como para retener poco aceite en su malla). Ambos disolventes tienen, además, la ventaja de presentar puntos de ebullición lo suficientemente bajos como para permitir su fácil recuperación.

La operación se realiza por contacto del aceite parafinoso con la mezcla de ambos disolventes (50/50 en volumen), enfriamiento hasta la temperatura establecida y separación por filtración de la parafina en filtros rotativos a vacío. El proceso, después de eliminar el disolvente de ambas fracciones, permite obtener un **aceite “desparafinado”** con un punto de congelación de $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ y un producto parafinoso denominado **“gacha parafinosa”** o **“slack wax”**, que contiene todavía un 20-30 % de aceite, siendo inutilizable como aceite o como parafina. A continuación, en la figura 2.7, se muestra un diagrama de bloques del proceso de fabricación de aceites.

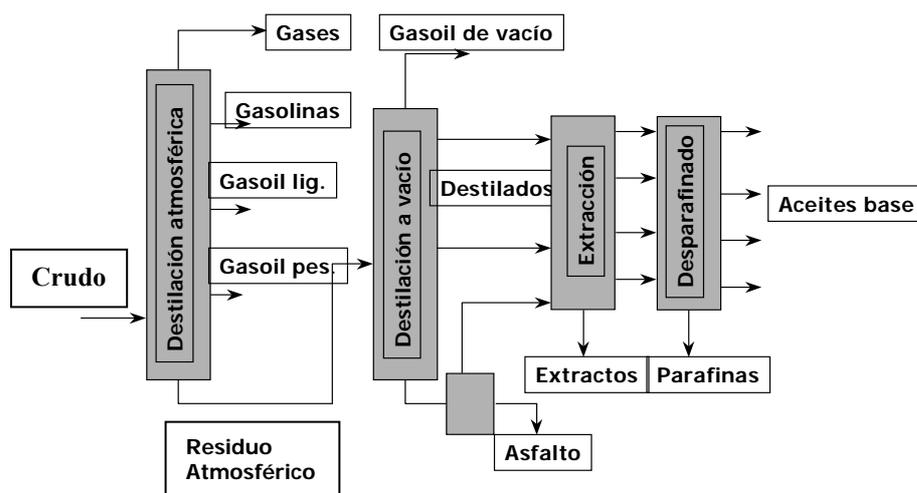


Figura 2.7.- Diagrama de bloques del proceso de refino de lubricantes.
2.1.2.5.- Fraccionamiento.

La **gacha** o **slack wax** es una materia prima excelente para las unidades de craqueo catalítico, pero, como alternativa, puede ser también materia prima para la obtención de parafinas. El proceso clásico parte de la **gacha** y en una primera etapa de tratamiento, de nuevo con metil etil cetona/tolueno, se reduce el contenido en aceite desde el 20-30 % hasta niveles del orden del 5 %. Este producto es conocido como **parafina desaceitada** o de “**repulping**” y ya posee algunas aplicaciones industriales, aunque todavía tiene demasiado aceite para la mayoría de los usos a que se destina, por lo que se somete a una segunda operación de disolución y filtrado, llamada **fraccionamiento**, que se realiza con el mismo disolvente anterior pero a temperaturas mayores, de 0 a 10 °C. Se separa así más aceite y una parafina llamada **dura o fraccionada**, que es la que se comercializa universalmente, con un contenido en aceite inferior al 0,5 % en el caso de las parafinas macrocristalinas, o un 1-1,5 % en el caso de las parafinas microcristalinas. En la figura 2.8 que muestra el diagrama de bloques del proceso descrito puede verse que el filtrado de “repulping” se recicla para aumentar el rendimiento en aceite del proceso y el filtrado del fraccionamiento se recicla a la entrada del “repulping” para aumentar el rendimiento en parafina. En esta misma figura pueden verse los rendimientos medios obtenidos en aceite, parafina y gacha.

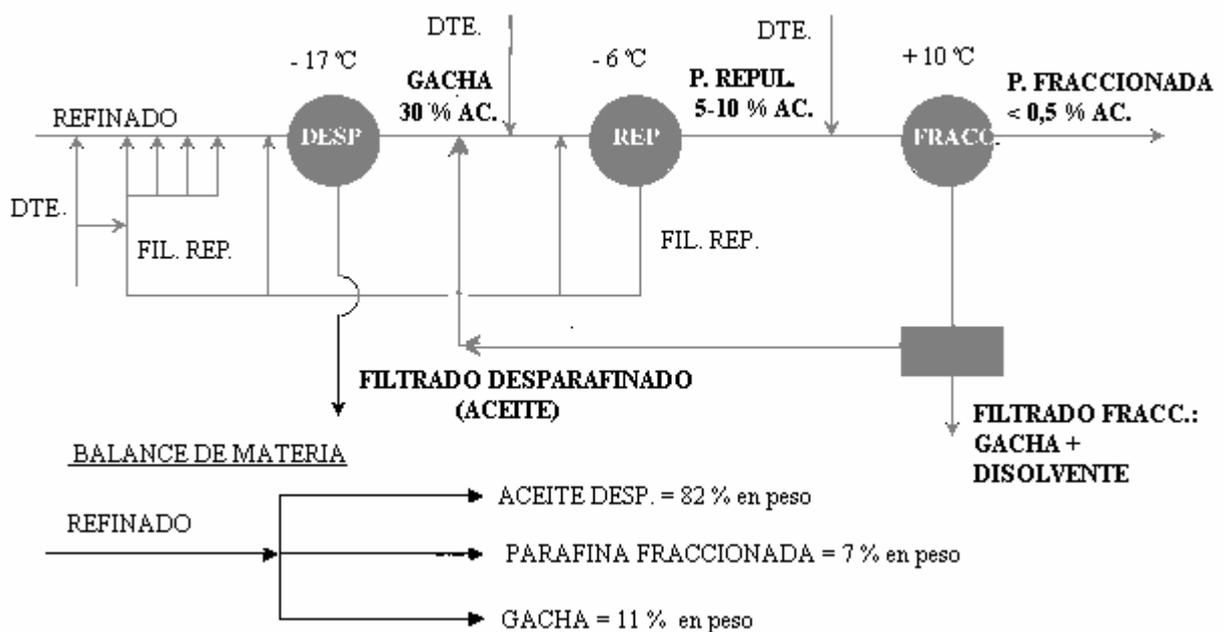


Fig. 2.8.- Esquema del fraccionamiento de parafinas.

A continuación se resumen los objetivos y resultados de las etapas finales de la fabricación de parafinas.

DESPARAFINADO: Unidad de desparafinado (filtro de desparafinado)

- **Objetivo:** mejorar el comportamiento en frío (punto de congelación) de las bases lubricantes.
- **Alimentación:** cortes de vacío o “bright stock”, procedentes del refino con furfural.
- **Procedimiento:** dilución con metil etil cetona/tolueno y separación, por filtración a ≈ -15 °C, de las parafinas solidificadas.
- **Resultado:** aceite lubricante con punto de congelación de ≈ -10 °C y corriente de **gacha parafinosa** o “slack wax” conteniendo un 20-30 % de aceite

REPULPING: Unidad de desparafinado (filtro de repulping)

- **Objetivo:** reducir el contenido de aceite de la gacha
- **Alimentación:** corriente de **gacha** o “slack wax” de desparafinado disuelta en metil-etilcetona/tolueno
- **Procedimiento:** separación por filtración a $-6/-10$ °C de la parafina solidificada
- **Resultado:** **filtrado de repulping**, que se recicla, y **parafina de "repulping"** conteniendo entre un 5 y un 10 % de aceite, que se separa como tal o que se fracciona para obtener parafina dura.

FRACCIONAMIENTO: Unidad de desparafinado (filtro de fraccionamiento).

- **Objetivo:** obtener parafinas fraccionadas con el mínimo contenido de aceite.
- **Alimentación:** corriente de **parafina de “repulping”** disuelta en metil-etilcetona.
- **Procedimiento:** separación por filtración a ≈ 10 °C de las parafinas solidificadas.
- **Resultado:** **parafina fraccionada** y **gacha parafinosa** que se recicla o se separa como tal.

La composición, y como consecuencia, las propiedades físicas de las gachas, de las parafinas de “repulping” y de las parafinas fraccionadas, **para una misma alimentación**, se explican por la etapa de proceso de que proceden. Por ejemplo, para las parafinas obtenidas a partir del corte de vacío “Médium Neutral” (MN) se alcanzan las características recogidas en la tabla 2.2.

Tabla 2.2.- Características de las parafinas MN según su contenido en aceite.

PARAFINAS:	T (°C)	N/ISO	ACEITE	PENETRACION,	T. FUSION
	FILTRACION	PARAFINAS	(%)	0,1 mm	°C
GACHA	≈ -15	30/70	20-30	-	48
REPULPING	≈ -10	65/35	5-10	40	59
FRACCIONADA	≈ 10	85/15	< 0,5	12	64

Por otro lado, y como ya se ha indicado, las parafinas se obtienen por, el procedimiento descrito, a partir de los **cortes de vacío** utilizados en la formulación de lubricantes. Por ello, de cada una de las calidades definidas según el proceso (gachas, de “repulping” y fraccionadas) existen parafinas de los siguientes tipos:

“Spindel”, “Light Neutral”, “Medium Neutral” y “Heavy Neutral”

Estas parafinas, son de naturaleza macrocristalina, salvo la procedente del corte “Heavy Neutral”, cuyas características son más propias de las parafinas semimicrocristalinas. Además, el desparafinado del aceite obtenido por desasfaltado con propano del residuo de vacío, Bright Stock, permite aislar otro tipo de parafina de mayor peso molecular o parafina microcristalina de alto grado de ramificación. Los diferentes sistemas de clasificación de parafinas se resumen en la tabla 2.3. En la tabla 2.4 se muestra cómo las propiedades físicas de las parafinas fraccionadas, dependen del corte de origen.

Tabla 2.3.-Clasificación de las parafinas macro (□) y microcristalinas (■) en función del corte de destilación y del contenido en aceite.

Desparafinado Corte de vacío	Parafinas Repulping	↑ CRISTALINIDAD	Parafinas Fraccionadas	Gachas Parafinosas
	SP		PRS	PFS/PWS
LN	PRL	PFL/PWL	PAGL	
MN	PRM	PFM/PWM	PAGM	
HN	PRH	PFH/PWH	PAGH	
BS (R.Vacío)	PRB	PFB/PWB	PAGB	

Tabla 2.4.- Características de las parafinas fraccionadas según el corte de

origen.

PARAFINAS FRACCIONADAS	Pen. 1/10 mm	T.Fusión °C	% Aceite	Normal/iso parafinas	Carbono máximo
PFS	13	50	<0,5	90/10	C23
PFL	12	56	<0,5	90/10	C28
PFM	12	63	<0,5	85/15	C30
PFH	15	70	<0,5	70/30	C34
PFB	15	82	0,5-1,5	30/70	C60

Las parafinas fraccionadas poseen un color muy intenso, que es necesario eliminar para la mayoría de sus aplicaciones, y contienen también pequeñas cantidades de compuestos aromáticos polinucleares (PAHs), de coloración inestable ante la luz o rayos ultravioleta. Algunos PAHs, así como ciertos compuestos heterocíclicos de azufre y de nitrógeno, presentan además un probado carácter cancerígeno. (Himmel, 1.992 y Schneider et al., 1.965a). Por ello deberán ser refinadas según los procedimientos que se describirán en el apartado 2.2

2.1.2.6.-Terminología utilizada.

Los términos habituales en la industria de las parafinas son los siguientes:

- * **Parafinas Macrocristalinas:** Son las parafinas de menor peso molecular. Sus puntos de fusión varían entre 40 y 70 °C, y en su estructura predominan las cadenas lineales (60-90 %), por lo que forman cristales de gran tamaño en forma de aguja o planos.
- * **Parafinas semimicrocristalinas:** Son parafinas que proceden de cortes de destilación más pesados que las macrocristalinas, por lo que su contenido en cadenas lineales es inferior (40-60 %), formando cristales de menor tamaño. Su punto de fusión varía entre 60 y 80 °C, siendo su viscosidad menor de 10 cSt a 100 °C.
- * **Parafinas microcristalinas:** Estas parafinas proceden del aceite obtenido al desasfaltar el residuo de vacío, siendo las de mayor peso molecular y menor contenido en cadenas lineales (menos del 30 %). Su menor linealidad conduce a que sus cristales sean de pequeño tamaño. Sus puntos de fusión son elevados, 70-90 °C, y su viscosidad a 100 °C es superior a 10 cSt.
- * **Parafina blanda:** Parafina que tiene una elevada penetración en el ensayo con aguja. Tienen esta característica las parafinas ricas en aceite y/o en isoparafinas, bien porque han sido insuficientemente desaceitadas, bien porque proceden de un aceite que ha

experimentado un proceso de craqueo o de hidrogenación severa en el que las parafinas originalmente lineales fueron ramificadas.

- * **Gacha parafinosa:** Parafinas que contienen elevadas proporciones de aceite (20-30 %). Proceden directamente del desparafinado o del filtrado de la etapa de fraccionamiento.
- * **Parafina desaceitada o de “repulping”:** Parafina con cantidades de aceite del orden del 5 %. Son gachas que han sido sometidas a una etapa de desaceitado.
- * **Parafina fraccionada o dura:** Parafina resistente a la penetración. Tienen esta propiedad las parafinas macrocristalinas o microcristalinas con bajo contenido en aceite, generalmente inferior al 0,5 % en las macro y 1-1,5 % en las micro, que han sido sometidas a una etapa de desaceitado y otra posterior de fraccionamiento.
- * **Parafina bruta:** Parafina dura o fraccionada tal y conforme se obtiene de las unidades de desparafinado. Posee un elevado color, siendo generalmente de aspecto pardo-negruzco.
- * **Parafina refinada:** Parafina bruta que ha sido sometida a algún proceso de acabado para mejorar el color: tratamiento con tierras decolorantes, percolación, etc. Son de color blanco-amarillento.
- * **Parafina FDA** (“Food and Drug Administration”) o de **calidad alimentaria:** Parafina fraccionada que ha sido sometida a un proceso severo de refinado para eliminar totalmente sus componentes aromáticos, azufre, trazas de nitrógeno y cualquier otra impureza. Son parafinas refinadas con ácido sulfúrico en condiciones severas o hidrogenadas a alta presión.
- * **“Petrolatum”:** Mezcla de aceites, aproximadamente 20 %, y parafinas microcristalinas, ambos sin refinar, de constitución adecuada para evitar la exudación de aceite. Es un producto blando, untuoso, de consistencia semisólida, similar al de una grasa, que se utiliza en aplicaciones industriales como agente lubricante.
- * **Vaselina:** Mezcla de aceites y parafinas refinados, de constitución adecuada para evitar la exudación del aceite durante largos periodos de almacenamiento y temperaturas variables. Tiene aplicaciones medicinales, cosméticas, etc.

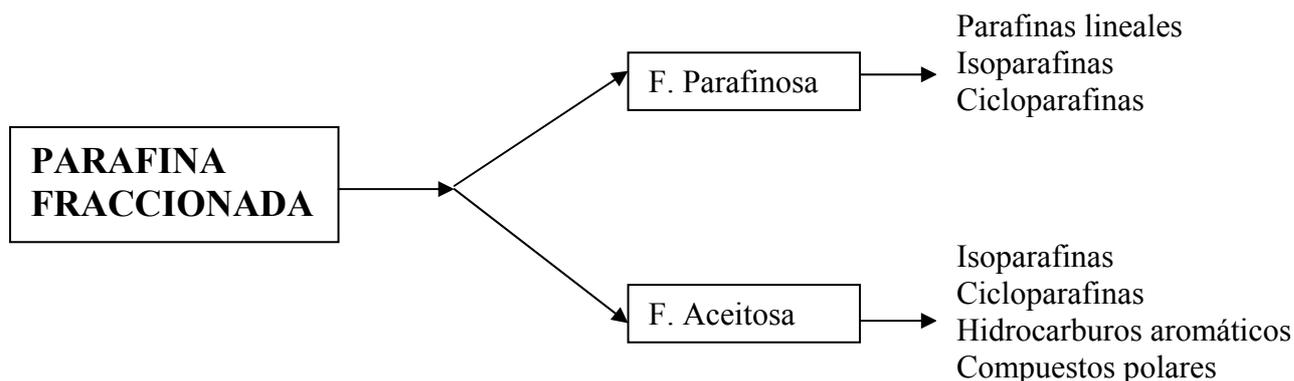
En los aceites base se distinguen tres tipos, en función del tipo de hidrocarburos que predominan en su composición, y varios grados de viscosidad, según el corte de destilación del que proceden.

- * **Aceites parafínicos:** Proceden de crudos con un 60-70 % de carbonos parafínicos, un 20-30 % de carbonos nafténicos y un 10-20 % de carbonos aromáticos
- * **Aceites nafténicos:** Proceden de crudos con un 40-50 % de carbonos parafínicos, un 35-50 % de carbonos nafténicos y un 10-20 % de carbonos aromáticos.
- * **Aromáticos (extractos aromáticos):** Son el extracto aromático separado durante la operación de extracción con furfural y contienen un 80 % de carbonos aromáticos, un 10 % de carbonos parafínicos y un 10 % de carbonos nafténicos.
- * **Aceite “Spindel”:** Es el primer corte de la columna de vacío y después de refinado y desparafinado tiene una viscosidad a 100 °C del orden de 3 cSt. La parafina que se obtenga en el desparafinado de este aceite se denomina **Parafina de “Spindel” o PWS (“paraffin wax spindel”)**.
- * **Aceite Ligero o “Light Neutral”:** Corresponde al segundo corte de la columna de vacío y tiene una viscosidad de 5 cSt a 100 °C. La parafina derivada del mismo se denomina **PWL**.
- * **Aceite Medio o “Medium Neutral”:** Corresponde al tercer corte de la columna de vacío. Su viscosidad es de 8 cSt a 100 °C. Su parafina es la denominada **PWM**.
- * **Aceite Pesado o “Heavy Neutral”:** Es el cuarto corte de la columna de vacío y tiene una viscosidad a 100 °C de 12 cSt. La parafina que procede del mismo es la **PWH**
- * **Aceite Bright Stock:** Este aceite no procede de la columna de vacío, sino del desasfaltado del residuo de vacío. Su parafina se denomina **PWB**.

2.1.3.- COMPOSICIÓN QUÍMICA.

En lo sucesivo se hace referencia exclusivamente a las parafinas de petróleo fraccionadas, es decir, aquéllas que se han sometido a un proceso profundo de desaceitado en dos etapas: “Repulping” y Fraccionamiento, y que poseen un contenido de aceite inferior al 0,5 %, si son macrocristalinas, o un 1-1,5 % cuando son microcristalinas, ya que éstas son las únicas en las que se justifica un proceso severo de refinado para obtener parafinas FDA o de calidad alimentaria.

Dado que no es posible eliminar totalmente el aceite presente en la parafina, por razones económicas y de proceso, en ésta coexistirán los hidrocarburos que representan la fracción parafinosa, en cantidad mayoritaria, junto con los que son típicos de la fracción aceitosa, presentes en pequeña proporción.



Desde el punto de vista de su naturaleza química, las parafinas están constituidas, casi exclusivamente, por hidrocarburos. Las variaciones en sus propiedades dependen de la diferente configuración que adopten los átomos de carbono e hidrógeno en las moléculas, que contienen de 20 a 60 átomos de carbono y aproximadamente el doble de átomos de hidrógeno. Todas las definiciones coinciden en que en las parafinas macrocristalinas, o de bajo peso molecular, predominan los hidrocarburos de cadena lineal o parafinas normales, mientras que en las parafinas microcristalinas, o de alto peso molecular, son mayoritarios los hidrocarburos ramificados, o isoparafinas, y los cíclicos (Iznar, 2001, Mussel, 1.998, y ASTM-TAPPI, 1.963). Así pues, la proporción relativa de ambos va a variar en función del corte de destilación del que proceden. Existen también pequeñas cantidades de hidrocarburos aromáticos y compuestos polares que contienen en sus moléculas azufre, oxígeno y nitrógeno. Además de los componentes citados, constituyentes naturales de la parafina, existen también impurezas; así, se pueden encontrar presentes, a niveles de trazas, compuestos oxigenados, que proceden de la oxidación de los hidrocarburos de la parafina, y partes por millón de algunos metales, como hierro y cobre, originados durante la corrosión de líneas y tanques de almacenamiento y que son retenidos por la parafina al ser éste el único producto sólido de la refinería hasta llegar al refinado de los lubricantes. Adicionalmente, pueden existir, en ocasiones, pequeñas cantidades de los disolventes utilizados durante el proceso de obtención de la parafina.

Cualquier diferencia en las propiedades de los diferentes grados y tipos de parafinas responden, atendiendo a su análisis final, a diferencias en su composición química. A continuación se va a profundizar en la composición química de las parafinas describiendo algunos estudios que han permitido separar y analizar sus constituyentes.

2.1.3.1.- Peso Molecular.

Dado que las parafinas son mezclas de hidrocarburos, su peso molecular es un valor medio, definido por la naturaleza y porcentaje relativo de sus constituyentes individuales. El peso molecular no es una característica fácil de determinar directamente, sin embargo, su valor es proporcional a ciertas características físicas de cálculo más asequible .

Ábacos. Existen en la bibliografía numerosos ábacos, que en función de las propiedades físicas de las parafinas, fáciles de determinar en el laboratorio, permiten establecer el peso molecular medio de las mismas. El fundamento científico de estos métodos es que características tales como el punto de fusión, viscosidad, índice de refracción, temperatura de destilación, densidad, etc. son propiedades dependientes del tamaño de las moléculas. Los métodos se validan con muestras de patrones puros, de peso molecular conocido

El ábaco de Szergèny y Simon (1.975) presenta la ventaja, con respecto a otros, de que ha sido contrastado por métodos cromatográficos y de osmometría de presión de vapor y que ha sido construido con líneas de puntos de fusión a intervalos de un grado centígrado, (Figura 2.9). Su uso es sencillo: se traza una línea perpendicular al eje de abcisas en el punto correspondiente al índice de refracción medido y su intersección con la línea correspondiente al punto de fusión se proyecta sobre el eje de ordenadas.

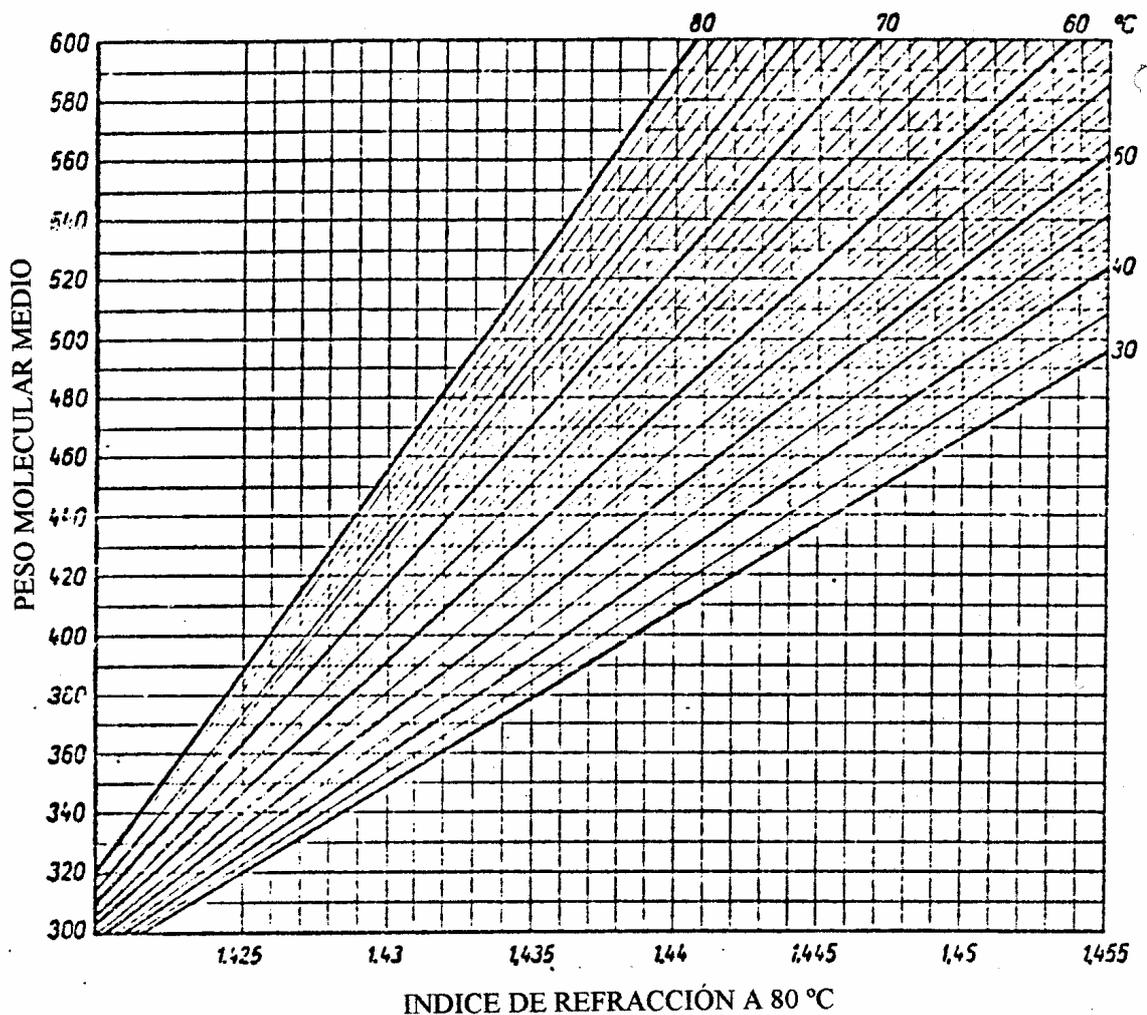


Figura 2.9. Relación entre el peso molecular, el punto de fusión y el índice de refracción de las parafinas.

Correlaciones. Los trabajos de **Gross (1.942)** y **Grodde (1.950)** sobre la investigación estructural de los hidrocarburos sólidos condujeron a la afirmación de que una n-parafina está lo suficientemente caracterizada por los datos de una propiedad dependiente del tamaño de sus moléculas. Las propiedades físicas más importantes son:

M = Peso Molecular

Ep = Punto de solidificación

d = Densidad en estado fluido, medida a 100 °C

n_D = Índice de refracción en estado fundido, medido a 100 °C

ν_k = Viscosidad en centistokes, medida a 100 °C

W = $\log \log (\nu_k + 0,8)$ = expresión de Walther

Si no coinciden las temperaturas de medida para d , n_D o v_k , se utilizarán las siguientes correcciones:

Densidad: Una reducción de 0,00067 unidades por cada grado de elevación de la temperatura.

Índice de refracción: Una reducción de 0,00038 por cada grado de elevación de la temperatura.

Expresión de Walther: Una reducción de 0,003 por cada grado de elevación de la temperatura.

Los estudios realizados demostraron que las propiedades físicas de las parafinas se encuentran entre sí en unas relaciones que, en su mayor parte, pueden expresarse de una forma matemática sencilla. Se obtuvieron 25 ecuaciones para el cálculo de las diferentes propiedades, de las que sólo se reflejan aquí las relativas al peso molecular.

$$M = 95 \frac{Ep + 27}{14 - Ep} \quad \text{Ecuación 2.1}$$

$$M = 95 \frac{d - 0,504}{0,815 - d} \quad \text{Ecuación 2.2}$$

$$M = 95 \frac{W - 2,69}{0,42 - W} \quad \text{Ecuación 2.3}$$

$$\log M = 2,275 \log \frac{T1}{35} \quad \text{Ecuación 2.4}$$

$$M = 95 \frac{Nd - 1,282}{1,456 - Nd} \quad \text{Ecuación 2.5}$$

2.1.3.2.- Contenido de parafinas lineales y ramificadas.

Abacos. La norma **CFR (1.968b)** determina de una forma rápida y sencilla la concentración de hidrocarburos saturados de cadena recta en parafinas comerciales. Es aplicable a parafinas refinadas con <1 % de aceite y que posean un contenido en n-parafinas de al menos el 60 %. Para su aplicación basta con medir el punto de fusión (**ASTM-D-87, 2.000**) y la viscosidad (**ASTM-D-445, 2.000**) de la parafina y deducir el contenido en parafinas normales con la ayuda del ábaco representado en la figura 2.10.

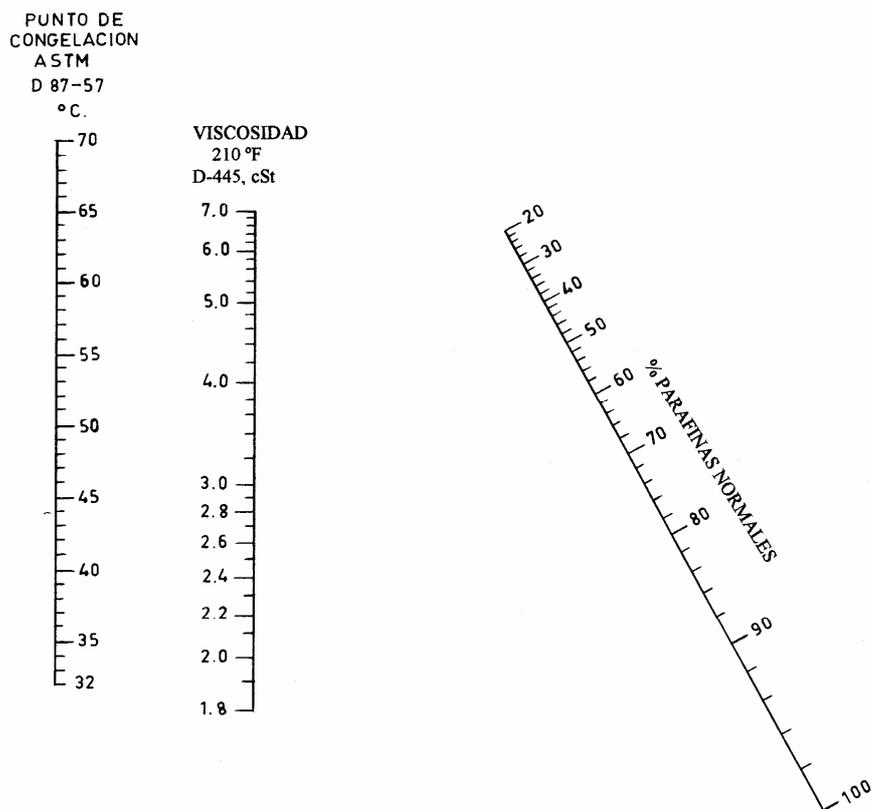


Figura 2.10.- Determinación del contenido de parafinas normales en una parafina.

La norma **CFR 36 (1.968a)** determina el contenido en parafinas normales directamente de forma experimental y mediante un ábaco, basado en el cálculo del índice de Gross y Grodde, S_w . La determinación experimental se realiza con tamices moleculares y se citará posteriormente. Para la utilización del ábaco, el índice S_w se calcula según la expresión:

$$S_w = 2.10^3(n_D^{90}-1,4) - 0,84 F \quad (\text{Ec.2.6})$$

Se utiliza la medida del punto de fusión en °F (**ASTM-D-87, 2.000**) y el índice de refracción (**ASTM-D-1.747, 2.000**), donde n_D^{90} se calcula, a partir del valor obtenido a la temperatura T de medida (generalmente 70 °C), corrigiéndolo a 90 °C mediante la relación: $-0,0004 / ^\circ\text{C}$.



Figura 2.11.- Determinación del contenido de n-parafinas a partir del índice S_w .

En la publicación **ASTM-TAPPI, 1.963**, página 15, se indica que está ampliamente demostrado que los distintos tipos de hidrocarburos muestran relaciones diferentes entre su punto de fusión y su índice de refracción. Este hecho ha sido exhaustivamente explotado con vistas a su clasificación. En un grupo de hidrocarburos del mismo punto de fusión, los alcanos normales (parafinas normales) tienen el índice de refracción más bajo, y a medida que progresa la ramificación se incrementa el índice de refracción, creciendo aún más en las estructuras cíclicas, como se indica en la figura 2.12. Un ábaco de este tipo ofrece, por lo tanto, un excelente medio de determinar la composición total de una parafina y diferenciar entre parafinas macro y microcristalinas.

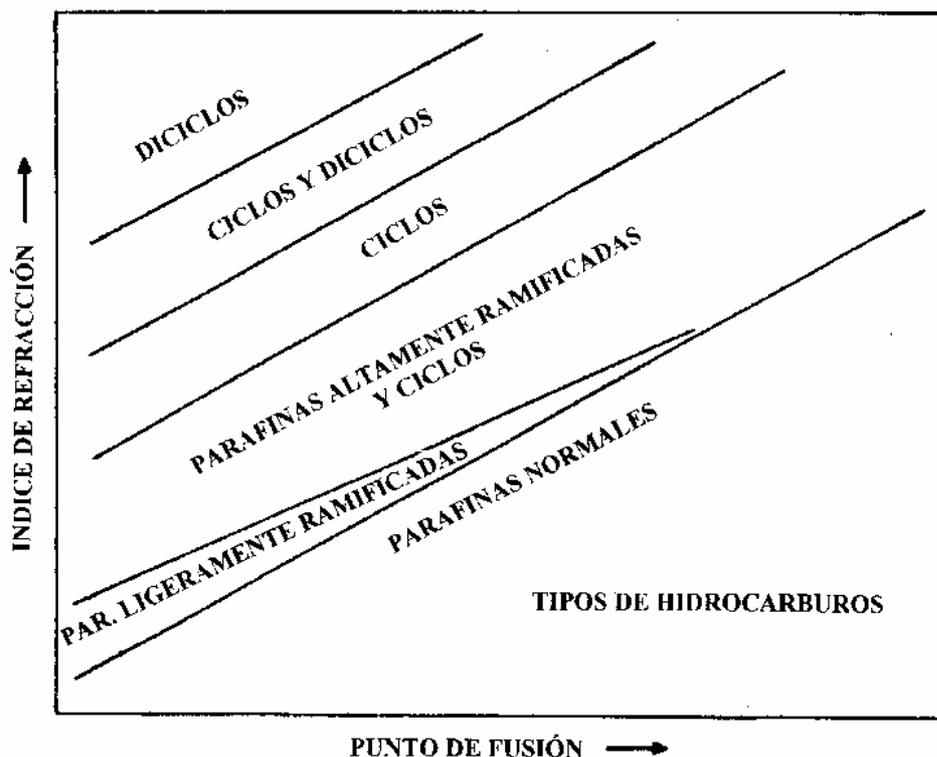


Figura 2.12.- Relación entre el punto de fusión y el índice de refracción de diferentes tipos de hidrocarburos.

Correlaciones. La publicación ASTM-TAPPI, 1.963, página 141, permite establecer el % de n-parafinas de una parafina comercial a partir de sus propiedades físicas: punto de congelación, índice de refracción y viscosidad, según la expresión:

$$\% \text{ n-parafinas} = 5.561,63 + 91,25X_1 - 3.924,22X_2 - 3,89X_3 \quad (\text{Ec. 2.7})$$

donde: X_1 = Punto de congelación, ASTM-D-938, en °F/100; X_2 = Índice de refracción a 212 °F; X_3 = viscosidad a 180 °F.

La validez de esta correlación predictiva se comprobó con datos de % de n-parafinas obtenidos por espectrometría de masas.

Aductos con tamices moleculares. Existen numerosos trabajos publicados sobre la separación de las parafinas normales de las iso y cicloparafinas presentes en las parafinas comerciales usando tamices moleculares (O'Connor and Norris, 1.960, Van der Wiel, 1.965, CFR, 1.968a y Severin, 1.999). British Petroleum tiene comercializado un proceso que separa selectivamente las

n-parafinas de corrientes petrolíferas usando tamices moleculares (**Grebbell, 1.975**). Su fundamento científico reside en la capacidad de adsorción de las cadenas rectas $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ por parte de los poros de los tamices moleculares de 5 Å.

Aductos con urea. La urea forma con los n-alcanos complejos cristalinos o aductos, lo que no sucede con los hidrocarburos ramificados y cíclicos. Los aductos con los compuestos lineales son lo suficientemente estables para que puedan ser separados y recuperados con técnicas operatorias convencionales. La recuperación de los componentes mediante agitación con agua caliente es prácticamente cuantitativa. Se cree que las cadenas rectas del hidrocarburo penetran en las capas de la urea, dentro de las cuales son mantenidas por fuerzas de adsorción.

En la publicación **ASTM-TAPPI, 1.963** página 80, la parafina se disuelve primero en benceno y a esta disolución se le añade una proporción de urea de 3,3 partes por parte de parafina, agitándose la mezcla a temperatura ambiente. A continuación, se añade etanol como activador de la aducción y se continúa agitando, formándose un aducto sólido, que se separa por filtración. El aducto separado se lava con benceno y a continuación se coloca en un embudo separador, al que se añade agua caliente para romper el aducto. Después de eliminada el agua, se obtiene el peso de aducto formado, que corresponde a las parafinas normales presentes en la muestra original.

Según **Zimmerschild et al. (1.950)**, la selectividad de la formación de estos complejos con hidrocarburos lineales es utilizada para la separación de éstos de sus homólogos ramificados y cíclicos. La adición a la urea de una pequeña cantidad de algún disolvente, como metanol o etanol, actúa como catalizador o activador de la reacción. El rendimiento en aducto se incrementa con la relación urea/parafina, al menos hasta una proporción de 20 moles por mol de alcano.

Schmiedel, R y Teubel, J. (1.963) utilizaron la capacidad de las parafinas normales de formar aductos con urea con fines industriales para desparafinar aceites, sustituyendo al proceso industrial hoy día utilizado, basado en el empleo de metil etil cetona y tolueno. Esta práctica fue seguida por una refinería española en los años 60.

Aductos con tiourea. La tiourea, como la urea, forma aductos con las n-parafinas, y además con las isoparafinas y cicloparafinas simples, cuya sección transversal no supera los 6,8 Å. Las condiciones de operación son muy similares a las de la aducción con urea (**ASTM-TAPPI, 1.963**, página 81).

Aunque está fuera de todo lugar el análisis de las parafinas en términos de hidrocarburos individuales, el examen cromatográfico, combinado con la espectrometría de masas, la aducción con tamices moleculares y con urea, y las correlaciones con varias propiedades físicas, hacen posible una estimación razonable de los tipos de hidrocarburos presentes en una fracción parafínica.

2.1.3.3.- Constituyentes aromáticos y polares.

El contenido de aromáticos en una parafina fraccionada es generalmente inferior al 0,5 % en peso (**Blank, 1.974**), por lo que su análisis o determinación de su estructura química no se suele realizar directamente sobre la muestra de parafina original, sino por diferentes procedimientos descritos en la bibliografía.

En la publicación **ASTM-TAPPI, 1.963**, página 79, los hidrocarburos aromáticos presentes en la parafina se aíslan del resto de los componentes mediante una elución cromatográfica en columna. La columna, de 2,5 cm de diámetro y 2,5 m de longitud, se rellena con gel de sílice y la parafina se carga, calentada 10-15 °C por encima de su punto de fusión, directamente a la columna, que se mantiene igualmente caliente. Cuando ha terminado la elución de la parafina, se pasa iso octano para lavar la columna y eliminar la parafina no adsorbida. El adsorbato, constituido por los hidrocarburos aromáticos, se desorbe con benceno y se analiza por n-d-M (índice de refracción, densidad y peso molecular), obteniéndose el número de carbonos presentes en anillos aromáticos en % sobre carbonos totales. La técnica adolece de que las determinaciones del peso molecular y de la densidad no son lo suficientemente precisas para permitir un análisis fiable.

Lijindky W. (1.960) describe cómo los componentes aromáticos son adsorbidos en una columna de óxido de magnesio-celita 45 y separados del resto de componentes de la parafina. La alta afinidad de la magnesia por los hidrocarburos polinucleares hace que la separación de los mismos sea casi cuantitativa. La elución se lleva a cabo con benceno y el lavado de la columna, para eliminar la parafina residual, con una mezcla de hexano-benceno-acetona. Para separar los aromáticos adsorbidos en la magnesia-celita se trata esta mezcla con HCl diluido, que disuelve la magnesia. Se filtra y del residuo de la filtración, celita conteniendo los hidrocarburos polinucleares, se separan éstos por elución con benceno. Los polinucleares son reconocidos y cuantificados por cromatografía en papel. Previamente se han establecido calibraciones

sembrando la parafina con hidrocarburos polinucleares puros en cantidades definidas. El procedimiento es lento y laborioso.

Levy, E.J. et al. (1.961) usaron una combinación de cromatografía gaseosa con un espectrómetro de masas. El cromatógrafo consta de dos columnas con fases estacionarias diferentes: La primera separa n-parafinas (junto con 1-ciclopentilos), isoparafinas y 1-ciclohexilparafinas, mientras que la segunda columna se encarga de aislar las n-parafinas de las 1-ciclopentilparafinas. En este procedimiento las estrechas fracciones procedentes de las columnas cromatográficas son retenidas en trampas y posteriormente inyectadas en el espectrómetro de masas para un estudio más detallado de su composición. Los aromáticos encontrados estaban presentes en las moléculas con mayor número de átomos de carbonos.

Repsol (1.998), en un método interno desarrollado en su centro de Investigación, hace uso de un patrón interno formulado con PAHs conocidos, que se incorpora a la muestra problema. Se disuelve ésta en isooctano y se extraen de la disolución los PAHs con una mezcla de metil pirrolidona, agua y ácido fosfórico. El método permite identificar PAHs a niveles de 1 ppm con una precisión de 0,1 ppm en aceites lubricantes, pero no es aplicable a parafinas por los problemas de solubilidad de éstas.

2.1.3.4.- Impurezas.

Las parafinas refinadas que pasan el ensayo de la FDA (“Food and Drug Administration”) y los de las farmacopeas europeas pueden ser utilizadas en contacto directo con alimentos, tal y como sucede, p. ej., en la envoltura de quesos, donde la película de parafina puede ser de un espesor de 2 a 4 mm. Esto no suele representar problemas y el producto envuelto mantiene sus características organolépticas originales. Sin embargo, en algunas parafinas destinadas a este uso, y que pasan las especificaciones en vigor, se ha detectado en alguna ocasión olor y sabor, que desaconsejan su utilización. Para conocer la naturaleza de los compuestos que causan el mal olor de las parafinas y su posible procedencia, se han desarrollado varias técnicas.

Casalini, A. y Galtieri, A. (1.982), para individualizar los componentes que causan el mal olor, aplican la técnica del “espacio de cabeza” (HSGC: “Headspace Gas Chromatography”). Esta técnica consiste en inyectar en un cromatógrafo de gases la fase gaseosa, en equilibrio, a cierta

temperatura, con la fase condensada que subyace. Así se puede operar con una fracción enriquecida en las sustancias más volátiles.

El análisis se lleva a cabo poniendo la muestra de parafina en una cápsula cerrada herméticamente, que se calienta a 160 °C. Los vapores se aspiran con una jeringa, que los introduce sucesivamente en los sistemas CG/FID/EM. Los picos del cromatograma perteneciente a la parafina con olor son identificados posteriormente en el sistema CG/EM. El cromatograma de una parafina inodora no presenta ningún pico apreciable y sus vapores no huelen, mientras que en la parafina con olor se encuentran:

- Hidrocarburos parafínicos C6-C8
- Aldehído butírico
- Metil etil cetona
- Tolueno
- Xileno

Los compuestos encontrados corresponden a los disolventes utilizados en el proceso de producción de la parafina y a eventuales compuestos oxigenados formados accidentalmente. Aunque el mal olor obedece, probablemente, a la presencia de aldehído butírico y no al tolueno o a la metiletilcetona, dadas las limitaciones impuestas a la presencia de disolventes en los materiales usados en embalajes, debe eliminarse cualquier traza de los mismos en las parafinas, que seguramente proceden de su proceso de desaceitado.

Syclós, P. y Nagy, L. (1.976) utilizan la espectroscopía IR para detectar los compuestos causantes del mal olor de las parafinas. Se presume, basándose en los numerosos estudios efectuados sobre este tema, que tales compuestos son oxigenados: aldehídos, cetonas, ésteres y ácidos carboxílicos, por lo que todos tienen en común el grupo C=O.

El método analítico utilizado consiste esencialmente en concentrar los compuestos que contienen grupos carbonilos (y adicionalmente otros compuestos polares) por adsorción sobre tamices moleculares. Posteriormente se separan de los tamices por extracción con acetona. Analizado el residuo obtenido, por espectroscopía IR, se observa la presencia de una intensa banda a 1.710 cm^{-1} , propia del grupo C=O. Con los datos obtenidos usando esta tecnología, se pone de

manifiesto que los compuestos separados de la parafina, aquellos que le confieren su mal olor, son:

- Mayoritariamente compuestos alifáticos con grupos carbonilos.
- Hidrocarburos aromáticos
- Hidrocarburos olefínicos.

Dado que la parafina es el único producto de naturaleza sólida obtenido durante el refinado del petróleo (salvo el coque) y que su separación se realiza mediante filtración a vacío, donde la parafina en forma de torta es desprendida de la superficie del filtro, es natural que las impurezas metálicas procedentes de tanques de almacenamiento y de líneas de transporte de productos, originados por procesos de corrosión y abrasión mecánica, sean retenidos en la torta sólida de parafina. El análisis de estas impurezas pone de manifiesto la presencia de hierro y cobre a niveles de ppm, que, aunque cuantitativamente no parecen importantes, ejercen un efecto muy negativo sobre el color final de la parafina, a la que tienden a darle un aspecto marrón, por lo que habrán de ser eliminados durante el proceso de refinado.

2.1.3.5- Estructura o carácter cristalino.

Hasta aquí, se han expuesto las siguientes características de las parafinas:

- Peso Molecular.
- Contenido en parafinas normales y ramificadas..
- Contenido en hidrocarburos aromáticos polinucleares (PAHs).
- Presencia de impurezas que le confieren olor desagradable y color intenso.

Para alguno de estos parámetros o componentes se ha visto también cuál es su distribución a medida que la parafina es más pesada, es decir, cuando procede de un corte de destilación de intervalo más pesado. Seguidamente se describe una de las técnicas utilizadas para determinar el carácter macro o microcristalino de las parafinas.

Una manifestación de la diferencia estructural entre las parafinas macrocristalinas y microcristalinas es su comportamiento durante su solidificación. La característica más universal de las parafinas, su punto de fusión, se determina a veces como punto de solidificación. La realización puede hacerse con cualquier equipo provisto de una sonda que se sumerja en la

parafina fundida y permita hacer frecuentes medidas de la temperatura y del tiempo. Al enfriarse la parafina fundida, ésta va a cristalizar, dependiendo la forma de hacerlo del carácter cristalino de la muestra, como puede observarse en las figuras 2.13 y 2.14, descritas en **ASTM-TAPPI 1.963**, páginas 10 y 11.

En la figura 2.13 se puede apreciar cómo de A a B la parafina líquida se enfría, comportándose como un aceite. En B, sin embargo, el líquido comienza a hacerse sólido, desprendiendo el calor latente de cristalización, que al compensar la pérdida de calor por enfriamiento, mantiene constante la temperatura (tramo BC). En C la solidificación es completa y la parafina se enfría hasta D. En D aparece una nueva inflexión en la curva, que indica que la muestra desprende de nuevo calor latente, lo cual en este caso significa que los primeros cristales formados entre B y C están cambiando a otra morfología. Esta transición se completa en E, y entre E y F la segunda forma de cristales de parafina se enfría. La temperatura en B es el punto de fusión y en D el punto de transición.

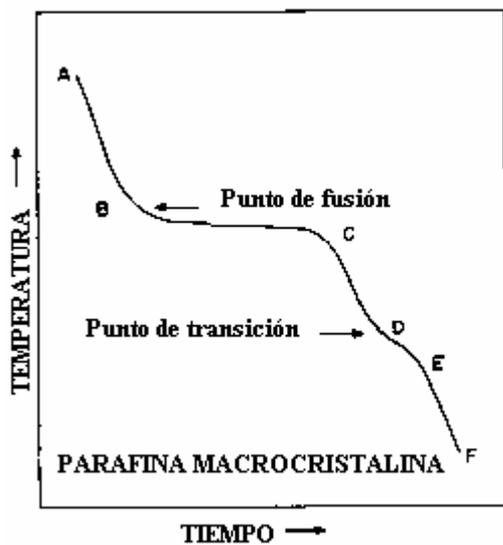


Figura 2.13.- Curva de enfriamiento de una parafina macrocristalina.

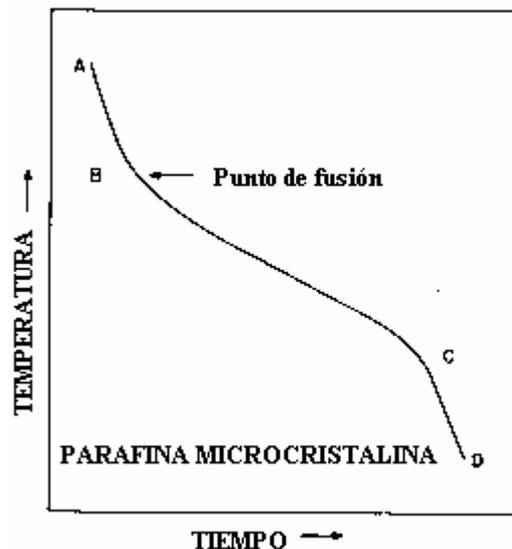


Figura 2.14.- Curva de enfriamiento de una parafina microcristalina.

La curva de enfriamiento de la parafina microcristalina (figura 2.14) muestra dos claras diferencias comparada con la anterior (figura 2.13). El tramo BC, en el cual se produce la

cristalización, es mucho más largo y en él no se mantiene constante la temperatura. También se aprecia la ausencia de transición.

2.1.3.6.- Separación de las parafinas en diferentes grupos estructurales.

Las correlaciones utilizadas para clasificar las parafinas y los análisis de una característica específica de las mismas no siempre logran explicar las diferencias de comportamiento observadas. Así, tenemos que parafinas con propiedades muy similares se comportan de forma diferente en cuanto a su resistencia a la tracción, punto de bloqueo, brillo, adhesividad, etc. En la publicación **ASTM-TAPPI 1.963**, página 80, para poder correlacionar mejor el comportamiento final con la composición, recoge un procedimiento que separa las parafinas en cuatro grupos estructurales:

- Grupo I :.....Aromáticos y compuestos polares.
- Grupo II :.....Parafinas normales.
- Grupo III:..... Hidrocarburos ramificados y cíclicos con una sección transversal $< 6,8\text{\AA}$.
- Grupo IV:.....Hidrocarburos complejos, ramificados y cíclicos con una sección transversal $> 6,8\text{\AA}$.

Es decir, por un lado se separan los compuestos insaturados y por otro los hidrocarburos saturados en tres grupos diferentes. El esquema seguido para la separación se recoge en la figura 2.15. La primera fracción, denominada hidrocarburos aromáticos y compuestos polares, se separa por percolación a través de un lecho de sílica gel. A continuación, se obtienen los componentes del grupo I por desorción con benceno de la gel de sílice.

La parafina que sale directamente de la columna contiene todos los componentes excepto los del grupo I. Ésta se trata con urea para formar el aducto (véase 2.1.3.2) y obtener así los compuestos pertenecientes al grupo II. El desecho de la aducción con urea se trata con tiourea en condiciones bastante similares a las empleadas con la urea. El aducto formado con la tiourea contiene los hidrocarburos del grupo III, mientras que el residuo de esta aducción contiene la fracción IV.

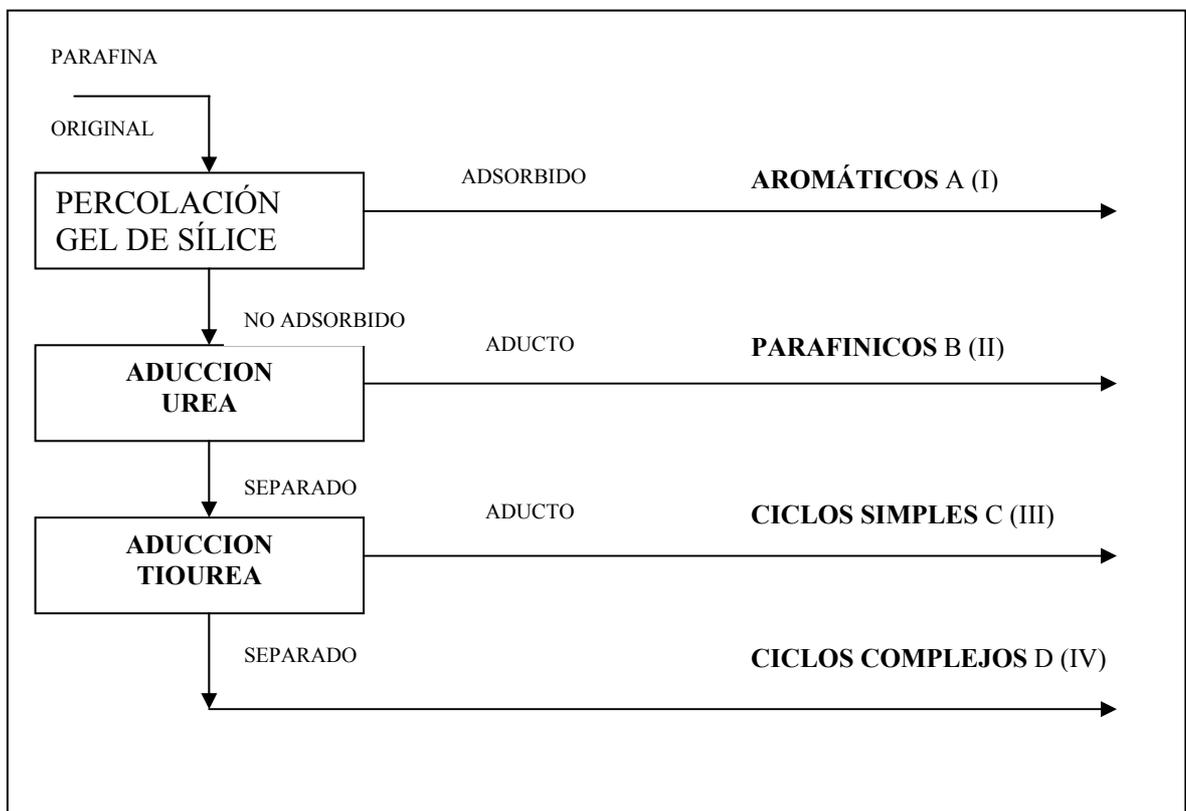


Figura 2.15.- Esquema de separación de una parafina en sus grupos estructurales.

2.1.4.- PROPIEDADES.

Las propiedades que van a describirse son la consecuencia natural de la composición química de las parafinas y de sus pesos moleculares e intervalos de destilación. Se van a separar en tres grupos diferentes: **Propiedades Físicas**, como punto de fusión o viscosidad, **Propiedades Funcionales** tales como impermeabilidad, flexibilidad o propiedades de barrera, y **Propiedades Químicas** como color, olor, etc. El primer grupo corresponde a las que habitualmente se recogen en las especificaciones de producción y se utilizan para clasificar e identificar los distintos tipos de productos. Vienen recogidas en los métodos estándar internacionales (ASTM, DIN, NF, etc.)

2.1.4.1.- Físicas.

Punto de fusión. El punto de fusión es uno de los ensayos mas utilizados para determinar la calidad y tipo de parafina. Las parafinas, al ser mezclas de hidrocarburos de diferentes puntos de fusión, no funden a una temperatura exacta o definida. Las parafinas macrocristalinas, al ser mezclas relativamente simples, tienen habitualmente un intervalo de fusión estrecho, sin embargo,

las parafinas microcristalinas, más complejas, funden en un intervalo de temperatura más ancho. Existen varios procedimientos o criterios para determinar esta propiedad.

Punto de fusión: ASTM-D-127 (1.999). En este ensayo se recubre el bulbo de un termómetro enfriado con parafina fundida, que solidifica al contacto con el mismo. A continuación, el termómetro se sitúa en un tubo de ensayo y se calienta atendiendo a un control estricto de gradiente temperatura/tiempo. El punto de fusión se determina por la temperatura a la cual cae la primera gota del bulbo del termómetro.

Punto de fusión mediante curva de enfriamiento: ASTM-D-87 (1.999). Una muestra de parafina fundida se pone en un tubo de ensayo provisto de termómetro que está colocado en un baño de aire, insertado a su vez en un baño de agua a temperatura ambiente. El calor latente de cristalización desprendido durante la solidificación de la parafina es suficiente para parar temporalmente la velocidad de enfriamiento, dando lugar a una línea horizontal en el diagrama tiempo/temperatura. El procedimiento no es deseable para parafinas microcristalinas por su elevado contenido en hidrocarburos no lineales.

Punto de congelación: ASTM-D-938 (1.998). Un bulbo de termómetro se sumerge en parafina fundida y a continuación se mantiene horizontalmente con una ligera rotación sobre su eje. Mientras la parafina se mantiene líquida, cuelga del bulbo como una gota a punto de desprenderse. La temperatura a la cual la gota se adhiere y gira con el termómetro es el punto de congelación. El punto de congelación es siempre menor que el de fusión por gota.

Viscosidad. La viscosidad de la parafina fundida, como medida de su resistencia a fluir, es importante en aplicaciones que impliquen su recubrimiento, porque influye en la calidad del mismo, tal como sucede en el parafinado de papel. También tiene importancia esta propiedad en su manejo industrial: bombeo, filtrabilidad, etc. La viscosidad de las parafinas no es muy diferente de unos tipos a otros; así, las macro tienen una viscosidad en torno a los 3/4 cSt a 100 °C mientras que las micro están sobre 10/20 cSt.

Viscosidad cinemática: ASTM-D-445 (2.000). La medida de la viscosidad se realiza mediante el método ASTM D-445, que consiste en determinar el tiempo que el producto a analizar tarda en recorrer una determinada longitud de un capilar de vidrio. En la figura 2-16 aparece representado

el equipo de medida de la viscosidad cinemática. La temperatura del ensayo puede variar según los requerimientos aunque por regla general se toma como referencia los 100 °C. La unidad de medida más habitual son los *Centistokes* (mm^2/s).



Fig. 2.16.- Equipo de determinación de la viscosidad cinemática.

Viscosidad dinámica. Es la relación entre el esfuerzo constante aplicado y la velocidad de cizalla. Este coeficiente es una medida de la resistencia a fluir de un compuesto. Se puede calcular la viscosidad dinámica como el producto de la viscosidad cinemática por la densidad.

La unidad de medida es el **Centipoise, cPs: $10^2 \text{ g}/(\text{cm} \times \text{s})$** y la temperatura más habitual de referencia en parafinas es de 100 °C. La medida de este parámetro se realiza generalmente en viscosímetros rotatorios tipo Haake o Brookfield, donde se mide el esfuerzo que el par del rotor realiza para mover el producto. Este procedimiento es más adecuado para mezclas de parafinas con aditivos que alcancen viscosidades de hasta 20.000 cPs.

Dureza. La dureza es una medida de la resistencia de la parafina a la deformación. Esta propiedad está directamente relacionada con la composición química de la parafina y su contenido en aceite (**Matthai, 2.001**). Para un mismo contenido en aceite y peso molecular medio, un corte estrecho de destilación da una mayor dureza que una parafina del mismo PM medio pero de rango de destilación más ancho. Se mide por la profundidad de penetración de una aguja o un cono en la muestra de parafina.

Penetración con aguja: ASTM-D-1.321 (1.997). El ensayo estándar consiste en determinar la profundidad en milímetros que penetra una aguja en la parafina, al aplicarse una fuerza constante a una temperatura y en un espacio de tiempo fijado. Generalmente la temperatura de referencia en parafinas es de 25 °C y la unidad 10^{-1} mm. Existen otros métodos para determinar la dureza de las parafinas y sus mezclas como la penetración con cono, ASTM D- 937 (1.997), o los durómetros Shore, Brinell, etc.

Contenido en aceite. Conviene señalar que no existe una clara división entre aceite y parafina. Los componentes individuales de una parafina comercial tienen puntos de fusión que cubren un amplio intervalo de temperaturas. El término “aceite” se refiere a aquellos componentes líquidos a temperatura ambiente.

El contenido de aceite en una parafina es el resultado de un grado de refinado dado. Las parafinas totalmente refinadas tienen menos del 0,5 % de aceite. El exceso de aceite tiende a exudarse de la parafina, dándole a éstas un aspecto apagado y un tacto grasiento, lo que las hace indeseables para aplicaciones tales como la envoltura de alimentos. Un alto contenido en aceite tiende a plastificar la parafina y tiene un efecto adverso sobre las propiedades de sellado, resistencia a la tracción, olor, dureza, color y especialmente estabilidad del color. Las parafinas microcristalinas tienen una mayor afinidad por el aceite debido a que su estructura cristalina, más pequeña, suele admitir mayores proporciones del mismo sin que se produzcan exudaciones.

Determinación del contenido de aceite en las parafinas: ASTM-D-721 (1.997). El hecho de que el aceite sea más soluble que la parafina en metil etil cetona a bajas temperaturas es el fundamento de este método. Una muestra de parafina se disuelve en caliente en metil etil cetona en un tubo y se enfría a -32°C para precipitar la parafina. La disolución aceite-disolvente se separa por filtración de la parafina, se elimina el disolvente y se pesa el aceite. El análisis es dificultoso porque implica varias disoluciones, cristalizaciones, filtraciones, etc. La RMN también puede aplicarse sobre la base de que el aceite contiene un mayor número de grupos $-\text{CH}_3$ que las cadenas lineales de parafina, sin embargo, el método es menos fiable.

2.1.4.2.- Funcionales.

Las propiedades funcionales son de naturaleza empírica y se obtienen simulando las condiciones de su aplicación. Las propiedades del papel parafinado dependen no sólo de las características de los componentes individuales, sino también de la forma en que interaccionan sus componentes. De acuerdo con el método de aplicación, la parafina puede impregnar los poros o sólo recubrir la superficie, y en este caso hacerlo por un lado o por los dos. Si se quieren más detalles acerca del fundamento y sentido de los diferentes métodos analíticos, se recomienda la obra de **Kaufman (1.993)**.

Contenido en parafina de los sustratos: ASTM-D-2.423 (1.986). Muchas de las propiedades de los papeles parafinados dependen de la cantidad de parafina presente superficial o internamente.

La parafina superficial, por cada cara o por ambas, puede determinarse rascando cada cara y pesando la muestra antes y después de cada operación. La parafina interna es la diferencia entre la parafina total y la superficial. La parafina total puede determinarse por extracción o por diferencia del peso por unidad de área de muestras parafinadas y desparafinadas.

Propiedades de barrera: La capacidad de la parafina para evitar el paso de vapores es de una gran importancia para la industria del envase de alimentos. Para mantener la frescura de los alimentos secos, la humedad debe mantenerse fuera del producto. Por el contrario, si se desea preservar la calidad de los alimentos congelados y de panadería y bollería, la humedad debe mantenerse en el producto. Esto hace que haya dos criterios para las propiedades de barrera: La transmisión de vapores a elevadas temperaturas y humedades relativas en el primer caso, y al contrario en el segundo.

Para tener buenas propiedades de barrera, la parafina debe aplicarse formando una película suave, continua y que sea algo flexible para evitar la formación de grietas y el pelado de la película. La permeabilidad al agua de láminas parafinadas se realiza de acuerdo con el ensayo **TAPPI 464 (2.000)**

Rotura superficial o “blocking point”: **ASTM-D-1.465 (2.000).** El mayor problema en la industria del papel parafinado es la relativamente baja temperatura a la cual las superficies

parafinadas se pegan unas a otras, es decir, se bloquean. Si las superficies de papel están bloqueadas, al separarlas se pierden el brillo, la apariencia y las propiedades de barrera. El “Blocking Point” de las parafinas se determina poniendo en contacto dos superficies parafinadas que se someten a un gradiente de temperatura. Se define el “blocking point” como la temperatura mas baja a la cual aparecen puntos de discontinuidad. Se define también un “Pressure Blocking Point”, esencialmente igual que el anterior pero donde el papel parafinado es sometido a un gradiente de presión (ASTM-D-2.618, 2.000).

Adhesión: ASTM-D-2.005 (1.986). Las propiedades termoplásticas de las parafinas son las responsables de las buenas propiedades de sellado en caliente de los papeles parafinados en paquetería. La resistencia del sellado o unión es función no solamente de las propiedades físicas de la parafina, sino también de sus propiedades químicas y composición; p.ej., la presencia de aceite en las parafinas macrocristalinas, fácilmente exudable, perjudica la adhesión. La determinación de la fuerza de sellado (“sealing strenght”) se realiza midiendo la fuerza requerida para separar dos muestras de papel parafinado que previamente han sido selladas en caliente.

Otras propiedades funcionales de las parafinas son el brillo especular (ASTM-1.834, 2.000), retención del brillo (ASTM-D-2.895, 1.999), coeficiente de fricción entre papeles parafinados (ASTM-D-2.534, 1.999), resistencia a la tracción (ASTM-D-1.320, 1.991) y módulo de ruptura (ASTM-D-2.004, 1.980).

2.1.4.3.- Químicas.

Olor: ASTM-D-1.833 (1.999). La ausencia de olor y sabor es importante en aplicaciones donde las parafinas están en contacto con productos alimenticios tales como el papel parafinado o la envoltura de quesos. El mal olor o sabor de una parafina puede ser debido a un refinado inadecuado, una contaminación durante su transporte o almacenamiento o un deterioro durante su uso. Los olores debidos a un inadecuado refinado están asociados habitualmente a la presencia de aceite o, menos frecuentemente, de disolvente residual. El olor más corriente que adquiere durante el almacenamiento es el absorbido de los materiales con los cuales se empaquetan las tabletas de parafina. La parafina que ha sido sobrecalentada durante su almacenamiento o uso tiende a oxidarse y desarrollar un olor similar al del aceite de coco rancio, siendo muy penetrante. La

determinación del olor se realiza mediante un panel de cinco personas en unas condiciones especificadas, clasificándolo en una escala de 0 (inodora) a 4 (olor muy fuerte)

Color. Las parafinas macrocristalinas fraccionadas sin refinar son de color variable, entre amarillo y marrón, y después de refinadas pasan a color blanco o incoloras, “como el agua”, mientras que las parafinas microcristalinas sin refinar son de color marrón-negro y después de su refinado viran a un color amarillo-naranja. Además del color inicial de la parafina, es importante la estabilidad de éste frente a la temperatura y la radiación U.V. Se suele relacionar una mala estabilidad del color con la presencia de compuestos de azufre y sobre todo de nitrógeno (**Himmel, 1.992**). El análisis del color es una medida indirecta de la pureza del producto y su importancia en algunas aplicaciones es determinante, como es el caso del sector farmacéutico, o irrelevante, si se emplea como anticorrosivo.

La clasificación del color de una parafina se establece atendiendo a las siguientes escalas:

- **Escala ASTM (ASTM D-1500, 1.998):** La escala varía desde menor de 0,5 hasta mayor de 8, siendo menor de 0,5 amarillo claro y mayor de 8 marrón oscuro. Puede usarse por lo tanto desde parafinas macrocristalinas refinadas hasta microcristalinas sin refinar.
- **Escala Saybolt (ASTM D-156, 2.000),** usada para parafinas macrocristalinas refinadas con escaso color o incoloras. La escala varía desde <-16 hasta +30. El -16 equivale al 0,5-1 ASTM-D-1500 (amarillo claro) y el +30 se corresponde con un blanco, brillante y transparente, como el agua.

Tabla 2.1.- Equivalencias de colores entre las escalas más utilizadas.

SAYBOLT, ASTM-D-156	ESCALA ASTM-D-1500	COLOR VISUAL
+30		BLANCO BRILLANTE
		↑
+25		
+20		BLANCO
		↑
+15		
+10		
+5		
0		
-5		
-10	0,5	AMARILLO
		↓
-15		
<-16	1	
	2	
	3	
	4	
	5	
	6	
	7	
	8	MARRÓN OSCURO

Estabilidad al almacenamiento y a la luz. Las parafinas se almacenan en tanques metálicos y en caliente, a temperaturas superiores a su punto de fusión, entre los 70 y 100 °C. La acción combinada de la temperatura y el efecto catalítico de los metales provocan la oxidación y deterioro de las mismas, apareciendo peróxidos y oxicompuestos, que degradan su color y producen olor. La cuantificación de los peróxidos presentes se realiza siguiendo la norma **ASTM-D-1.832 (1.999)**, en la que la parafina, disuelta en tetracloruro de carbono y acidificada con ácido acético, se hace reaccionar con yoduro potásico, liberándose yodo, que es valorado con tiosulfato sódico. Por otro lado, la luz U.V. actúa sobre las trazas de componentes aromáticos y sulfurados, confiriendo color a la parafina. Para minimizar ambos efectos, las parafinas de calidad alimentaria se suelen proteger con algunas ppm de un antioxidante aprobado por la FDA, como es el DBPC, al

mismo tiempo que se inertizan los tanques de almacenamiento con atmósfera de nitrógeno. **Repsol (1.991)** utiliza, entre otros, los siguientes ensayos para parafinas con < 0,5 % de aceite:

Estabilidad al calor. La muestra (aditivada con 20 ppm de DBPC) se mantiene 16 h a 110 °C. La diferencia del color Saybolt de la muestra antes y después del ensayo deberá ser de una unidad como máximo. Para comparar muestras de distinta procedencia o refinadas con diferente grado de intensidad pueden elegirse otras condiciones de temperatura y tiempo (véase el epígrafe 4.3.1.6)

Estabilidad a la luz. La muestra se somete, durante 30 h a temperatura ambiente, a la acción de una lámpara de luz ultravioleta de 2000 lux de intensidad, permitiéndose una evolución del color Saybolt de 2 a 4 unidades para las parafinas macrocristalinas y de 10 unidades para las microcristalinas. Las condiciones de temperatura e intensidad de luz pueden cambiar, ya que lo que se pretende con este ensayo es comparar unas parafinas con otras en función de su tipo y grado de refino (véase el epígrafe 4.3.1.7)

2.1.5.- APLICACIONES.

El uso de las parafinas se remonta a la historia de los tiempos. Durante siglos, las más utilizadas fueron las provenientes de animales, insectos o vegetales (aceite de esperma de ballena, cera de abejas, cera de carnauba). En estos momentos su empleo es bastante reducido y está dirigido a usos tales como combustible (velas), artísticos (pinturas y moldeo), cosméticos o medicinales (depilación y cremas). En la actualidad, las parafinas mencionadas han sido desplazadas por las de origen mineral (petróleo). A lo largo de las últimas décadas, la tecnología de la producción ha permitido mejorar y ampliar la gama de aplicaciones, aunque muchos de los usos anteriormente citados se han mantenido inalterables. **Iznar (2.001) e ISE (2.001b)** describen con todo detalle las aplicaciones industriales de las parafinas, dándose a continuación un resumen de las aplicaciones más frecuentes, de menor a mayor grado de desarrollo tecnológico.

2.1.5.1.- Velas.

Las velas decorativas de primera calidad son principalmente parafinas macrocristalinas de puntos de fusión entre 50- 60 °C. Requieren bajos contenidos en aceite, dado que éste es el principal causante del humo en la combustión. Para minimizar o eliminar este efecto, el contenido en aceite debe situarse por debajo del 2 % en peso.

Otra característica importante de la parafina es su color. Éste debe ser blanco, para permitir, bien su uso directo en la fabricación de la vela, bien la coloración de ésta mediante pigmentos. Los principales métodos de fabricación son:

- Inmersión en sucesivas pasadas del pábilo en una baño de parafina líquida hasta alcanzar el diámetro de vela requerido; este método puede ser manual o automático.
- Hilado: Es similar al método anterior, pero automatizado; se preparan enormes bobinas de pábilo que van pasando en sucesivas inmersiones por baños de parafina líquida.
- Extrusión de parafinas sólidas en polvo. Se confeccionan velas con diversas formas, según la geometría de la boquilla.
- Fabricación por medio de moldes o recipientes plásticos.
- Moldeo manual, lo que permite la fabricación de velas esculturales, de variadas formas y figuras.

Los velones y lamparillas son principalmente parafinas blandas, con contenidos en aceites entre el 5 y el 15 % y de color blanco. Se producen generalmente en recipientes plásticos que contienen a la parafina o mediante extrusión o moldeo.

Las ceras para velas decorativas necesitan un acabado complementario que consiste en una capa superficial de parafina de alto brillo, dureza y homogeneidad. De esta manera, el aspecto final mejora perceptiblemente al aparecer liso y sin roturas internas. Al mismo tiempo, esta capa exterior es la que generalmente se colorea, para permitir cualquier acabado final. Además del acabado de alto brillo, también se usan acabados mates y de fantasía.

Según la **patente húngara (1.998)**, las parafinas que se utilizan en este caso son mezclas de macro y micro, aditivadas con diferentes polímeros de bajo peso molecular para conseguir las características adecuadas.

En los últimos años, las normativas internacionales han comenzado a limitar el uso de determinadas parafinas por motivos toxicológicos. Su empleo requiere bajos contenidos en metales pesados, hidrocarburos poliaromáticos y azufre

2.1.5.2.- Recubrimiento de quesos.

Están constituidas por mezclas de parafinas refinadas, de calidad FDA, que deben tener una buena resistencia al calor, para no ablandarse con temperaturas ambientales elevadas, y buena resistencia en frío, para no agrietarse a las temperaturas de conservación del queso. Cuando se incorporan pigmentos (queso de bola), éstos deben ser naturales y por supuesto aprobados por la FDA y las farmacopeas con competencias.

2.1.5.3.- Cerillas.

Existen dos aplicaciones en este campo, a saber:

- Cerillas de mango de madera: Las ceras se utilizan como unión entre el fósforo y la madera. Al mismo tiempo facilitan una buena combustión inicial de la madera.
- Cerillas de mango de papel parafinado: Las ceras se utilizan para parafinar el papel que forma el mango de la cerilla. Su objetivo es doble, por un lado, mejoran la resistencia mecánica del papel, y por otro, facilitan una combustión lenta del mismo, que evita una propagación rápida de la llama a su través.

2.1.5.4.- Papel y cartón.

La industria del embalaje utiliza parafinas especiales, que confieren al papel o al cartón mayor resistencia a la tracción y a la compresión, así como un elevado grado de impermeabilización, es decir, se aprovechan dos de sus propiedades básicas: la hidrofobia y la resistencia mecánica.

El papel es un elemento ampliamente utilizado en la industria alimentaria para envolver alimentos frescos. El papel debe estar impregnado con parafinas para mejorar su resistencia e impermeabilidad. Las parafinas empleadas al efecto, además de calidad FDA, requieren eficacia

hidrófuga, aislamiento, alto brillo y formación de capa homogénea. Actúan formando una película homogénea sobre la superficie del papel que protege al alimento. Las parafinas se encuentran generalmente aditivadas con polímeros que potencian el brillo y la plasticidad de esta película. La aplicación de la cera se realiza principalmente por dos métodos:

- a) Mediante inmersión del papel en un recipiente con la cera fundida. El espesor de la capa se regula mediante el tiempo de inmersión y la temperatura de la parafina fundida.
- b) Mediante aplicación por rodillos de goma (una sola cara), que giran sobre un recipiente que contiene la parafina fundida, impregnándose de la misma; a continuación, la superficie impregnada de rodillo se hace pasar sobre un papel, formándose una capa de un gramaje definido (g/cm^2). Regulando la distancia del rodillo al papel y la velocidad de giro del mismo, se controla el gramaje de la capa que se aplica.

Los cartones se utilizan en la industria del embalaje para la fabricación de cajas. El cartón tiene una resistencia mecánica mayor que el papel y un menor coste que otros materiales considerados más nobles (madera, plásticos). Generalmente, los cartones empleados en estos usos se forman mediante la unión alternativa de láminas lisas y láminas onduladas (corrugadas) en diversas capas. La mayor o menor resistencia final del cartón vendrá definida por el espesor de estas capas.



Figura 2.17.- Estructura interna de un cartón corrugado.

El uso de determinadas ceras especiales permite mejorar considerablemente la resistencia mecánica del cartón aproximándola a la que poseen otros tipos de embalajes (madera, plástico), y procura una eficaz barrera contra la humedad (**patente USA, 1.997**). Las principales aplicaciones de las parafinas destinadas al recubrimiento de los cartones son :

- Parafinado superficial: Se parafina la cara interna de la caja de cartón, aquella que se pondrá en contacto directo con los alimentos que pueda contener. La impregnación puede realizarse mediante dos métodos :

1.-Impregnación por rodillos: Similar a la comentada para el papel.

2.-Impregnación por el método de cortina o cascada: Consiste en hacer pasar el cartón bajo una cascada de parafina líquida, que impregna la superficie del mismo, formando una capa homogénea.

- Parafinado en tripa: Como se ha comentado, los cartones están formados como mínimo por tres capas, dos lisas (exteriores) y una tercera, corrugada (interna). Esta tercera capa o “tripa” puede ser parafinada con el fin de aumentar su resistencia mecánica.

2.1.5.5.- Adhesivos de fusión en caliente o “hot melts”.

Estos productos se formulan con parafinas formuladas para conferir al producto final un elevado carácter adherente. El uso principal de estos compuestos es el sellado, mediante aplicación de calor y presión, de etiquetas o banderolas sobre soportes tales como poliestireno, cristal, papel o aluminio.

El “Hot melt” se aplica sobre las etiquetas, como en el caso de los compuestos para papel, por medio de rodillos impregnados en el compuesto fundido. Posteriormente, estas etiquetas se colocan mediante calor (termosellado) en la superficie del recipiente que identifican. Tal es el caso de las banderolas del yogur, etiquetas de botellas, etc. (**Patentes mundial W 09824861-A1, 1.998, y japonesa JP 11323278-A, 1.999**)

Estos adhesivos, en ciertas aplicaciones, tienen como misión la de servir de unión entre el papel (generalmente parafinado) y las láminas de aluminio. Este es el caso de los envoltorios de

chocolates, caramelos, etc. En todos los casos se están aprovechando las características hidrófugas, flexibles y adherentes de determinadas parafinas.

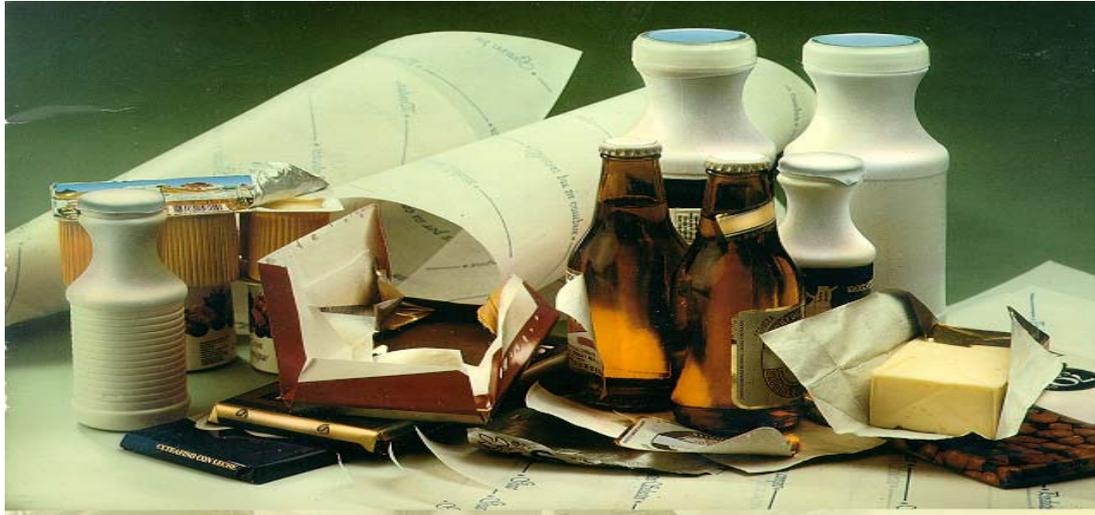


Figura 2.18.-Ejemplos de aplicaciones de “Hot melts”.

2.1.5.6.- Vaselinas.

Este tipo de productos se formula, con parafinas y aceites, debiéndose conseguir una mezcla homogénea de ambos, sin separación de fases. Las vaselinas se utilizan en dos campos principales: en aplicaciones industriales como lubricantes, protectores anticorrosivos y barreras antihumedad de piezas metálicas, siendo en este caso de grado técnico y de color amarillo/blanco, o como base de pomadas, geles, cremas de uso farmacéutico, lápices de labios, etc., en cuyo caso son productos altamente refinados, blancos, sin olor y no tóxicos, que deben cumplir las farmacopeas de los países donde se comercializan

2.1.5.7.- Emulsiones para tableros.

Las parafinas, como ya se ha comentado, son sólidas a temperatura ambiente. Su uso como hidrofugantes o desmoldeantes implica, pues, un proceso previo de fusión, con sus consiguientes costes energéticos. El objetivo que se persigue con las emulsiones de parafina es el de conseguir tener parafinas líquidas a temperatura ambiente. Dado que las parafinas son inmiscibles con el

agua, la única forma de compatibilizar ambos elementos es mediante la formulación de emulsiones.

Las emulsiones se producen mediante la adición de emulgentes, generalmente ácidos grasos/aminas, que forman, mediante micelas cargadas, sistemas compatibles. Estos sistemas se homogenizan a 200-300 atm (molinos coloidales u homogeneizadores) para conseguir tamaños de partícula microscópicos, inferiores generalmente a una micra, que mantienen la estabilidad de la emulsión, con una distribución estrecha (**patente húngara, 1.996**).

Estas parafinas son fácilmente transportables en estado líquido a temperatura ambiente y permiten una perfecta dosificación en las plantas industriales. Las emulsiones de parafina tienen su principal uso como hidrofugantes en la conformación de los tableros aglomerados de madera. La industria de los paneles de partículas de madera utiliza las emulsiones de parafina por su alto carácter hidrófugo y colateralmente lubricante. En la fabricación de un panel se emplean principalmente virutas de madera y resinas fenólicas, que actúan como ligantes de estas partículas. El conformado del tablero se realiza mediante prensas industriales, a temperaturas y presiones controladas. Si estos tableros no contuviesen un aditivo hidrófugo, se producirían enormes problemas de absorción e hinchamiento debido a la humedad ambiente.



Figura 2.19.-Plancha de fabricación de tableros aglomerados.

El tablero aglomerado tiene una densidad baja y una gran “porosidad”, puesto que está formado por virutas de madera prensada. Las grandes industrias de fabricantes de estos tableros

comenzaron en su día utilizando como sistemas hidrófugos parafinas fundidas. Dado el alto coste energético y de almacenamiento que esto requiere, las emulsiones parafínicas parecen ser una adecuada alternativa de uso, de ahí su importante auge en los últimos años. La parafina que se introduce en la formación del tablero mediante emulsión forma una barrera antihumedad, tanto en la superficie como en el interior. De esta forma, se permite el uso de estos tableros incluso como revestimientos de exteriores, sin que se produzcan los fenómenos de hinchamiento que deformarían la pieza. Cada tipo de tablero requiere una emulsión específica, acorde con sus características.

Las emulsiones usadas en este campo deben presentar las siguientes propiedades: buena compatibilidad con las colas y resinas utilizadas en el prensado del tablero, buen comportamiento frente al agua y buena estabilidad mecánica, tanto en trasiegos y transportes mediante bombeo, como bajo agitación. El contenido de parafina en una emulsión es de un 60 % en peso.

2.1.5.8.- Protección del caucho.

Las ceras, debido a su estructura saturada (alcanos), poseen propiedades antioxidantes y antiozonantes; debido a que sus enlaces saturados son inertes y poco reactivos. De esta propiedad deriva su nombre, de raíz latina "*Parum afinis*". Esta característica permite su uso, ampliamente extendido, en la fabricación del caucho, tanto técnico como de neumáticos (**patentes coreana 2.001 y japonesa, 1.999, y Pysklo, 1.998**). Sus principales propiedades y ventajas son :

- Al incorporarse en masa a la mezcla cruda (caucho, aceite, azufre, aditivos químicos) mejora la viscosidad de la misma, actuando en cierto modo como plastificante o "lubricante".
- Protege a la superficie del artículo de caucho de su degradación, producida por la acción principalmente del ozono atmosférico.
- Las piezas de caucho vulcanizado disponen de una serie de enlaces insaturados $C = C$, que debido a sus electrones π son fácilmente atacables por el ozono. Cuando esta reacción tiene lugar, se produce una ruptura del doble enlace. El efecto macroscópico que se produce es la aparición de unas grietas en la superficie de la pieza, que progresan en un espacio de tiempo

relativamente corto y que dan lugar a una degradación progresiva de la misma antes de su posterior y definitiva rotura.

- Las ceras, como hidrocarburos saturados, son muy poco reactivas y solubles. Su relativa poca “solubilidad” en la mezcla del caucho permite que, dependiendo de su estructura química y su relación normal/iso parafinas, emigre de forma paulatina y progresiva a la superficie de la pieza, formando una capa protectora de la acción del ozono. La formación de esta capa (“blooming”) dependerá, por tanto, de la naturaleza de la cera, del caucho y demás productos utilizados en su formulación, así como de las condiciones climáticas a las que se exponga la pieza.

En general, se puede asegurar que las parafinas con mayor proporción macrocristalina protegen mejor al caucho a bajas temperaturas, mientras que las parafinas más microcristalinas protegen más activamente a temperaturas más elevadas. Así mismo, su velocidad de migración a la superficie de la pieza está relacionada con la mayor o menor proporción de parafinas ramificadas, considerándose en general que la velocidad de formación de la película protectora disminuye paulatinamente con el aumento de las ramificaciones. Así, para protecciones rápidas y eficaces en piezas de corta vida de uso se preferirán parafinas macrocristalinas y para protecciones de una mayor duración de vida media se utilizarán parafinas de mayor carácter microcristalino.

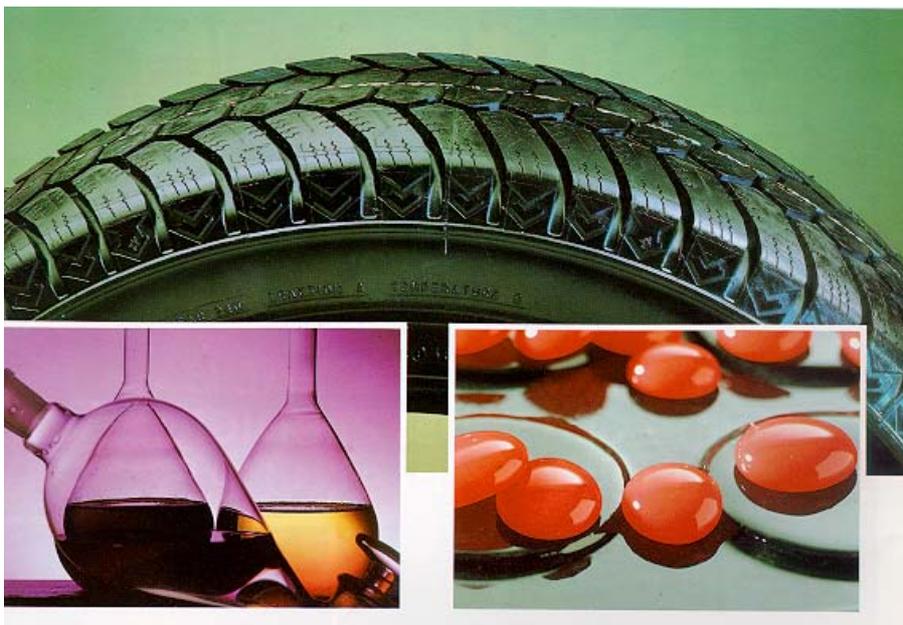


Figura 2.20. Ceras y Aceites en la industria del neumático.

Los casos en que aparecen pocas grietas, sobre todo si son profundas, son más preocupantes que cuando aparecen muchas grietas, pero externas. Así, el ozono atacaría especialmente en la zona abierta, penetrando por la grieta (máxima concentración de ozono puntual), y la degradación sería inmediata, mientras que si se producen varias grietas, pero superficiales, el caucho mantiene su protección al disminuirse la concentración de ozono puntual.

Las figuras 2.21 y 2.22 muestran cómo las ceras macrocristalinas presentan, a bajas temperaturas, mejor comportamiento que las microcristalinas. El ensayo se realizó en una cámara de ozono con 50 ppm de concentración, durante 21 días. La escala de ordenadas indica el tipo de grietas, que pueden ser: ausencia (1), pocas y superficiales (2), muchas y superficiales (3), pocas y profundas (4) y muchas y profundas (5).

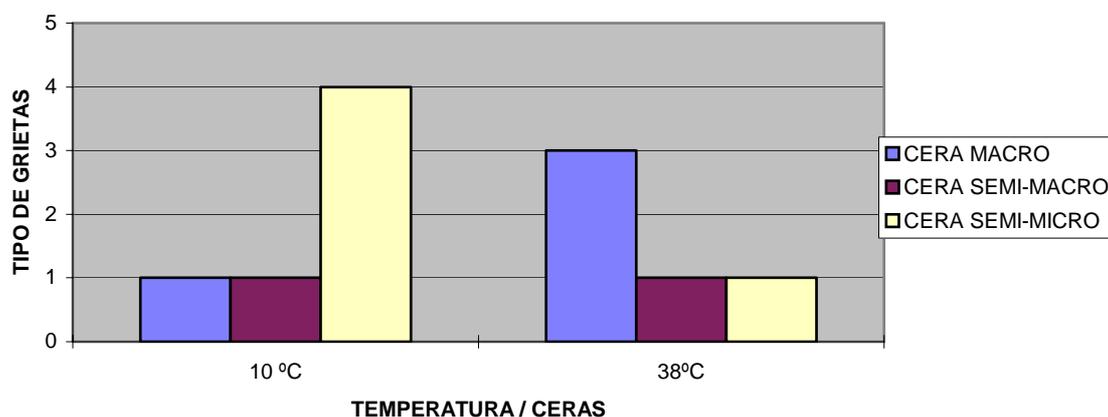


Figura 2.21.-Resistencia al ozono: Caucho natural.

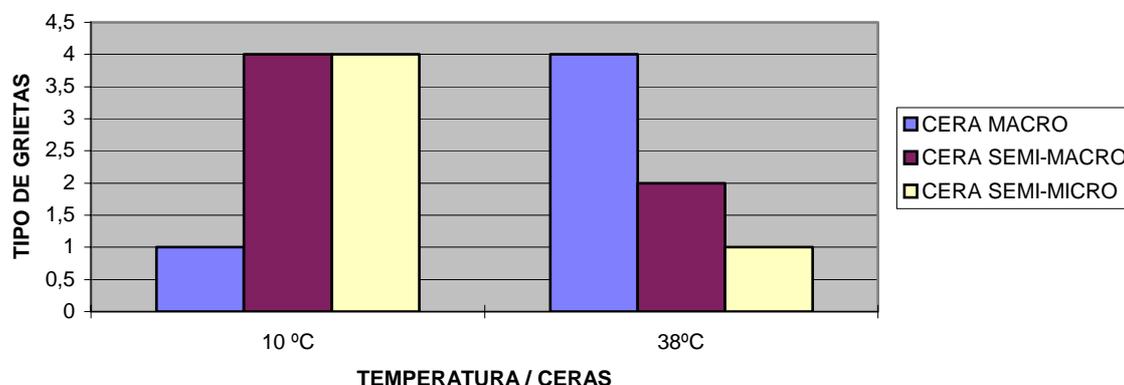


Figura 2.22.- Resistencia al ozono: caucho sintético.

2.1.5.9.- Otras aplicaciones.

Las parafinas son un producto muy versátil, que encuentra aplicaciones en campos tan dispares como los siguientes:

- Encerado de suelos.
- Compuestos de relleno de cables de telecomunicaciones, cables eléctricos y cables de tracción.
- Modelos y duplicados de figuras.
- Medicina: moldes de dentistas y anatomía patológica.
- Abrillantadores para salpicaderos de coches.
- Protección para carrocerías
- Industria textil.
- Chicle.
- Explosivos y pólvoras.
- Injertos agrícolas
- Desmoldeante de piezas de hormigón y plásticas en la industria de la construcción.

2.1.6.- MERCADOS.

La producción de parafinas está extendida por todo el mundo y generalmente asociada a la fabricación de lubricantes, con la excepción de la producción china, que dimana de la necesidad de desparafinar crudos muy peculiares (con más del 30% de parafinas). En el futuro, una nueva fuente de producción puede ser la procedente de la síntesis de Fischer-Tropsch, a partir del gas de síntesis obtenido del gas natural.

2.1.6.1.- Mercado mundial y europeo.

Según ISE (2.001b) el consumo mundial se cifra en unas 3×10^6 t/año, de las que Europa Occidental y Norte América suponen cerca del 50%.

CONSUMO MUNDIAL DE PARAFINAS

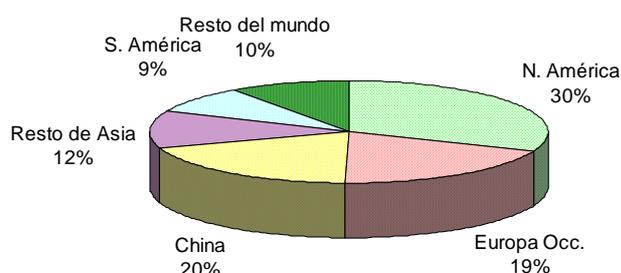


Fig. 2.23. Consumo total en 1.997: 3090 kt/año.

El balance de producción y consumo a nivel mundial presenta un excedente moderado, aunque Europa es una de las áreas geográficas claramente excedentarias. No obstante, el que exista excedente depende de su precio en el mercado. En condiciones de déficit y de elevación de precios, una parte de la considerable cantidad de gacha parafinosa (“*slack wax*”) hoy utilizada como carga del “craqueo catalítico” pasaría a ser fuente de parafinas. En los gráficos 2.24 y 2.25 se recogen los datos de producción y consumo para Europa Occidental y Norte América.

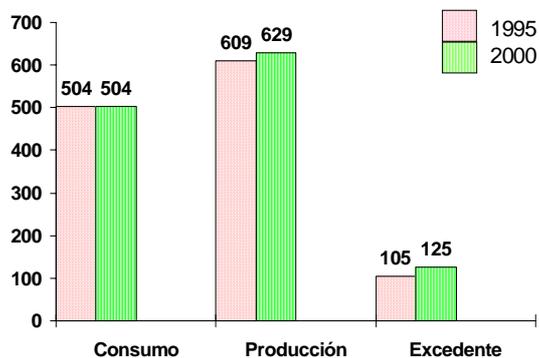


Figura 2.24.- Previsión de la evolución de producción/consumo en Europa Occ. (kt/año).

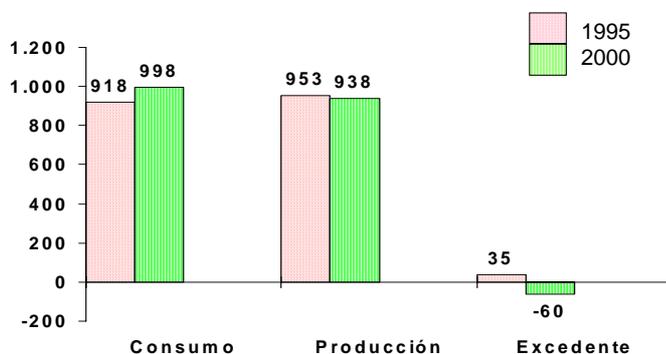


Figura 2.25.- Previsión de la evolución de producción/consumo en N. América (kt/año).

La segmentación del mercado de parafinas es por aplicación, siendo los principales campos los siguientes (figura 2.26):

- Fabricación de velas.
- Envase y embalaje.
- Adhesivos.
- Caucho.

- Protectores anticorrosivos/Antihumedad.

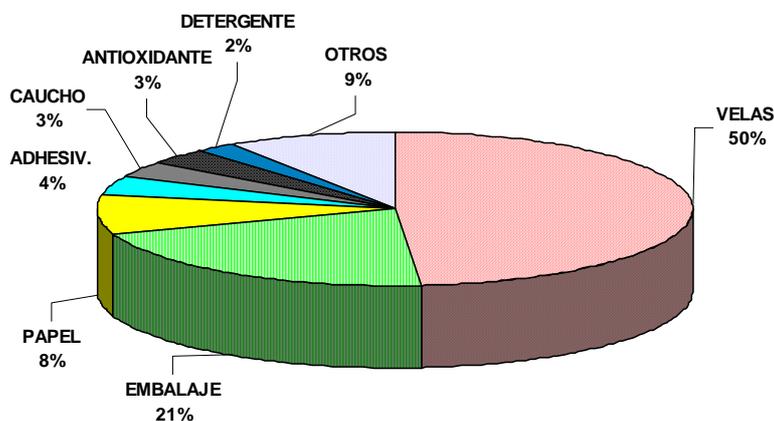


Figura 2.26.-Consumo mundial por aplicación.

La aplicación en velas supone la mitad del consumo mundial, aunque esta distribución no es homogénea y en los diferentes continentes y países se presentan situaciones específicas.

2.1.6.2.- Mercado español.

Aunque Europa es excedentaria en el balance producción/consumo de parafinas, el mercado español es claramente deficitario. El consumo español es de 70.000/75.000 t/año y se exportan unas 25.000 toneladas anuales, lo que supone unas necesidades de 95.000 toneladas de materia prima. Sin embargo, la producción nacional está en torno a las 60.000 t/año, lo que hace necesario importar anualmente unas 35.000 toneladas (figura 2.27). Una gran parte de éstas proceden de China. Esta situación no va a cambiar, ya que al ser las parafinas un coproducto de la fabricación de lubricantes, su disponibilidad está ligada a la producción de los mismos, de los que representa aproximadamente un 12,5 %. En la situación actual de precios, las alternativas: parafinas de Fischer-Tropsch y el desvío de cargas actuales de hidrocraqueo, no son competitivas.

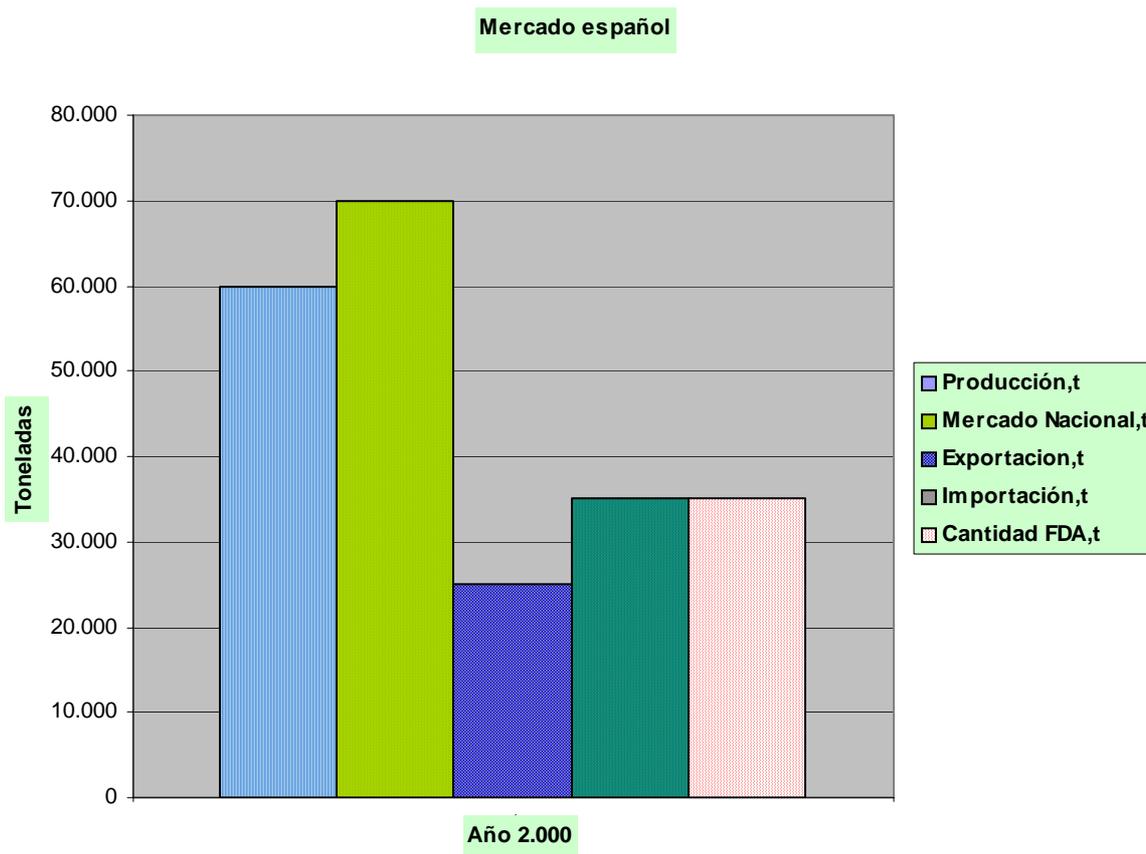


Figura 2.27.- Balance del mercado español de parafinas.

En España se han desarrollado mercados en los que se es pionero a nivel mundial, como es el caso de las **ceras antiozono**, por lo que su porcentaje de participación en este sector es mucho mayor que el porcentaje mundial dedicado al mismo fin (ISE, 2.001b). Cada caucho, según su aplicación, requiere una distribución de pesos moleculares diseñada “ad-hoc”. El sector de los fabricantes de neumáticos es el mayor consumidor de ceras antiozono. En este campo, Repsol ha homologado sus productos en numerosas empresas fabricantes de neumáticos, poseyendo un 75% del mercado español, un 42% del mercado de Europa Occidental e importantes cuotas en el resto del mundo. En este sentido, la materia prima procedente de China se transforma en una especialidad de alto valor añadido y se exporta.

El mercado de velas, que en España tiene un consumo superior a la media mundial, utiliza dos productos de calidades diferentes:

- Alta calidad: Velas decorativas, que requieren parafinas refinadas con bajos contenidos de aceite, <0,5 %, y elevada pureza.

- Calidad media: Velones y lamparillas, que requieren parafinas con contenidos en aceite del 5 al 8,0 %.

En el sector del envase y embalaje, ya descrito en el capítulo de aplicaciones, se aprovechan las características hidrófobas de las parafinas y también la mejora que se produce en las características mecánicas de ciertos materiales –por ejemplo, cartón- al ser impregnados con éstas. Este sector del mercado está cubierto en gran parte por pequeñas compañías especializadas. Una gran parte de este mercado precisa ya parafinas FDA: complejos de aluminio para envases de yoghurt, etiquetas para botellas de cerveza, papel parafinado, etc.

Mezcladas con agua en diversas proporciones, y con el concurso de un emulgente adecuado, las parafinas también se utilizan en forma de emulsión. En España se fabrican 15.000 t/año de emulsiones, exportándose a Francia y Portugal una parte importante de las mismas.

Por último, las parafinas se utilizan mezcladas con otros compuestos en la industria de cables, como protectores contra la corrosión y el desgaste por rozamiento (cables de tracción) y como relleno para evitar las pérdidas por contacto, la humedad y la oxidación (cables eléctricos y de telefonía). El volumen dedicado a esta aplicación es de unas 2.000 toneladas.

Calidad FDA. En España hay un mercado de 35.000 toneladas de este tipo de parafinas, que no está cubierto totalmente por la producción nacional (sólo existe una planta de hidrogenación en Algeciras) y se está importando de Portugal (Petrogal) y Francia (Total). También se compra a Shell parafina FDA en el mercado internacional. Este mercado aumentará, porque en aplicaciones hoy día mayoritarias, como es el caso de las velas, ya se empieza exigir calidad FDA. El precio de la parafina FDA es de unas 0,3 €/kg superior al de la parafina que no satisface este requerimiento, de manera que una parafina macrocristalina de calidad estándar pasa, de un precio de 0,5 €/kg, a 0,8 €/kg si es refinada para cumplir la citada especificación. Si la parafina es microcristalina esta diferencia se eleva a 0,36-0,42 €/kg, alcanzando la calidad FDA un precio en el mercado de 1,1 €/kg

2.2.- REFINO DE PARAFINAS.

Las parafinas fraccionadas poseen un elevado color y no satisfacen la calidad alimentaria FDA. Para comercializarlas se someten a dos tipos de procesos:

- Procesos de acabado, que solo mejoran su color pero no les confieren calidad alimentaria.
- Procesos de refinado que mejoran su color y las transforman en parafinas de calidad FDA

2.2.1.- PROCESO DE ACABADO CON TIERRAS DECOLORANTES.

El tratamiento más habitual es el realizado **con tierras decolorantes** (“*clay treatment*”). Las parafinas así obtenidas tienen un color más o menos blanco, aunque las más pesadas no alcanzan el valor de + 30 Saybolt, y en ningún caso son de grado alimentario o FDA, ya que las tierras no reducen significativamente los PAHs y el azufre.

El tratamiento de las parafinas con tierras adsorbentes naturales o activadas elimina o reduce las sustancias coloidales en suspensión, los productos de oxidación, los compuestos polares responsables de la coloración, las trazas de ácidos orgánicos, etc. El refinado puede realizarse de forma continua (percolación), es decir, haciendo pasar la parafina por un lecho adsorbente hasta agotar la capacidad de las tierras, o bien, como es más habitual, en discontinuo, mezclando la parafina con una cantidad determinada de adsorbente (5-10 %) en un reactor. En la figura 2.28 se muestra el esquema de una unidad de tratamiento en discontinuo, en la que la parafina se mezcla y agita con la proporción adecuada de tierra a una temperatura del orden de 105-110 °C. La separación de la parafina de la tierra se realiza a continuación en un filtro prensa y en una centrífuga clarificadora. Jugando con algunas de las variables siguientes se pueden mejorar colores y rendimientos (**Sánchez, 1.989**):

- Composición química (sepiolitas, bentonitas, etc.).
- Tamaño de partícula.
- Superficie específica (activación).
- Temperatura de tratamiento.
- Tiempo de tratamiento.

- Porcentaje de tierra añadida.
- Atmósfera (nitrógeno).

El tratamiento con tierras es muy utilizado porque requiere bajas inversiones, aunque suponga una pérdida considerable de parafina (cada 1% de tierra añadida se lleva un 1-2 % de parafina). Por cada 100 toneladas de parafina se requieren entre 5 y 10 toneladas de tierra, obteniéndose un rendimiento en parafina del orden del 80-90 %, al mismo tiempo que se producen entre 10 y 30 toneladas de tierras contaminadas. Este residuo genera unos altos costes de operación y de mano de obra, ya que debe ser regenerado o almacenado, representando en este último caso un problema de contaminación ambiental (Esso, 1970).

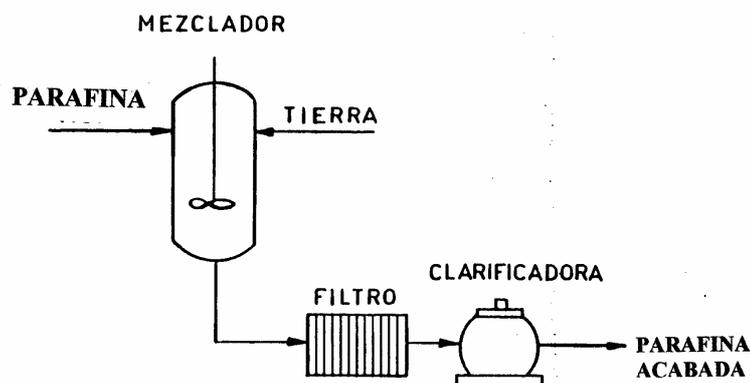


Fig. 2.28.- Esquema del tratamiento de parafinas con tierra en discontinuo.

2.2.2.- REFINO CON ÁCIDO SULFÚRICO Y TIERRAS.

Este tipo de refino elimina totalmente los PAHs y los compuestos polares presentes en las parafinas, permitiendo obtener productos de calidad FDA. El ácido sulfúrico ataca gradualmente y por orden decreciente a los hidrocarburos poliaromáticos, compuestos polares (de azufre y nitrogenados), e hidrocarburos monoaromáticos, saturados cíclicos, ramificados y lineales. El alcance de este ataque depende principalmente de la temperatura de reacción, de la concentración del ácido y de la relación ácido/parafina. En cualquier caso, la reacción nunca es selectiva, de manera que si se quiere eliminar los hidrocarburos aromáticos y compuestos polares en su totalidad, habrá que sacrificar parte de otros componentes, como los hidrocarburos cíclicos y los

isoparafínicos. Tampoco es selectiva, en el sentido de que cada molécula aromática sea atacada por una sola molécula de ácido sulfúrico, porque puede serlo por una o por más moléculas de éste. Si la molécula es atacada por una sola molécula de ácido se forman los ácidos sulfónicos, solubles en la propia parafina y que en la etapa de neutralización darán lugar a la formación de sulfonatos (Sánchez, 1.989). Cuando el ataque es de varias moléculas de sulfúrico se forman los denominados barros ácidos, insolubles en la parafina. En la figura 2.29 se recoge un esquema simplificado del proceso.

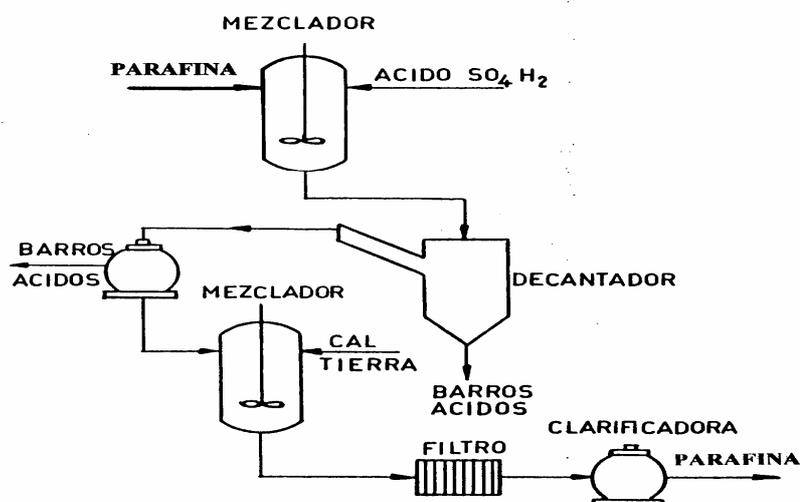


Fig. 2.29.- Refino de parafinas con ácido sulfúrico y tierras.

La parafina se pone en contacto con el ácido en un mezclador durante unos pocos minutos, formándose los productos de reacción: ácidos sulfónicos y barros ácidos. A continuación, se separan los barros ácidos por decantación y centrifugación, procediéndose inmediatamente después a una neutralización con cal de los ácidos sulfónicos solubles en la parafina, al tiempo que se tratan con una tierra adsorbente. El proceso termina con una filtración en un filtro prensa, que separa las tierras y las sales cálcicas de los ácidos sulfónicos de la parafina (sulfonatos).

Este método presenta los inconvenientes del bajo rendimiento en parafina, por la falta de selectividad de la reacción y la gran cantidad de barros ácidos producidos. Aunque se han hecho mejoras sustituyendo el ácido sulfúrico por óleum y SO_3 y los reactores clásicos por reactores de película, con objeto de mejorar la selectividad de la reacción y minimizar la formación de barros

ácidos, puede decirse que se trata de un proceso ya obsoleto, reemplazado progresivamente por plantas de hidrogenación a alta presión (**Repsol, 1.976c**).

2.2.3.- REFINO POR PERCOLACION CON BAUXITA.

La percolación puede utilizarse como procedimiento de acabado y también como proceso de refino para obtener parafinas de grado alimentario. Existen pocas instalaciones industriales de refino basadas en este proceso. La Compañía Francesa de Refino (C.F.R) disponía de una planta en Gonfreville (Francia), que sustituyó por una planta de hidrogenación, lo que supuso una reducción del 20-30 % en su coste de producción y un aumento de la producción del 50 % (**Battilana, 1.972**).

Con relación al tratamiento ácido + tierras descrito, este proceso tiene la ventaja de permitir la regeneración de la bauxita gastada. Los rendimientos son mayores y no produce barros ácidos ni tierras contaminadas. Sin embargo, sus costes de operación son mayores debido a las frecuentes regeneraciones y cambios de carga necesarios para obtener rendimientos y calidades aceptables, siendo difícil que se consigan parafinas de calidad FDA, especialmente al tratar alimentaciones microcristalinas (**Esso, 1.970 e IFP, Ref. 29.796**). Los rendimientos habituales en este proceso son:

- Parafinas macrocristalinas: 90 al 95 % de la carga.
- Parafinas microcristalinas: 80 al 85 % de la carga.

Battilana (1.972) cita que la percolación de una parafina microcristalina, dio lugar a una parafina con un color de 2 unidades en la escala ASTM y 2.550 ppm de azufre, frente a una parafina hidrogenada, que se obtuvo con color Saybolt de +21 y 25 ppm de azufre.

2.2.4.- REFINO POR HIDROGENACIÓN.

Con el nombre de hidrogenación se agrupa a una serie de reacciones de saturación de compuestos aromáticos y olefinas (aunque éstas no se dan en las parafinas) y de eliminación del azufre, nitrógeno y oxígeno de las moléculas que los contienen. Estas reacciones implican

cambios en la estructura molecular del hidrocarburo de forma que el producto obtenido, exento de los componentes citados, satisface los requerimientos exigidos por la FDA. Dependiendo del tipo de alimentación a la unidad, los procesos de hidrotreamiento realizan otras funciones, como son:

- Aumentar la estabilidad del color (**Demeester, 1.968, Esso, 1.970, Battilana, 1.972, y Française des Petroles BP 1.995**).
- Aumentar la estabilidad a la oxidación (**Demeester, 1.968, Esso, 1.970 y Dominguez et al., 1.976**).
- Mejorar el color. (**Insa, 1.977, Sánchez, 1.989, Repsol, 1.991, Française des Petroles BP, 1.995, etc.**).

Las reacciones de hidrogenación se llevan a cabo en un reactor catalítico. El catalizador es una sustancia o mezcla de sustancias que aumenta la velocidad de reacción química, ya que proporciona un mecanismo de reacción más rápido sin alterar la termodinámica del proceso. **Gómez, 2.001**, indica que existen dos tipos fundamentales de **catálisis**: la **homogénea**, donde los reactivos o productos se encuentran en la misma fase que el catalizador, generalmente en fase líquida, y la **heterogénea**, que es la utilizada en la hidrogenación de parafinas, donde el catalizador, los reactivos y los productos están en fases diferentes. Generalmente, el catalizador es un sólido y los reactivos y productos están en fase líquida y/o vapor. El catalizador puede ser usado en polvo (reactores de lecho fluido o tipo “*slurry*”) o en pellets, bolas o extruidos (reactores “*trickle bed*”). En la hidrogenación de parafinas se utilizan estos últimos, que permiten una separación más fácil del catalizador de los productos y reactivos y obvian los problemas de corrosión. Esta morfología, sin embargo, también tiene sus inconvenientes. Así, en reacciones muy exotérmicas es difícil controlar la temperatura; hay asimismo, limitaciones de transferencia de materia y requieren buenas propiedades mecánicas y de resistencia a la erosión.

Según **Gómez (2.001)**, los catalizadores más comúnmente utilizados en los procesos de hidrotreamiento están constituidos por una mezcla de óxidos de molibdeno y cobalto, molibdeno y níquel, wolframio y níquel, etc., soportada sobre alúmina. Su preparación se realiza dispersando una sal de molibdeno, o del metal que corresponda, sobre el soporte, que es una α o una γ -alúmina. Como promotor o aditivo se utilizan los óxidos de cobalto o níquel y también tetracloruro de titanio y ácido bórico (**Lulic, 2.000**). Estos catalizadores han de ser sulfurados, ya que las fases activas son los sulfuros de molibdeno, cobalto, níquel, etc., para ello se pasa sobre el lecho catalítico una corriente con compuestos de azufre (p.ej.: H_2S , dibutil sulfuro, gasóleo, la propia

alimentación a la unidad, etc.), que convierte los óxidos de molibdeno, cobalto o níquel en los sulfuros correspondientes.

2.2.4.1.- Reacciones.

Hidrogenación de aromáticos (desaromatización). Las reacciones de hidrogenación de aromáticos son la única excepción de todas las reacciones de hidrotratamiento que en las condiciones de operación industriales tienen limitaciones termodinámicas. La hidrogenación de aromáticos a naftenos está favorecida por presiones parciales de hidrógeno altas y temperaturas bajas, pero el valor de la constante de equilibrio “K” varía mucho de una a otra familia de hidrocarburos.

Puesto que la hidrogenación de aromáticos a naftenos es una reacción reversible, que implica un equilibrio químico, los modelos cinéticos que se proponen tienen en cuenta la concentración de nafteno formado (**Gómez, 2.001**):



C_A = Concentración de aromáticos

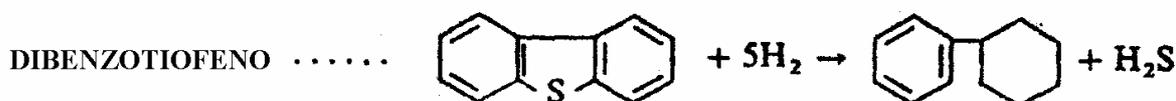
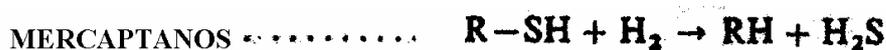
C_N = Contenido en naftenos

K_f y K_r = Constantes de velocidad de formación y desaparición de nafteno.

P_{H_2} = Presión parcial de Hidrógeno

n = Orden de reacción.

Hidrogenación de compuestos de azufre (Desulfuración). A continuación se muestran dos de las reacciones que tienen lugar en los procesos de hidrotratamiento (**Gómez, 2.001**):



Todas las reacciones de hidrodesulfuración son exotérmicas y están totalmente desplazadas a la derecha en las condiciones de operación de este proceso. Pero cada uno de los compuestos de azufre tienen reactividades diferentes, siendo los más reactivos los mercaptanos, mientras que los compuestos tipo dibenzotiofeno son los más difíciles de desulfurar. En las parafinas a hidrogenar no se dan los primeros pero sí los segundos.

Las diferencias de estructura química de los diversos compuestos de azufre hacen imposible establecer una única expresión cinética para todas las reacciones de hidrodesulfuración. La complejidad y variedad de especies de azufre presentes en una parafina origina órdenes de reacción entre 1 y 2, con expresiones cinéticas del tipo:

$$S_{\text{CARGA}}/S_{\text{PRODUCTO}} - 1 = K \text{ EXP}(-E_a/RT)P_{\text{H}_2}^{1/2} 1/\text{LSHV} \quad (\text{Ec. 2.9})$$

S_{CARGA} : Contenido en azufre de la carga (% peso).

S_{PRODUCTO} : Contenido en azufre del producto (% peso).

K: Constante de actividad relativa al catalizador y a la carga.

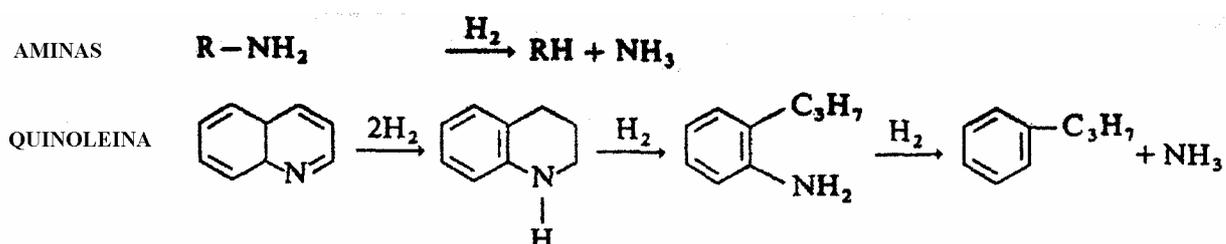
E_a : Energía de activación.

R: Constante de los gases.

P_{H_2} : Presión parcial de hidrógeno.

LSHV: Velocidad espacial.

Hidrogenación de compuestos nitrogenados (hidrodesnitrificación). A continuación se indican, a modo de ejemplo, dos de las reacciones de hidrodesnitrificación más representativas (Gómez, 2.001):



Los compuestos más reactivos son las aminas alifáticas, mientras que los policíclicos tipo indol, carbazol y quinoleina son los más refractarios. Estos compuestos heterocíclicos se

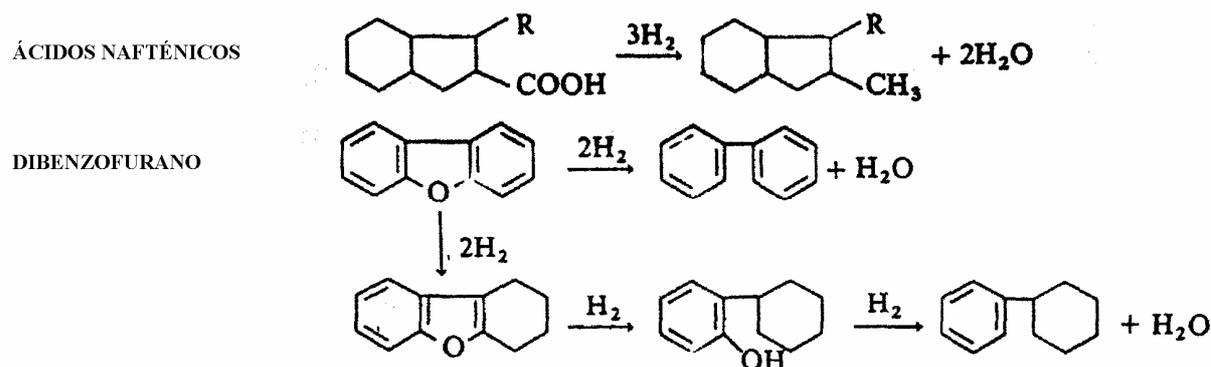
encuentran especialmente en las fracciones más pesadas del petróleo. En las parafinas, de acuerdo con su origen dentro del esquema de refino, no hay gran cantidad de compuestos nitrogenados, aunque los pocos que hay son de naturaleza heterocíclica. La cinética de la hidrodensnitrificación ofrece ciertas analogías con la de la hidrodensulfuración, si bien en general está menos estudiada, en especial si se trata de compuestos heterocíclicos, pues es más compleja. Así, por ejemplo, la cinética de hidrogenación de una amina primaria o cíclica se puede expresar por la ecuación siguiente:

$$-dC_N / dt = \frac{kb_N P_N}{1 + \sum b_i P_i} f(PH_2) \quad (\text{Ec. 2..10})$$

donde el subíndice “N” se refiere al compuesto de nitrógeno a hidrogenar y el subíndice “i” al resto de compuestos (aminas, amoníaco, compuestos de azufre y aromáticos) que hay en el medio de reacción, y que se pueden adsorber sobre el catalizador.

La conversión de nitrocompuestos en amoníaco sigue, aproximadamente, una cinética de orden 2 con relación de la concentración de los compuestos de alto peso molecular, como es el caso. El efecto de la temperatura es muy importante y se refleja en una energía de activación aparente de 125,4-146,3 kJ/mol. La naturaleza refractaria de los compuestos de nitrógeno aumenta con su peso molecular.

Hidrogenación de compuestos oxigenados. A continuación, puede verse algún ejemplo de las reacciones de hidrogenación que tienen lugar:



Según **Gomez (2.001)**, desde un punto de vista cinético, los compuestos oxigenados se descomponen muy rápidamente en las condiciones de los procesos de hidrotreatmento. Las expresiones cinéticas son similares a las de las reacciones de hidrodesulfuración, con la particularidad de que el agua producida, a diferencia del sulfhídrico, no se adsorbe sobre el catalizador.

2.2.4.2.- Variables.

Presión. El proceso de hidrogenación requiere, para transformar las moléculas de aromáticos en nafténicos, una elevada presión parcial de hidrógeno y, por tanto, altas presiones de trabajo. Una alta presión parcial de hidrógeno alarga, además, los ciclos de vida del catalizador, ya que la deposición de carbón (coque) sobre éste es más lenta. Este modo de operación permite trabajar a menores temperaturas, para una misma calidad de producto (**Repsol, 1.991 y 1.999a**). La presión del reactor viene condicionada por el intervalo de ebullición de la carga y por su nivel de impurificación (aromáticos y compuestos orgánicos de azufre y de nitrógeno), además de por la calidad deseada para el producto final. Según **Dominguez et al. (1.976)**, la influencia de esta variable es mayor sobre las propiedades que dependen del craqueo que sobre las propiedades que dependen de la hidrogenación. Los inconvenientes asociados a las altas presiones son las mayores purgas de hidrógeno y el mayor coste de la unidad. Según **Repsol (1.991)**, la presión parcial de hidrógeno, para una carga dada, será un compromiso entre: la cantidad de catalizador, la duración del ciclo de vida del catalizador, la presión total y la calidad del producto a obtener.

Temperatura. La temperatura es una variable muy importante del proceso. Las reacciones que tienen lugar en los procesos de hidrogenación son exotérmicas. Desde el punto de vista termodinámico interesa, pues, la menor temperatura posible. Sin embargo, al elevar la temperatura se favorecen las reacciones de hidrodesulfuración e hidrodesnitrificación, así como las de desaromatización, si bien estas últimas sólo hasta un determinado nivel por limitaciones termodinámicas (**Schneider, 1.963, Himmel, 1.992, Repsol, 1.999a, y Gómez, 2.001**). Las temperaturas muy elevadas, aunque son deseables para eliminar el azufre y el nitrógeno, pueden dar lugar a un aumento del contenido en aromáticos por deshidrogenación de naftenos y, además, favorecen las reacciones de craqueo térmico, con la producción de compuestos ligeros y la formación y deposición de coque sobre el catalizador, lo que acorta su vida útil y actividad. Para compensar esta pérdida de actividad, habría que elevar más la temperatura, favoreciendo la

problemática descrita. En el caso de las parafinas, las reacciones de craqueo pueden producir aceite, que degradaría la calidad del producto final, por lo que deben evitarse usando catalizadores muy selectivos (**Schneider, 1.965b, Blank, 1.974, Dominguez et al., 1.976, Repsol, 1.991 y Repsol, 1.999a**).

Velocidad espacial. La velocidad espacial viene definida por la relación entre el caudal (volumen/tiempo) de carga líquida al reactor y el volumen de catalizador en el reactor:

$$\text{LHSV} = \frac{\text{m}^3/\text{h carga líquida}}{\text{m}^3 \text{ catalizador}} \quad (\text{Ec. 2.11})$$

La velocidad espacial es, pues, la inversa del tiempo de residencia y da idea del volumen de carga hidrogenada por m³ de catalizador en una hora. Para un volumen fijo de catalizador, la velocidad espacial es proporcional a la carga líquida alimentada a la planta.

Los catalizadores muy activos permiten trabajar a altas velocidades espaciales, lo que representa una ventaja industrial, pues requieren reactores de menor volumen. Para una misma actividad del catalizador, una baja velocidad espacial favorece el proceso de hidrogenación. Por el contrario, siempre para una actividad dada del catalizador, si se aumenta la velocidad espacial se perjudican las reacciones de hidrogenación, lo que se compensa con un aumento de la temperatura (menor periodo de vida del catalizador) (**Dominguez et al., 1.976, y Repsol, 1.991 y 1.999a**).

Relación H₂/Carga. Viene dada por la relación entre el caudal de hidrógeno alimentado al reactor y el caudal de carga líquida. Un aumento de esta relación tiene un efecto beneficioso sobre las reacciones de hidrogenación y sobre la formación de coque, que disminuye, pero penaliza el consumo de hidrógeno. Por el contrario, un bajo valor disminuye el consumo de hidrógeno, pero aumenta la tendencia a formar coque (**Repsol, 1.999a**). Industrialmente, el hidrógeno consumido, que procede del reformado catalítico de naftas (70 % de riqueza), es del orden de 5 m³ por tonelada tratada (**Repsol, 1.991**).

En resumen, las variables del proceso están relacionadas entre sí y por supuesto sus valores absolutos serán el resultado de una serie de equilibrios y compromisos, condicionados a su vez por

la naturaleza de la carga, la presencia y cantidad de impurezas y la calidad deseada para el producto final.

Rendimiento. Cuando las condiciones de operación están dentro de los intervalos dados por la bibliografía, previstos para minimizar las reacciones de craqueo, el rendimiento del proceso de hidrogenación es próximo al 100% (**Repsol, 1999a**).

2.2.4.3.- Catalizadores.

De la bibliografía consultada sobre estos catalizadores, cabe establecer la siguiente clasificación:

Catalizadores de hidrogenación de parafinas	Acción con un catalizador	Ni-Mo / Al ₂ O ₃ Co-Mo / Al ₂ O ₃
		Niquel sobre: Al ₂ O ₃ Carbón activo Kieselgur
	Acción con dos catalizadores	Ni-Mo/Al ₂ O ₃ y a continuación Ni-Co-Mo/Carbón activo en diferente reactor.

La disposición de los catalizadores es variada, siendo la más habitual la que corresponde a un reactor con un lecho catalítico, en el que se sitúa el catalizador, constituido por un soporte, en el que se impregnan dos o más elementos metálicos activos. En la Patente USA (1.993) se disponen dos catalizadores diferentes en un mismo reactor: en la parte superior se coloca un pequeño lecho de catalizador de desmineralización, seguido en el resto del reactor por un catalizador de hidrogenación propiamente dicho. Otra variante consiste en colocar dos catalizadores diferentes en

sendos reactores separados (Demeester, 1.971). Los aspectos más destacables de los catalizadores habitualmente utilizados son los siguientes:

1.-Hidrogenación en una etapa. Un sólo lecho catalítico.

Soporte: El más comúnmente empleado es alúmina en sus formas cristalinas **α -alúmina o γ alúmina** (Patentes USA 1.968 y 1.993 y patente francesa 1.965), aunque algunas veces se utiliza también **MgO** (Patente USA 1.965a), **Al₂O₃-SiO₂** (Fersht 1.963), **carbón activo** (Patente belga 1.965) o **Kieselguhr** (Patente británica 1.959a). La **patente francesa 1.959a** utiliza un soporte constituido por una mezcla de **Al₂O₃** y **MgO**.

Características del catalizador: Las **patentes USA 1.965b y 1.993** indican las siguientes características físicas para los catalizadores usados en el proceso:

Tamaño de partícula \approx 3 mm

Superficie específica (BET) entre 100 y 400 m²/g

Diámetro medio de poros entre 5 y 20 nm

Volumen total de poros entre 0,2 y 0,6 cm³/g

Acondicionamiento del soporte: La **patente francesa 1.966b** menciona que el soporte se acondiciona mediante una calcinación a **800 °C**.

Impregnación del soporte: En los catalizadores bimetálicos la impregnación se suele realizar en dos fases: El molibdeno se incorpora primero como molibdato amónico, **(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O** (**Patente francesa 1968**), efectuándose después un secado a 110 °C durante 4 h (**Patente francesa 1.966b**). El níquel se incorpora más tarde mediante una solución impregnadora de nitrato de níquel (**Patente francesa 1.966b**) o de acetato de níquel (**Patente USA 1.993**), seguido de un nuevo secado a 110 °C durante 4 h. En **las patentes francesas 1.959a y 1.959b** el catalizador trimetálico, constituido por **MoO₃-Fe₂O₃-CoO/Al₂O₃ o MgO**, se impregna primero como **(NO₃)₃Fe**, secándose a continuación a 110 °C y calcinándose a 550 °C; luego se impregna nuevamente con **(NH₄)₂MoO₄** disuelto en amoníaco, se seca y se calcina como antes. Por último, se impregna con **Co(NO₃)₂**, secándose y calcinándose a 600 °C. Según la **patente francesa de 1.968**, el níquel se incorpora como nitrato de níquel y el cobalto como nitrato de cobalto.

Contenidos en metales (óxidos)

MoO₃: En las patentes británica (1.961) y francesa (1.966b) se menciona el 9%, mientras que en las patentes USA de 1.967 y 1.968 el porcentaje está comprendido entre el 10 y el 15 %. La patente checoslovaca (1.966) cita un porcentaje del 18 % para el MoO₃, donde el otro componente es Fe₂O₃ en un 12 %. El mayor porcentaje de MoO₃ con respecto a otros catalizadores bimetalicos, donde el segundo componente es Co o Ni, se justifica en este caso por la menor actividad hidrogenante del Fe₂O₃. En la patente francesa (1.968) el contenido de MoO₃ alcanza el 15 %. En la patente USA (1.993) se llega a un 21 %, porcentaje elevado, que se justifica porque se desea obtener parafinas microcristalinas de calidad FDA.

NiO: La patente francesa de 1.966b menciona el 3%. Demeester, 1.971, indica un porcentaje del 5 % y la patente USA de 1.993 da como valor el 4,2 %.

CoO: En las patentes USA de 1.966, 1.967 y 1.968 se da como porcentaje el 2-4%.

Ni: En las patentes USA de 1.968 y belga de 1.965 se da como porcentaje el 15%.

Fe₂O₃: En la patente checoslovaca de 1.966 el porcentaje de este componente es del 12 %

W: En los catalizadores de Ni-W no se especifican los porcentajes de Ni y de W incorporados.

Pt: En la patente francesa de 1.962b no se indica el % de metal

Re: Se alcanza una buena actividad para porcentajes de Re del orden del 6%, según las patentes francesas de 1.966a y 1.966b

P: En la patente USA de 1.993 se usa fósforo como tercer componente del catalizador, en un porcentaje del 3 %. En la patente japonesa de 2.000 se indica que un catalizador la presencia de fósforo en cantidad \geq al 1%. También se cita la incorporación de este elemento a un catalizador de Ni-Mo en la patente china CN 1249329-A de 2.000.

Calcinación final del soporte impregnado: La patente francesa de 1.966b menciona que la temperatura de la calcinación final es de 600°C y el tiempo 4 horas. En las patentes británicas de 1.959b y 1.961 el soporte, una vez impregnado, se calcina durante 10 h a 450-500 °C. En las patentes francesas de 1.959a y 1.959b la calcinación del catalizador se realiza a 600 °C. Demeester (1.968) menciona que para el segundo lecho catalítico, constituido por un soporte de carbón activo, la temperatura de calcinación del soporte ya impregnando es de 260 °C como máximo durante un tiempo de 4. Es interesante observar cómo la temperatura de calcinación de la alúmina es de 600 °C, mientras que la del carbón activo no puede sobrepasar la temperatura indicada.

Sulfuración del catalizador: La **patente francesa de 1.965** destaca la importancia de la sulfuración previa del catalizador. Ésta se lleva a cabo con un **gas oil** de un **1% de azufre** a **300 °C** y **1 atm**, con una relación **H₂/ gas oil de 100** y una **velocidad espacial de 1 hr⁻¹** durante **24 horas**. La **patente francesa de 1.962b** describe la sulfuración del catalizador con una mezcla de **hidrógeno/H₂S**. En la **patente británica de 1.961** la sulfuración se realiza con una parafina con un **0,21 %** de azufre.

Regeneración: En la **patente francesa de 1.968** se indica que la regeneración de un catalizador de **Ni-Mo/Al₂O₃** se realiza con una mezcla de aire/vapor a **400 °C**. Un segundo catalizador de **Ni-Co-Mo/Carbón activo** se regenera por circulación de vapor a **260 °C** como máximo. La diferencia de temperaturas está motivada por la naturaleza del soporte.

Comparación entre catalizadores: En la **patente USA 1.967** se indica que los catalizadores de **Co-Mo** y los correspondientes de **Ni-Mo** producen la misma calidad en la parafina refinada. Según la **patente belga 1.965** los catalizadores de **Ni/Carbón**, requieren condiciones experimentales más severas que los de **Ni-Mo/Al₂O₃** (trabajan a **5 °C** más de temperatura y **10 kg/cm²** más de presión) y los resultados son peores, excepto para la estabilidad del color, que es mejor en el primer caso.

2.- Hidrogenación en dos etapas: Dos catalizadores en serie o el mismo catalizador en ambas.

La agrupación de dos catalizadores en serie parece tener una buena aceptación (**Demeester, 1.968**). El método consiste en tratar la parafina con dos catalizadores situados en sendos reactores conectados en serie. Un catalizador está formado por **Ni-Mo/Al₂O₃ (MoO₃ 15 %, NiO 5 %, Al₂O₃ 80 %)** y el otro por **Ni-Co-Mo** soportado sobre carbón activo. Éste se prepara como se indica a continuación:

El carbón activo es previamente secado a **110 °C** durante **12 h** y a continuación se impregna con una disolución de molibdato amónico durante **6 h** a temperatura ambiente. El secado posterior es a **110 °C** durante **12 h**. Luego se impregna nuevamente con una disolución constituida por nitratos de níquel y cobalto, que se mantiene en contacto con el soporte otras **6 horas** a temperatura ambiente. El secado posterior es igual al ya descrito. Finalmente, el catalizador se

somete a un tratamiento térmico a 260 °C como máximo durante 4 h. El catalizador así preparado tiene una composición de 15 % de MoO₃, 15 % de NiO y 4 % de CoO.

En la **patente china (1.998)** se utilizan dos reactores en serie cargados con el mismo catalizador. En el primero carga un 30-50 % del catalizador cargado en el segundo reactor y opera a una temperatura de 280-330°C, frente a los 220-280 °C del segundo reactor.

En la hidrogenación de Parafinas que se plantea parece aconsejable partir de parafinas procedentes de destilados tratados con furfural y utilizar inicialmente catalizadores de Ni-Mo sobre alúmina. Aunque en todas las patentes la impregnación se hace con nitrato de níquel, se prefiere utilizar **formiato de níquel**, que presenta la ventaja de ser menos corrosivo y no producir gases tóxicos (NO_x) en la activación del catalizador correspondiente.

2.2.4.4.- Razones de su auge actual.

Las plantas de refino por ácido y tierras pueden considerarse hoy en día completamente sobrepasadas por el refino por hidrogenación. El abandono de dicho procedimiento se ha realizado por razones técnicas, económicas y medioambientales. Entre sus inconvenientes cabe citar los siguientes:

- 1.- El método conduce a residuos (barros ácidos y tierras de tratamiento agotadas), cuya destrucción contamina la atmósfera (la combustión de los barros conduce a SO₂/SO₃) (Française des petroles BP, 1.995, y Repsol, 1.978).
- 2.- Los sulfonatos naturales obtenidos encuentran difícil salida por la competencia de productos de síntesis (**Repsol, 1.978**).
- 3.- Como consecuencia de la eliminación de aromáticos bajo la forma de barros, la escasa selectividad del ataque ácido y la alta cantidad de material parafinoso que queda retenido en la tierra, el proceso presenta una acusada pérdida de rendimiento, conduciendo a valores inferiores en un 10-12 % al refino por hidrogenación (Repsol, 1.976c). Esto es importante en un mercado como el español, claramente deficitario en parafinas.

4.- Requerimiento de un proceso de desodorización final para la eliminación del olor que pueda absorber o retener la parafina durante el tratamiento **(Repsol, 1.976c)**.

5.- Imposibilidad de tratar las parafinas microcristalinas, ya que los barros ácidos formados en este caso, no son separables de la parafina, ni por decantación, ni por centrifugación **(Schneider et al., 1.965b y Repsol, 1.976c)**.

6.- Los costes de producción son muy elevados **(Repsol, 1.974d)**:

- Por la difícil mecanización de la operación con barros ácidos. Discontinuidad de la operación **(Repsol, 1.976c)**.
- La mano de obra es elevada, debido a los numerosos tratamientos realizados en el proceso **(Repsol, 1.976c y 1.978)**.
- El consumo de productos químicos es muy elevado (óleum, alcoholato sódico, tierras adsorbentes) **(Repsol 1.974g)**.
- Los costes de mantenimiento son muy altos por operar con productos muy corrosivos y en bajas concentraciones **(Repsol, 1.974g y 1.976c)**.
- La capacidad de producción por este procedimiento es baja frente a un mercado en continua expansión.

El hidrorrefino, por el contrario, presenta varias ventajas, entre las que cabe destacar las siguientes:

- a) No contamina **(Himmel, 1.992)**
- b) No produce subproductos.
- c) Permite rendimientos mucho más elevados al no destruir los aromáticos: 98-100 % frente al 88-90 % **(Repsol, 1.974d)**.
- d) Procedimiento simple y continuo **(Himmel, 1.992, y Dominguez et al., 1.976)**
- e) Mayor versatilidad en cuanto a tratamiento de cargas: permite obtener parafinas microcristalinas de calidad FDA **(Dominguez et al., 1.976, y Repsol, 1.976c)**

f) Es más económico (**Repsol, 1.974f**).

A partir del consiguiente estudio **técnico-económico** se dedujo, en relación con los procesos ácido-tierras e hidrogenación, que (**Repsol, 1.974f**):

- El coste de tratamiento por tonelada producida es un 55 % menor en el caso de la hidrogenación.
- Incluyendo rendimiento y coste de la materia prima, el coste unitario (referido a una tonelada de parafina hidrogenada) es un 20-25 % inferior al del refino por ácido.
- La inversión requerida para una planta de hidrogenación de 20.000 t/año, se recupera con el ahorro en costes que proporciona una producción de 45.000 toneladas de parafina FDA, es decir, en 2,25 años aproximadamente. Esta producción viene a suponer el doble de las necesidades del mercado español. **Demeester (1.968)** indica que el periodo de amortización de una planta de hidrogenación de parafinas es de 2 años. Las plantas industriales existentes tienen una capacidad comprendida entre 15.000 (**Demeester, 1.968 y Battilana, 1.972**) y 80.000 t/año (**Repsol, 1.991**). Más detalles sobre la economía del proceso de hidrogenación de parafinas se pueden encontrar en el capítulo 1 y en **Repsol (1.974d y 1.991)**.

Debido a las razones indicadas, el refino ácido ha ido siendo sustituido por el refino por hidrogenación, que con su gran versatilidad podría ser aplicado también para la obtención de aceites blancos medicinales y técnicos, bases para insecticidas, bases para fluidos hidráulicos, aceites de transformadores, etc. Esto ha sucedido en numerosas refinerías: USA (Indiana, Baton Rouge, Bayonne, etc.), Canada (Sarnia, Ontario), Francia (Gonfreville), Italia (Trieste), Brasil (Río de Janeiro y Salvador), España (Algeciras), etc.

3.- PROGRAMACIÓN DE LA EXPERIMENTACIÓN.

A continuación, se da cuenta de las diferentes actividades que conforman la programación experimental y que básicamente se pueden agrupar en cuatro grandes bloques o etapas: el primer bloque está dedicado a describir la estructura de la experimentación. En un segundo bloque se detalla el equipo experimental utilizado para la realización de los ensayos, describiéndose a continuación en una tercera etapa el procedimiento operativo seguido. Finalmente, en un cuarto bloque, se citan las técnicas analíticas más importantes utilizadas durante la ejecución de este trabajo.

3.1.- ESTRUCTURA.

Esta parte incluye las actividades relativas a la selección del catalizador y de las materias primas a tratar, así como la definición de la calidad deseada para los productos a obtener. También se definen en este primer bloque los conocimientos que es necesario adquirir durante la ejecución del trabajo para que el resultado final del mismo conduzca al desarrollo de un proceso propio, así como la sistemática o metodología seguida durante la experimentación

3.1.1.- SELECCIÓN DEL CATALIZADOR.

Se ha realizado un **estudio bibliográfico** (véase el epígrafe 2.2.5.3.), en el que se ha puesto de manifiesto que los catalizadores más utilizados son los que se indican a continuación (**Repsol, 1.976c y 1.991**):

- Ni-Mo/Al₂O₃
- Co-Mo/Al₂O₃
- Ni-W/Al₂O₃

Teniendo en cuenta las condiciones de operación y de preparación y regeneración de catalizadores, se estimó conveniente optar por los catalizadores de las series **Ni-Mo** y **Ni-W**, ambos sobre **Al₂O₃**. Su estudio se abordó en función de las siguientes características:

- Influencia del tamaño de partícula del catalizador.
- Influencia del contenido en metales.

- Influencia de la porosidad del soporte.
- Efecto combinado del contenido en metales y de la porosidad del soporte.

y todo ello bajo distintas condiciones de operación, a saber:

Tabla 3.1. Variables del proceso e intervalos de operación estudiados.

Variable	Intervalo de operación
Presión, atm.	40-200
Temperatura, °C.	260-370
Relación H ₂ / Carga, litros en condiciones normales/ litro.	70-550
Velocidad espacial, h ⁻¹	0,3-1,6

3.1.2.- ESTUDIO DE LAS DIFERENTES ALIMENTACIONES.

Se ha operado con diferentes alimentaciones, aunque predominantemente con PWH (parafina fraccionada de “Heavy Neutral”) por tratarse de un corte pesado, con una alta cantidad de azufre, nitrógeno y aromáticos. Es decir, se seleccionó, como basa del estudio, una de las parafinas mas difíciles de refinar, que además es la de mayor consumo en el mercado, ya que representa más de un 30 % de las ventas totales.

Una vez seleccionado el catalizador, se procedió a estudiar el efecto del tipo de alimentación sobre las condiciones de operación. Para ello se trataron en planta piloto alimentaciones de diferente naturaleza, desde parafinas típicamente macrocristalinas hasta parafinas microcristalinas, pasando por algunas de tipo semimicrocristalino. Aunque el trabajo se centró en la hidrogenación de las parafinas de Puertollano, se incluyeron también algunos tipos procedentes de Cartagena. Así, se han estudiado:

- Parafinas Macrocristalinas: PWS, PWLP, y WM
- Parafinas semimicrocristalinas: PWH, PWC-II y PHNH-95
- Parafinas microcristalinas: PHNH-115, PBS y 4-95/F

El tipo de cargas estudiado comprende:

- Puntos de fusión entre 50 y 80 °C

- Contenido en aceite: menor de 0,5 % para las parafinas macrocristalinas y 1-1,5 % para las microcristalinas.
- Azufre entre 30 y 4.000 ppm.

Las principales propiedades analizadas en el producto, según el tipo de alimentación, fueron:

- Color.
- Sustancias carbonizables.
- Contenido en aceite.

3.1.3.- CALIDAD DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS.

Las exigencias de calidad para los productos obtenidos fueron un color blanco +30 Saybolt y un contenido en aceite que no superase en 0,25 unidades al de la carga, que son los requisitos de partida para alcanzar parafinas FDA. A las parafinas que satisfacen dichos requisitos, en las condiciones de operación menos severas, se les sometió a los siguientes análisis:

- a) Características físicas: punto de fusión, densidad, viscosidad y penetración.
- b) Propiedades químicas: color, aceite, azufre, olor, sustancias carbonizables, absorción al ultravioleta, ensayo FDA, estabilidad a la luz U.V y estabilidad a la oxidación

3.1.4.- DESARROLLO DEL CONOCIMIENTO O “KNOW HOW” DEL PROCESO.

Para desarrollar un proceso propio se realizaron numerosos estudios adicionales a los descritos en las etapas anteriores y que se indican a continuación:

- Sulfuración y regeneración del catalizador.
- Análisis de catalizadores usados.
- Ensayo de vida del catalizador seleccionado.
- Influencia de la velocidad lineal del gas.
- Influencia de la presión parcial del H₂S y evaluación de la constante de equilibrio.
- Tratamiento térmico de la hidrogenación.

- Influencia del color original de la parafina sobre las condiciones de operación.
- Filtración de la carga.
- Histéresis de la planta.
- Tratamiento de acabado del producto obtenido.

3.1.5.- METODOLOGÍA SEGUIDA.

Durante todas las etapas del proyecto, la metodología seguida comprende la secuencia de pautas que se indica a continuación:

- **Análisis de la parafina a tratar** (alimentación): Características químicas y físicas.
- **Tratamiento previo de la alimentación** si lo requiere, fundamentalmente filtración cuando contiene contaminantes sólidos.
- **Preparación del catalizador**: Impregnación del soporte, secado, calcinación y análisis del catalizador obtenido (contenido en metales, porosidad, resistencia mecánica, etc.).
- **Experimentación en Planta Piloto en continuo**: Carga del catalizador y sulfuración en el propio reactor. Experimentación variando las condiciones de proceso.
- **Análisis del producto**: Características físico-químicas habituales. Con las muestras seleccionadas se procede a un análisis más exhaustivo: FDA, Cromatografía gas-líquido, etc.

En paralelo a la experimentación descrita, se realizaron los estudios de vida del catalizador, regeneración, influencia de la presión parcial del H₂S , etc.

3.2.- EQUIPO EXPERIMENTAL (PLANTA PILOTO).

3.2.1.- CONSIDERACIONES PREVIAS.

La planta piloto está diseñada para hidrogenar los componentes aromáticos a hidrocarburos cíclicos saturados (naftenos) y para eliminar los contaminantes, en especial el azufre y el nitrógeno, en forma de H₂S y NH₃, respectivamente. Las reacciones del proceso se llevan a cabo en presencia de H₂ a una presión comprendida entre 40 y 200 kg/cm², según la alimentación usada. El grueso de la experimentación se ha efectuado entre 40 y 140 kg/cm². La planta piloto, que puede trabajar hasta 300 kg/cm² y 450 °C, corresponde a un diseño de Repsol y sus características y procedimiento operativo se recogen en **Repsol 1.999a**.

La planta piloto que se describe se basa en un proceso catalítico en lecho fijo. La carga pasa a través del lecho catalítico en presencia de H_2 . Las reacciones que tienen lugar implican un consumo de H_2 muy reducido, por las escasas cantidades de productos a hidrogenar/desulfurar. La planta consta de un sistema de reacción formado por dos reactores. Se puede trabajar indistintamente con cualquiera de los dos. Al reactor se alimenta la mezcla líquida y el H_2 en flujo descendente. Mientras en un reactor se realiza un experimento en el otro se puede realizar otra operación. El reactor puede estar cargado con un único catalizador o con mezcla de varios. El catalizador o catalizadores se mezclan con un sólido inerte (carborundo o bolas de vidrio) en función del grado de dilución que se desee.

Los catalizadores utilizados han sido muy variados, pero todos ellos con centros activos a base de Ni, Mo, Co y W soportados sobre sílice o alúmina. El soporte más utilizado, alúmina, ha de tener la resistencia mecánica suficiente para aguantar su propio peso, sin formar finos, y aguantar la erosión producida por el paso de los líquidos. Para ello tendrá la forma, el tamaño, la porosidad y la superficie específica adecuados. El catalizador debe ser sulfurado antes de proceder a la experimentación. La actividad del catalizador en el reactor se puede restablecer mediante su regeneración por combustión controlada del coque depositado sobre su superficie. El efluente del reactor, después de separarse la fase gaseosa y de despresurizarse, se alimenta de forma discontinua a una columna estabilizadora, de “stripping”, a la que llega una corriente de nitrógeno. En dicha columna se elimina por cabeza el N_2 , el H_2S y el NH_3 . La carga a la planta se alimenta al depósito C-1 (Figura 3.1). La corriente de H_2 necesaria para el proceso procede directamente de los compresores, situados en el límite de batería. También se dispone de una corriente de N_2 para la columna estabilizadora. El producto principal que se obtiene en la planta es la fracción líquida del efluente del reactor. Se trata de la parafina refinada con un contenido prácticamente nulo de aromáticos, azufre y nitrógeno. Como productos secundarios se obtienen los siguientes:

- a) Una fracción gaseosa, rica en H_2 , que procede de los separadores de alta presión y constituye el gas de purga, mediante el cual se controla la presión de la planta. Este gas se recicla, uniéndose al H_2 de aporte, o se vende a través del colector de gases.
- b) Una fracción gaseosa, con alto contenido en H_2S y NH_3 , que se obtiene por cabeza de la columna de “stripping” y que se vende a través del colector de gases.

3.2.2.- DESCRIPCIÓN DEL DIAGRAMA DE FLUJO.

La descripción de la planta se desgrena de acuerdo con sus distintas secciones: sistema de carga, entrada de hidrógeno y precalentador, reactores, separadores y columna de “stripping”.

Carga del tanque (Figura 3.1). La alimentación, parafina líquida, procede de un depósito cilíndrico vertical, C-1, provisto en su parte superior de una bureta de dosificación, que permite conocer el nivel del líquido. La capacidad máxima del depósito más la bureta es de 8.000 cm³. El depósito tiene una tolva para cargar el producto. Además, posee en su parte superior una conexión que lo comunica con la atmósfera para evitar problemas de sobrepresión.

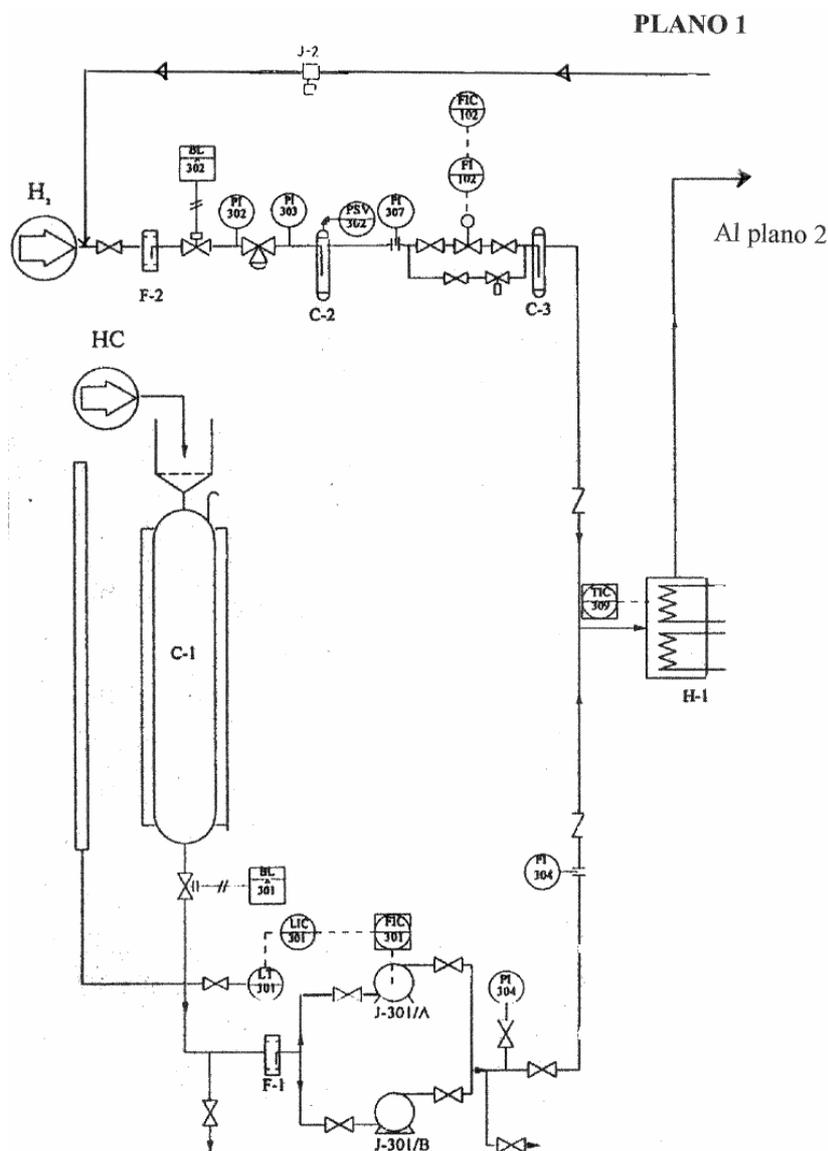


Figura 3.1.- Alimentación a la Planta Piloto (continúa en fig. 3.2).

Las bombas J-301 A/B succionan del depósito C-1 a través de una línea, donde se encuentra la válvula de bloqueo (BL/301) y un transmisor de presión diferencial LT/301. Este transmisor tiene dos tomas de presión, una de baja, que va a la atmósfera, y otra de alta, que se comunica con el fondo del depósito de parafina. Con las dos tomas el aparato calcula la presión diferencial (atmósfera y columna de líquido), con lo que se obtiene el peso de columna de líquido. La información es transmitida continuamente al sistema de control avanzado de la planta mediante una señal de 4-20 mA. El controlador, en función de la señal que recibe del LT/301, puede actuar sobre el FIC/301 que regula las revoluciones de las bombas J-301 A/B.

El tanque está encamisado para recibir agua caliente, aceite térmico o agua fría, en el caso de alimentaciones volátiles como la gasolina. La corriente alimento pasa por el filtro F-1 para retener posibles impurezas. A continuación, las bombas J-301 A/B impulsan la carga hacia el reactor a 15-20 kg/cm² y 15-20 °C por encima de la temperatura de fusión de la parafina. La corriente alimento, impulsada por las bombas, circula por la línea de 10 mm (ext.) hasta llegar al punto de unión con la corriente de H₂. Su caudal es medido por el indicador FI/304.

Entrada de hidrógeno y precalentador. La corriente de H₂, que proviene de los compresores y que está a 160 kg/cm², se mezcla con el H₂ de reciclaje que procede del compresor J-2, y a continuación pasa por un filtro, F-2, que retiene posibles impurezas. Tras pasar por la válvula de bloqueo BL/302, “normalmente abierta”, que funciona con aire a presión, el caudal es regulado por medio del controlador FIC/102. Su válvula funciona correctamente siempre que la presión de entrada de la misma sea 5-10 kg/cm² superior a la presión de operación. Antes de la válvula de control se coloca un manorreductor con dos manómetros (PI/302 y PI/303), regulando así la presión a la entrada de la planta, 5-10 kg/cm² superior a la de trabajo. La corriente pasa al recipiente C-2, dotado de una válvula de seguridad (PSV/302) tarada a 175 kg/cm². En caso de fallo de la válvula del controlador FIC/102, la presión sería controlada manualmente por la válvula micrométrica que existe en el *bypass* de dicha válvula. El controlador toma información del caudal y lo transmite al sistema electrónico del panel. Este sistema electrónico, una vez programado el *set point*, controla la válvula para que el caudal sea el consignado. Después, la corriente de hidrógeno pasa por el recipiente C-3 para eliminar posibles impurezas y fracciones de hidrocarburos que pueden venir de la carga, aunque esto es poco probable debido a la existencia de la válvula de retención.

La corriente de hidrógeno se une con la corriente líquida de parafina a través de una tubería de 10 mm. La mezcla así formada entra al precalentador con el fin de calentar dicha corriente hasta la temperatura de reacción, entre 280 y 380°C. El precalentador está formado por dos carcassas, que se controlan de forma conjunta. La temperatura de este precalentador está controlada por el sistema automático TIC/309. Se trata de un sistema de control avanzado mediante el envío de una señal de 4-20 mA al tiristor situado en el panel, que de acuerdo con esta orden varía la tensión de la resistencia entre 0-220 V. La carga combinada, procedente del precalentador, entra al reactor a través de la línea de 11 mm en sentido descendente.

Reactores C-4 A/B (Figura 3.2). La planta dispone de dos reactores tubulares de acero inoxidable para prevenir la corrosión por el azufre. Son idénticos entre sí y su uso es indistinto. Basta pues con describir uno de ellos. En el reactor tienen lugar las reacciones de hidrogenación de aromáticos, de desulfuración y de desnitrificación que darán lugar al desprendimiento de H₂S y NH₃, y en menor medida al hidrocraqueo de hidrocarburos de alto peso molecular en otros de menor peso molecular. Todas estas reacciones consumen hidrógeno y son exotérmicas.

El reactor C-4A está rodeado de ocho carcassas cilíndricas con ocho hornos, cada una de ellas con sus termopares (tipo J) y controladores independientes, TI/311A-318A y TIC/301A-308A, respectivamente. Esto permite diseñar un gradiente de temperatura a lo largo del reactor según las necesidades operativas. Generalmente, los extremos del reactor, parte inferior y parte superior, están 20-30°C por debajo de la temperatura de reacción. El efluente del reactor sale a través de una línea de 10 mm (ext) hacia el separador de alta presión C-5.

El reactor lleva en su interior un tubo de acero inoxidable, ciego en su parte superior, por el que se introducen los termopares a distintas alturas. Estos termopares están integrados en el lazo de control TIC/301A-308A. En cuanto a los termopares de los hornos (TI/311A-318A), que rodean al reactor, también de tipo J, son envainados y con aislamiento entre punta caliente y carcasa y están en contacto con la pared externa del reactor. El control de temperatura en el reactor se puede realizar a través de los termopares interiores o exteriores a la pared del reactor.

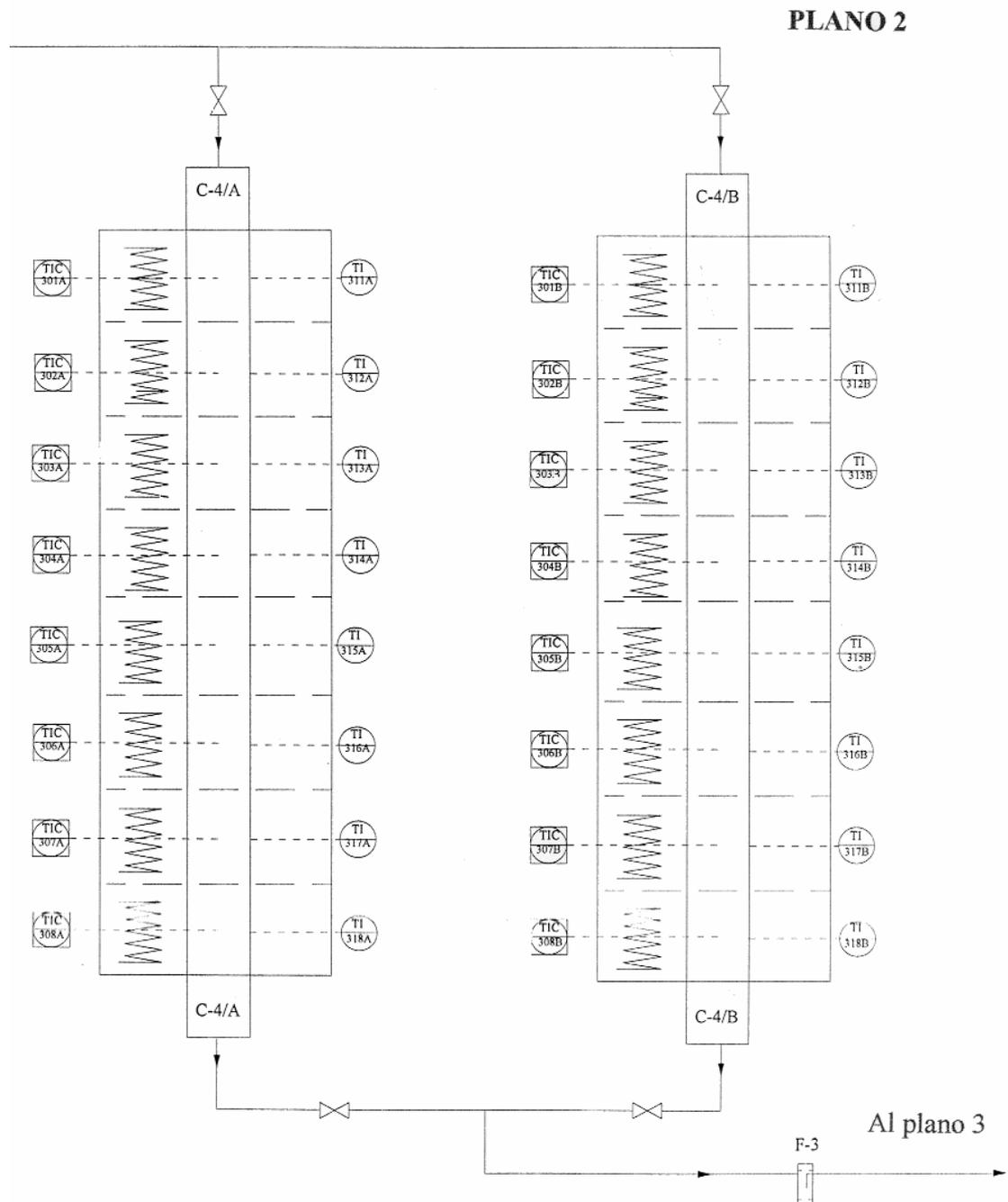


Figura 3.2.- Reactores de hidrogenación C-4/ y C-4/B (continúa en fig. 3.3).

Separador de alta presión (Figura 3.3). El efluente, antes de llegar al separador, pasa por un filtro (F-3) que retiene las posibles impurezas de catalizador y relleno que hayan podido pasar. El efluente, tras pasar por el filtro, llega al separador de alta presión C-5, vertical, en acero inoxidable y del suficiente espesor para aguantar presiones de hasta 200 kg/cm² (presión de diseño). En este recipiente se separa el gas rico en hidrógeno (sobrante de las reacciones) de la fracción líquida del

efluente. Está dotado del indicador de presión PI/305. En el fondo de C-5 se separa la fase líquida de parafina. La salida del líquido en este separador se regula mediante un lazo de control, donde interviene el transmisor de nivel de presión LT/303, que envía la señal 4-20 mA, en función de la diferencia de presión ejercida por el gas en la parte superior y la ejercida por el líquido en la parte inferior, al sistema de control, y éste envía una señal de 4-20 mA a un transformador intensidad-presión que actúa sobre la válvula de control LCV/303, que se abrirá más o menos en función del nivel que deseemos en dicho recipiente.

Se dispone de una mirilla para visualizar directamente el nivel de líquido que hay en el separador de alta presión C-5. Después de la mirilla hay un filtro, F-4, para retener impurezas que puedan dañar el funcionamiento de la válvula de control LCV/303. La corriente líquida pasa por una válvula de bloqueo, BL/304, y llega al recipiente de recogida de producto C-9 a través de la línea de 10 mm (ext.), la cual lleva enrollada una cinta calefactora.

El gas rico en hidrógeno, que sale por la parte superior de C-5, se dirige a otros separadores de alta presión, los C-6 y C-7, por la línea de 10 mm (ext.). En estos separadores se eliminan todas las impurezas líquidas que haya podido arrastrar la fase gas del separador C-5. El control de presión de C-6, y por tanto del sistema de reacción, se efectúa mediante el lazo de control constituido por el transmisor de presión PT/301, que envía una señal eléctrica de 4-20 mA al panel, desde donde parte otra señal eléctrica al convertidor intensidad-presión, que actúa sobre la válvula de control y de presión automática PVC/301. La línea que contiene esta válvula de control tiene un “bypass”, donde se encuentra una válvula manual *back-pressure*, que permite regular la presión en la planta en caso de fallo del lazo de control anteriormente mencionado. Esta línea está rodeada de una cinta calefactora, para evitar posibles condensaciones, que obstruirían las conducciones. El recipiente C-6 está protegido por la válvula de seguridad PSV/306, timbrada a 180 kg/cm^2 , que descarga directamente al exterior.

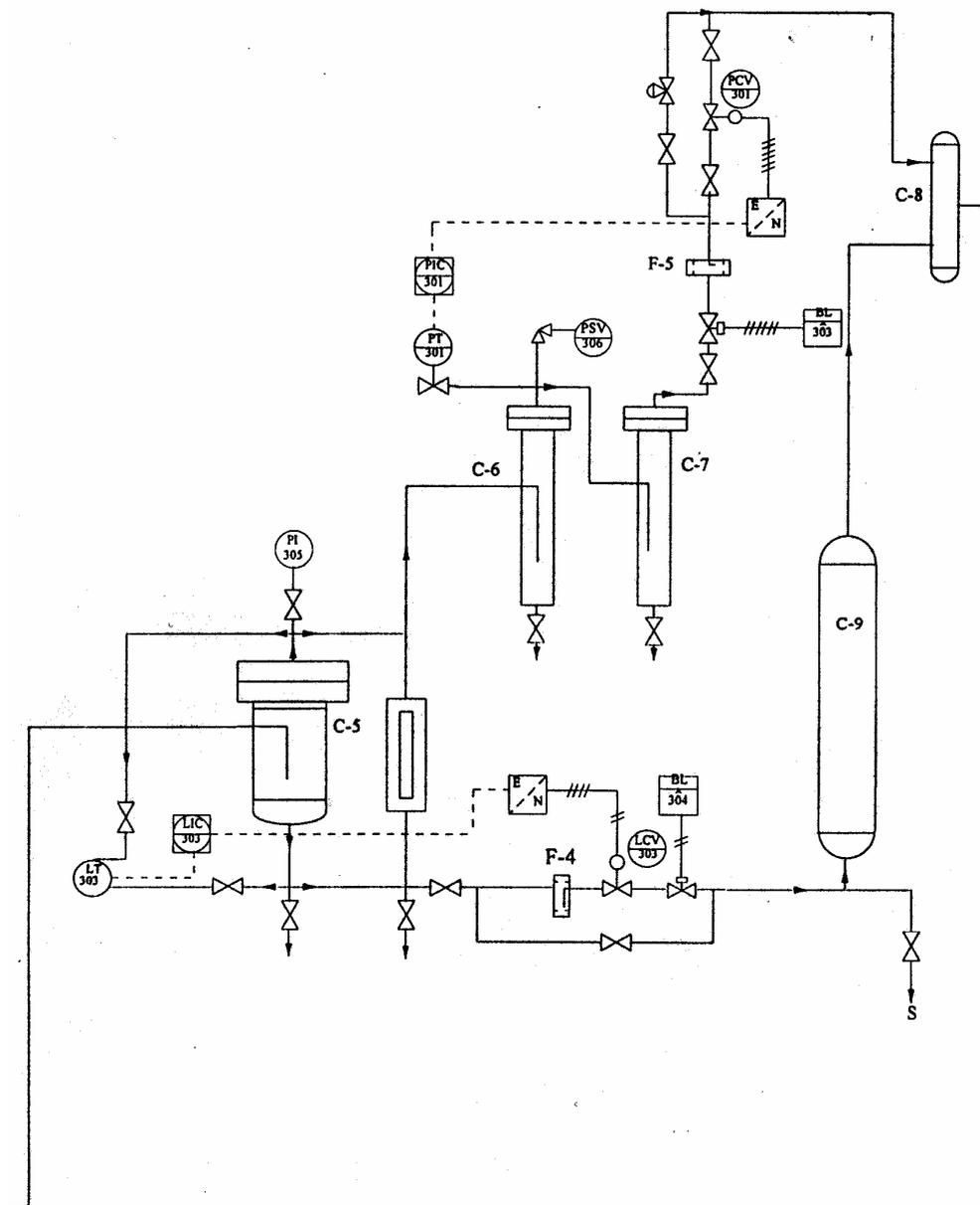


Figura 3.3.-Separador de alta presión y separadores de gases y de la fase líquida (continúa en fig.3.4).

Tras pasar por el filtro F-5, la válvula de bloqueo BL/303 y la válvula de control PVC/301, la corriente gaseosa rica en H_2 llega al separador de gotas C-8, al que también llega la corriente gaseosa de salida del recipiente C-9. A la salida de C-8 existe un indicador de presión, PI/306, una trampa de vacío, F-6, y un contador de gases, FI/305. Esta corriente se recicla mediante el compresor J-2 o se une con la corriente gaseosa procedente del “stripper”, descargando al colector general de gases. El H_2 consumido es bajo por las escasas contaminaciones a eliminar por lo que

se recircula, uniéndose al H₂ de aporte (H₂ “make up”). La toma de muestras se realiza a la salida del caudalímetro FI/305.

Columna de stripping, C-10 (Figura 3.4). En esta columna tiene lugar, mediante una corriente de nitrógeno, la desorción de los compuestos amoniacales y sulfurados (SH₂, mercaptanos, ...) del efluente líquido proveniente del separador de alta presión C-5. La corriente de nitrógeno llega por la línea de 8 mm (ext.) con una presión de 1-5 kg/cm². Existe un rotámetro, FI/306, para medir y regular de forma aproximada el caudal de entrada de nitrógeno, que dependerá de la alimentación utilizada (contenido en azufre) y del caudal de la misma.

La columna está encamisada para calentar o enfriar el fluido a la temperatura necesaria para llevar a cabo el proceso. En el interior y por la parte inferior existe una bola porosa, que actúa como difusor de la corriente de nitrógeno de entrada para mejorar el contacto entre las dos fases. Por el fondo sale la fracción líquida de parafina, “libre” de compuestos nitrogenados y sulfurados. Esta línea se puede purgar directamente o bien se recircula a través de una línea de 12 mm, por medio de la bomba J-302, con el fin de completar si es necesario la eliminación de los gases citados. Por cabeza sale una corriente gaseosa que, tras pasar por una trampa de vacío de vidrio y un acumulador también de vidrio, se conecta con la línea de gas procedente del depósito C-8. La operación de “stripping” no se realiza en continuo.

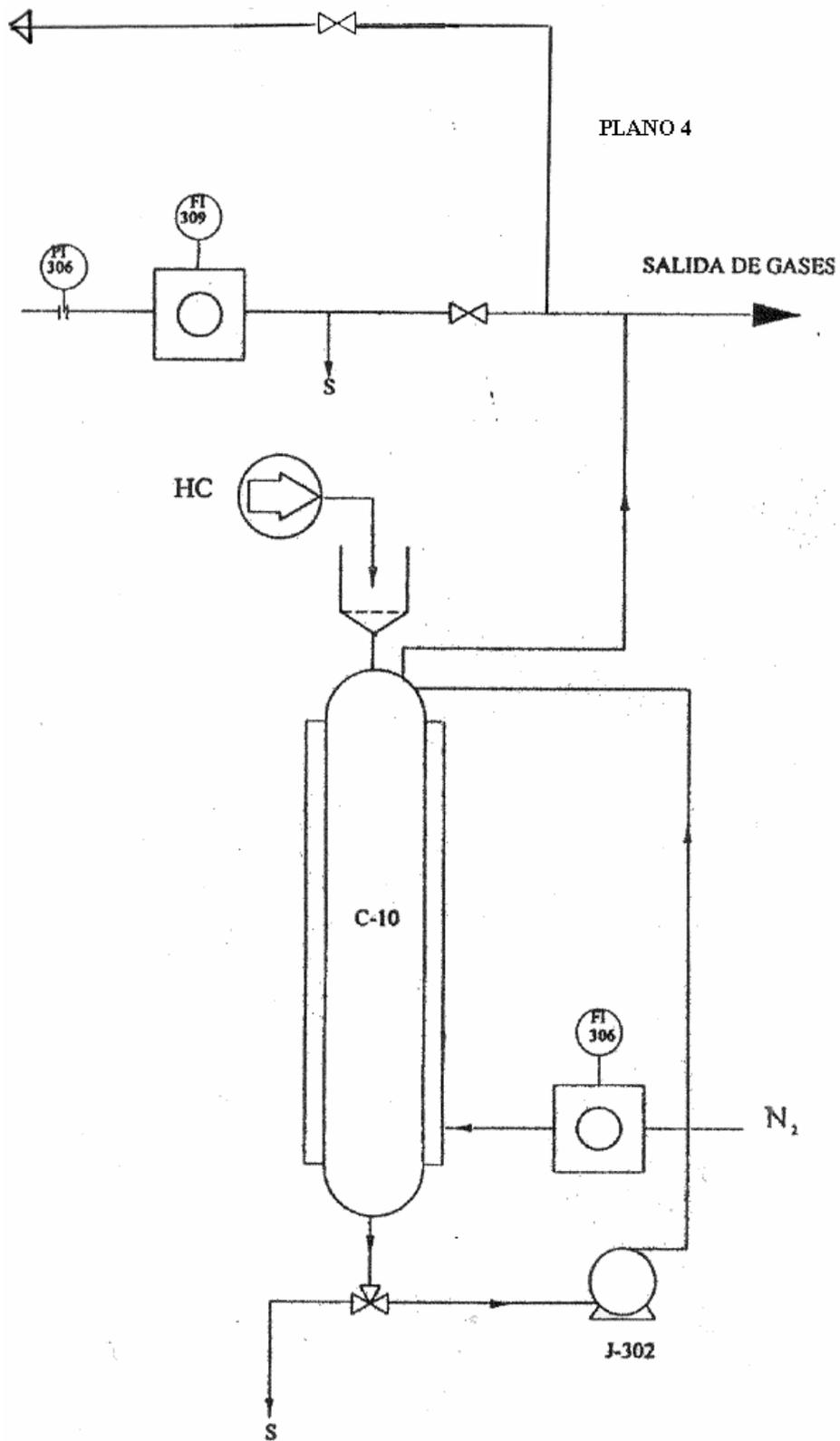


Figura 3.4.- Columna de stripping.

3.2.3.- RELACIÓN DE SERVICIOS AUXILIARES.

Agua de refrigeración: El agua procede de la torre de refrigeración. Llega a la planta a 7-8 kg/cm² y a temperatura ambiente y se devuelve a 6-7 kg/cm² y a una temperatura de 40-50 °C. El diámetro de la tubería del agua es de 22 mm. Hay indicadores de presión y temperatura en el límite de batería.

Agua de calefacción: Llega a la planta a un presión de 2 kg/cm² y a una temperatura de 50 °C y se devuelve a una presión de 1,5-2 kg/cm² y a una temperatura de 40-50 °C. La tubería es similar a la del agua de refrigeración.

Sistemas de seguridad: La planta posee válvulas de seguridad para los equipos C-2 y C-6, las cuales descargan directamente al exterior. Además, existen válvulas de bloqueo, que pueden ser accionadas automáticamente, y que permiten parar la planta en caso de emergencia. Se dispone de un sistema de lucha contra-incendios, consistente en una serie de extintores colocados estratégicamente, además de mantas ignífugas.

Aire comprimido: El aire se recibe en la planta a 7 kg/cm² y a 20-30 °C. Se utiliza para la limpieza de tuberías y del reactor. El aire para instrumentos se recibe seco, a la misma temperatura y presión que el aire de servicios, y se ramifica a todos los equipos de control que obedecen señales neumáticas.

Electricidad: La corriente que llega es trifásica a 220 V. La planta dispone de distintas tomas de corriente para poder conectar cintas calefactoras u otros equipos eléctricos.

Sistema de nitrógeno: Se recibe en la planta a una presión de 5-9 kg/cm² y a temperatura ambiente. Se utiliza en la columna de “stripping”.

3.3.- PROCEDIMIENTO OPERATIVO.

Este procedimiento describe las acciones que deben realizarse a lo largo de la puesta en marcha de la planta piloto y de las paradas con vistas a efectuar limpiezas, trabajos de mantenimiento e inspección de equipos, regeneración o descarga del catalizador.

3.3.1.- PUESTA EN MARCHA.

3.3.3.1.- Carga del catalizador.

Para cargar el catalizador se procede de la siguiente forma: una vez se quitan las bridas de la parte superior del reactor, éste se limpia bien con agua y después con vapor, aire, y si fuera

necesario, se seca con un poco de acetona. Luego, se prepara el catalizador, con ayuda de una probeta, por ejemplo en volúmenes de 50 ml. Después de cada adición, se compacta mediante un ligero golpeteo hasta que el volumen sea constante y se anota su peso. Se procede de la misma manera con el relleno. Más tarde se toma un frasco de plástico de boca ancha, de 2 l, como recipiente para mezclar el catalizador o catalizadores y el relleno. La homogeneización de la mezcla se termina sobre una bandeja de papel.

A continuación, se carga el reactor según el esquema indicado en el programa de trabajo (Figura 3.5). En la base se sitúa el carborundum para mantener fijo el lecho, al igual que en la parte superior. La carga del catalizador-relleno o de catalizadores-relleno se realiza muy lentamente y compactando ligeramente cada 100 ml de mezcla añadidos. El catalizador se diluye más o menos en función de la velocidad espacial con la que se vaya a trabajar

Los reactores empleados se caracterizan por un tubo concéntrico interior, que sirve de guía para introducir los termopares a distintas alturas y que tiene unas “orejetas”, que permiten su alojamiento en el reactor sin tocar sus paredes, por lo que no se puede poner malla metálica para separar las distintas zonas de relleno y de catalizador. Se cierran las bridas y se somete el reactor a una presión de 10-15 kg/cm² superior a la presión de operación.

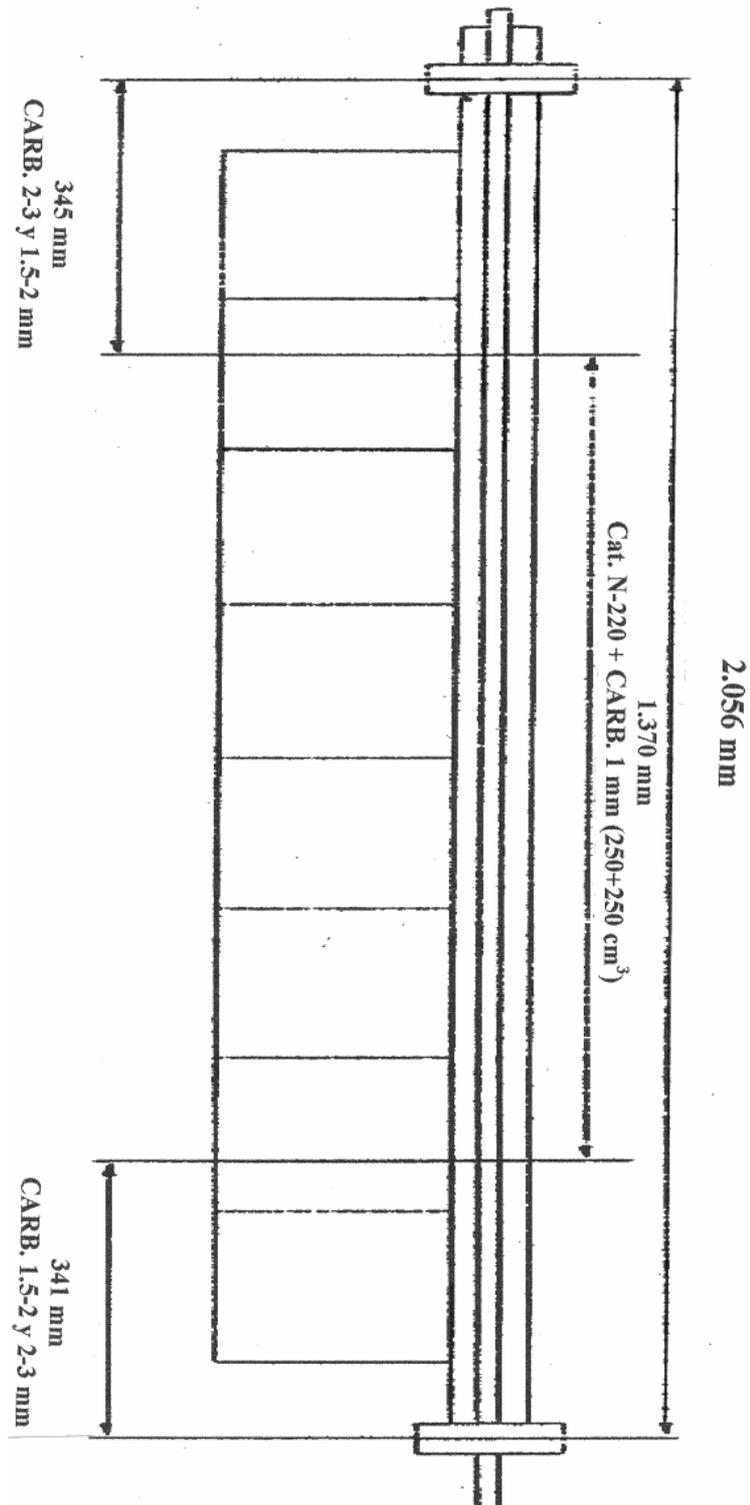


Figura 3.5.- Esquema del reactor utilizado en la experimentación.

3.3.1.2.- Carga de la alimentación.

En primer lugar, se calienta el depósito C-1 a la temperatura adecuada para poder trabajar con una alimentación líquida sin problemas de fluidez (de lo contrario hay problemas de aspiración en

la bomba). Esta temperatura es 15-20 °C superior al punto de fusión de la parafina. Si la alimentación es muy volátil, como la gasolina, es necesario conectar el agua de refrigeración en el depósito C-1. Otra precaución consiste en desplazar el aire que pueda haber en las tuberías de aspiración para evitar problemas con la bomba. Para ello, se abren las válvulas de aspiración manteniendo cerradas las de impulsión, con lo que el líquido por su propio peso, desplaza al aire (purgado de las bombas). Una vez que se introduce la alimentación en la planta, se realiza el calibrado de la aspiración de las bombas comprobando la variación del nivel de la bureta, ya que es un indicador del nivel del depósito de carga. Se realiza a pié de planta.

3.3.1.3.- Ajuste de la presión de la planta.

El hidrógeno necesario se suministra directamente desde sus tanques de almacenamiento (rampa), siempre que la presión de operación de la planta sea inferior a la presión de la rampa. La presión máxima de la rampa es de 200 kg/cm². Si esto no fuera posible, se recurre al compresor. El compresor es de cuatro etapas, siendo su presión de aspiración de 200 kg/cm² y su presión de impulsión de 350 kg/cm². El hidrógeno se suministra a la planta con una sobrepresión de 5-10 kg/cm² respecto a la presión de operación. Con la válvula micrométrica se regula el paso de hidrógeno. Se comprueba que el hidrógeno está circulando mediante el indicador de presión de C-5. La presión de operación se regula bien con la válvula automática en el panel de control, introduciendo el *set point*, o bien manualmente a través de la válvula BPR (*back-Pressure Regulator*)

3.3.1.4.- Ajuste de la temperatura de operación.

Una vez encendidos los hornos del reactor, se introduce un primer valor de *set point* de 100 °C en los controladores TIC/301A/B-TIC/308 A/B. Cuando se alcanza este valor se introduce un nuevo “set point”, generalmente 200 °C. De nuevo se espera a que se alcance dicho *set point* para introducir un tercer punto de consigna tal que no supere la temperatura de operación. Los controladores TIC/308 A/B y TIC301 A/B (inferior y superior) suelen estar a una temperatura 20-30 °C por debajo de la de operación. Una vez estabilizados los controladores, se fija el *set point* exacto, el de operación.

3.3.2.- PRETRATAMIENTO DEL CATALIZADOR (SULFURACION).

Ciertos experimentos requieren una sulfuración previa del catalizador. Las condiciones de esta etapa pueden variar de un catalizador a otro. Los catalizadores usados en este trabajo operaron en las condiciones siguientes:

- Secado: Se realiza con un caudal de hidrógeno de 300 lN/h a una temperatura de 150 °C, a presión atmosférica y durante 3 horas.
- Sulfuración: Se opera durante 5 h con una solución de terc-butyl disulfuro al 4,2 % en gasoil pesado en las siguientes condiciones:
 - Presión, kg/cm²11
 - Temperatura, °C.....300-320
 - Velocidad espacial, v/vh.....1
 - H₂/carga, lN/h.....100

La sulfuración puede hacerse también con dimetildisulfuro (DMDS) al 1 % en gas oil. La concentración de H₂S en el reactor es aproximadamente del 2% en volumen. La operación de sulfuración se da por finalizada cuando la concentración de H₂S en el gas de salida se mantiene constante, a un nivel muy similar al calculado en la entrada del reactor.

3.3.3.- TOMA DE MUESTRAS.

El recipiente donde se toma la muestra se coloca a la salida del tanque de almacenamiento C-9. Generalmente, la primera muestra se pesa y se tira, ya que aún no se ha estabilizado la planta. Las restantes muestras se toman cada 3 h y se recogen en una lata previamente tarada. Las muestras de gases se toman a la salida del caudalímetro FI 305, conectando esta línea al “balón” de recogida.

3.3.4.- PARADA NORMAL DE LA PLANTA.

Comienza con la parada de las bombas de alimentación y con la desconexión de los hornos. El H₂ se sigue pasando para desplazar el líquido del catalizador y para enfriar durante 2-3 h, hasta que la temperatura del reactor sea inferior a 200 °C. Entonces es cuando se corta la entrada de hidrógeno.

Una vez que la temperatura de operación baja lo suficiente como para que se pueda manipular el reactor sin riesgo alguno, se hace pasar una corriente de hidrógeno a su través para secar el catalizador y desplazar el producto que pueda quedar retenido. La descarga del catalizador se hace por la parte superior del reactor, lo que requiere desmontar la brida. Cuando interesa estudiar el catalizador después de la reacción, como puede ser para conocer la deposición de coque o algunas propiedades del mismo, hay que separar el catalizador del relleno.

3.4.- TECNICAS ANALITICAS.

3.4.1.- ANALISIS CROMATOGRAFICO DE LA DISTRIBUCION DE HIDROCARBUROS.

El conocimiento de la distribución del número de carbonos de las parafinas y del número de hidrocarburos normales y no normales resulta especialmente útil en el control de la producción y en la evaluación de formulaciones usadas en numerosas aplicaciones (p.ej. ceras antiozono en la industria del caucho). Desde el punto de vista del proceso a desarrollar es de gran interés conocer si en las condiciones de operación se han producido ramificaciones de las parafinas normales, dando lugar a las isoparafinas, aspecto que debe evitarse por el deterioro que supone en las propiedades físicas del producto final.

Generalmente en cromatografía se suelen agrupar los componentes en dos grandes grupos: N-Parafinas e Isoparafinas, en las que se incluyen también las cicloparafinas. La cuantificación de las n-parafinas por cromatografía de gases se basa en que un hidrocarburo de un determinado número de carbonos se eluye antes si es isoparafínico que si es lineal. Si la resolución del cromatógrafo es lo suficientemente buena, el área de ambos picos puede ser integrada separadamente, cuantificándose así ambos componentes. La suma de las áreas de todas las n-parafinas indica el

contenido global de las mismas. En realidad, en cromatógrafos con alta resolución, antes de eluirse la n-parafina se observan varios picos (hasta siete), que corresponden a sendos componentes que teniendo el mismo número de carbonos que el hidrocarburo lineal, son isómeros del mismo; generalmente corresponden a dos o tres isómeros ramificados y a alguna cicloparafina.

Kovar (1.980), utilizando un cromatografo Pelkin Elmer GC 3920, un inyector de muestras sólidas MS-41, un Integrador-Registrador HP 3380S y una doble columna de 1 m de longitud rellena con Dexsil 300 sobre Chromosorb WAW 60/80 mallas, obtuvo los tiempos de retención, el área total y el porcentaje del área correspondiente a cada pico. Los tiempos de retención fueron de entre 3 y 65 min, reproducibles con una desviación estándar de 0,3 min. El intervalo entre dos picos adyacentes o un carbono de diferencia fue aproximadamente de 2 min. Esta reproducibilidad permite establecer una “escala de hidrocarburos” usando como estándar una parafina con un número de átomos de carbonos dados y los tiempos de retención encontrados. El análisis por **cromatografía de gases** proporciona, pues, información sobre el intervalo de pesos moleculares o longitudes de cadena presentes en la parafina y sobre el contenido relativo de parafinas lineales y ramificadas.

En la **patente china (1.995)** se eluyen hasta los hidrocarburos C_{55} , determinando la cantidad de parafinas normales y de isoparafinas para cada átomo de carbono, usando una columna de vidrio de 25 m de longitud y 0,32 mm de diámetro interno.

El método **ASTM-D-5442 (1.993)** permite determinar cuantitativamente la distribución del número de carbonos en el intervalo n- C_{17} a n- C_{44} . Para cada carbono se determina el contenido en hidrocarburos lineales y no lineales. La cantidad de hidrocarburos superiores a n- C_{44} se determina por diferencia hasta 100 entre la cantidad de muestra inyectada y la cantidad eluida y se da como C_{45+} .

La parafina y un estándar interno añadido (p.ej. *n-hexadecano*), disueltos en un disolvente adecuado (*ciclohexano* usualmente), se introducen en una columna cromatográfica que separa los hidrocarburos por número creciente de átomos de carbono. Los componentes eluidos se recogen en un detector de ionización de llama (FID) y se registran automáticamente. Los números de carbono individualizados se identifican comparando sus tiempos de retención con el de un patrón cualitativo, preparado a partir de una mezcla de parafinas que cubre el intervalo n- C_{16} a n- C_{44} y

que contiene, al menos un componente, cada cuatro carbonos consecutivos. El porcentaje de cada hidrocarburo se calcula a partir del patrón interno después de aplicar los factores de respuesta.

La norma ASTM recomienda columnas capilares de vidrio o de sílice fundida de 25 m de longitud, con diámetro interior de 0,32 mm, en las que se ancla un relleno de 0,25 μm constituido por metil xilosano o fenil metilxiloso. La temperatura final es de 380 °C y como gas portador puede usarse helio o hidrógeno. Puesto que el método ASTM sólo separa con precisión moléculas de hasta 44 átomos de carbono y dado que el proceso a desarrollar incluye las parafinas microcristalinas, se desarrolló un método propio para poder analizar moléculas de hasta 60 átomos de carbono (**Repsol, 1.998**).

El método desarrollado permite resoluciones muy eficaces, tanto para las parafinas macrocristalinas como para las microcristalinas más difíciles, debido fundamentalmente al empleo de una columna capilar de gran eficacia, constituida por sílice fundida como fase fija y siloxano-carborano no polar como fase estacionaria, de 25 m de longitud y 0,32 mm de diámetro interno. La columna es muy resistente a temperaturas elevadas, ya que soporta 400°C sin “sangrado” o pérdida de fase estacionaria, lo cual proporciona una línea de base estable. La inyección es directa, es decir, se realiza en cabeza de columna (*on column*), lo que proporciona mejores reproducibilidades que la realizada a través del portal de inyección. El método conduce a una resolución del cromatograma de prácticamente el 100% de todos los picos.

En las figuras 3.6 y 3.7, en las que se recogen ejemplos de distribución de parafinas, se puede observar cómo aumenta el porcentaje de isoparafinas al crecer el número de carbonos que forman la molécula, comprobándose este efecto al pasar de parafinas macrocristalinas a microcristalinas. En las figuras 3.8-3.10 puede observarse también cómo varían los porcentajes de las diferentes cadenas moleculares al pasar de parafinas ligeras a parafinas más pesadas. Como puede observarse en la fig.3.10, se han eluido moléculas con 59 carbonos, cuantificándose su porcentaje.

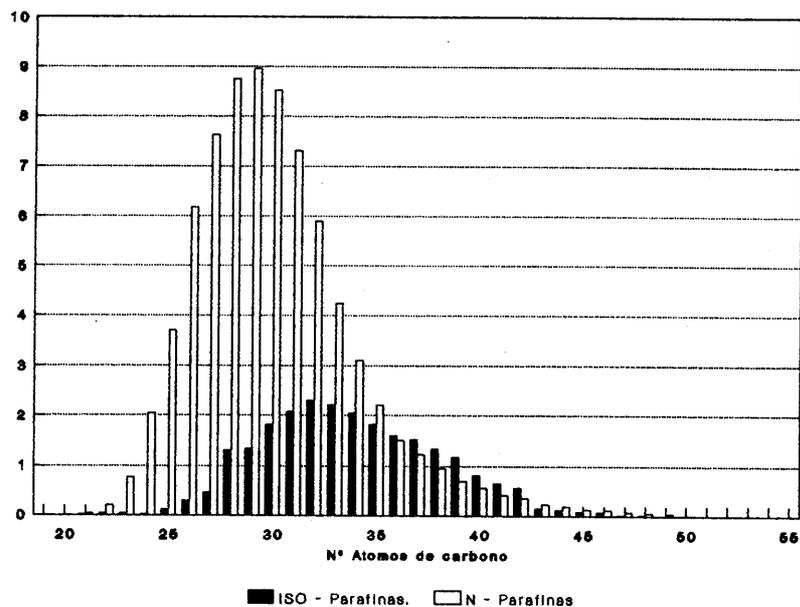


Figura 3.6.- Distribución de n e isoparafinas en una parafina macrocristalina.

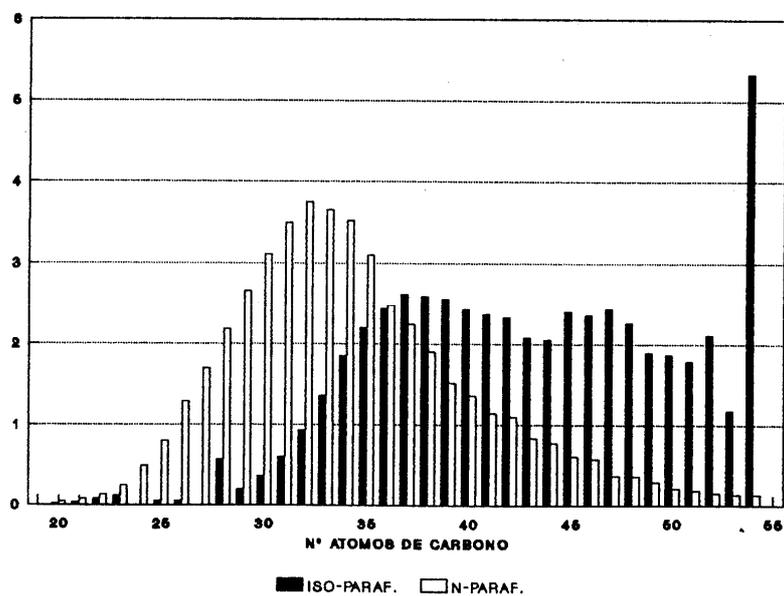


Figura 3.7.- Distribución de n e isoparafinas en una parafina microcristalina.

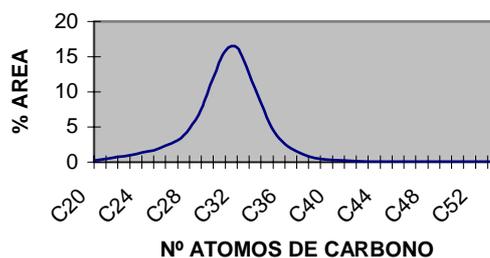
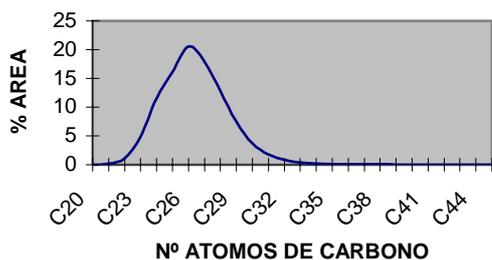


Fig. 3.8.-C.G. PARAFINA PWL. Fig. 3.9.-C.G. PARAFINA PWM.

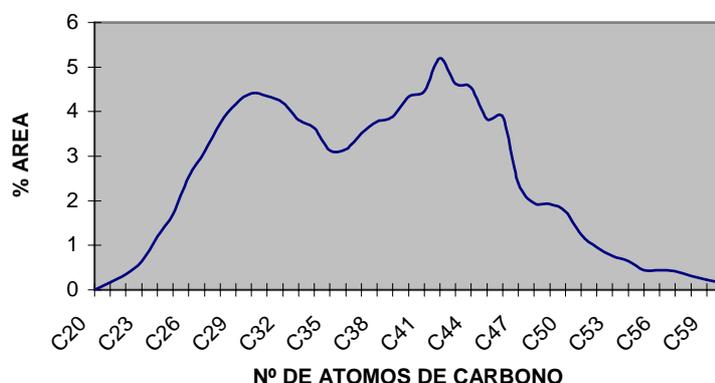
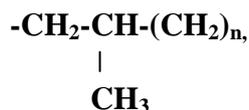


Fig. 3.10.-C.G. PARAFINA PWB.

3.4.2.- CONTENIDO DE PARAFINAS NORMALES POR ADUCCION CON TAMICES MOLECULARES.

Esta determinación está basada en que las parafinas lineales del tipo $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_n$ en disolución forman un compuesto de adición o aducto con los tamices moleculares de 5 Å, mientras que las isoparafinas, por su mayor ancho de sección:



no entran en los poros del tamiz.

O'Connor et al (1.966) separan las parafinas normales del resto de parafinas utilizando una columna de adsorción rellena con 15 g de tamiz molecular, sobre la que hacen pasar 0,5-1,0 g de muestra. Los hidrocarburos normales son adsorbidos y el resto de componentes es eluido con 10 ml de isopentano. Después, los tamices se pesan y se secan y se calcula por diferencia con su peso inicial la cantidad de parafinas adsorbidas.

En la norma **CFR 36 (1.968a)** 1 g de parafina, 10 g de tamiz molecular y 100 ml de isooctano se agitan en un erlenmeyer en condiciones de ebullición a reflujo durante una hora. A continuación se filtran los tamices. El filtrado contiene las parafinas no lineales. Se elimina el disolvente del filtrado y se pesa el residuo (P1). La diferencia entre el peso inicial de parafina (P0) y el del residuo proporciona el contenido en parafinas lineales de la muestra en % en peso, según la relación:

$$\frac{P_0 - P_1}{P_0} \times 100 \quad \text{Ec. 3.1}$$

3.4.3.- ABSORTIVIDAD AL ULTRAVIOLETA.

El ensayo, realizado según la norma **ASTM-D-2.008 (2.000)**, consiste en medir la absorción de la parafina disuelta en isooctano a 290 nm. La determinación se realiza con un espectrofotómetro ultravioleta/visible con células de hasta 10 cm de espesor, capaz de medir la absorbancia en la región del espectro comprendida entre 220 y 400 nm. La absorbancia medida a 290 nm debe estar comprendida en el intervalo de 0,1 a 1,0, para lo que se usan células de 1,0 cm a 10 cm y se emplean factores de dilución (isooctano/parafina) de entre 2,5 y 100. La absortividad, expresada en l/g.cm, a la longitud de onda especificada, se calcula mediante la expresión:

$$a = \frac{Af}{cb} \quad \text{Ec. 3.2}$$

donde:

A = Valor de absorbancia obtenido

f = Factor de dilución

b = Espesor de célula

c = Cantidad de substancia absorbente (muestra) contenida en el volumen de disolvente.

El ensayo, si bien no permite calcular concentraciones de aromáticos polinucleares presentes en la parafina, proporciona una medida relativa de los componentes aromáticos de la misma, por lo que sirve como método rápido de control de calidad y también como método comparativo para correlacionar, durante la fase experimental de un proceso, la carga con los productos obtenidos en unas condiciones de operación dadas.

3.4.4.- MATERIAL CARBONIZABLE.

La farmacopeas alemanas DAB y BGA exigen que las parafinas de calidad alimentaria pasen el ensayo de material carbonizable. El ensayo, realizado según norma **ASTM-D-612 (2.000)**, cubre la determinación de sustancias carbonizables en parafinas para uso farmacéutico. Este ensayo conocido también como “ensayo ácido”, consiste fundamentalmente en calentar una mezcla de 5 ml de parafina fundida y 5 cm³ de H₂SO₄ concentrado (94,7 % en peso) a 70 °C durante 10 min. La intensidad de la reacción de la parafina con el ácido sulfúrico concentrado se utiliza para conocer el grado de insaturación de la misma. Durante el tiempo de contacto, tiene lugar la reacción del ácido con los componentes aromáticos presentes en la parafina, aunque también, debido a la falta de selectividad del ácido concentrado y caliente, en menor medida con los carbonos cuaternarios, terciarios, y en general, con los hidrocarburos saturados ramificados y cíclicos. Después del ensayo se forman dos fases: la ácida, inferior, que adquiere un color variable desde al blanco, pasando por el amarillo, pardo y marrón, hasta el negro, dependiendo de la cantidad de compuestos orgánicos que han reaccionado, y la orgánica, superior, del color de la parafina original. El color de la capa ácida se compara con el de una disolución colorimétrica de referencia, formada por 1,5 partes de una disolución de cloruro de cobalto (0,5N), 3 partes de disolución de cloruro férrico (0,5N) y 0,5 partes de disolución de sulfato cúprico (0,5N). La parafina pasa el ensayo si la capa ácida es de menor color que la disolución de referencia, siendo calificada como grado BSP, USP o BGA (farmacopeas inglesa, americana y alemana, respectivamente). Según **Repsol (1.976c)**, esta propiedad, que indica la reactividad de la parafina frente al ácido sulfúrico, es un criterio para evaluar si un parafina refinada con ácido se ha obtenido con el grado de refinado adecuado y carece de compuestos aromáticos, pero según la misma fuente (**Repsol, 1.969**), este método no es totalmente aplicable para dictaminar si un producto es de calidad alimentaria o FDA por varias razones:

- Hay productos que con cantidades de 10-20 ppm de benzopireno pueden dar una coloración débil que satisfaga el ensayo.
- En los procesos de hidrogenación se producen reacciones de craqueo e isomerización de parafinas lineales que aumentan el número de componentes saturados ramificados, reactivos con el ácido, pero no cancerígenos, por lo que puede suceder que productos sin aromáticos polinucleares, pero con cantidades apreciables de componentes ramificados, no pasen el ensayo.
- Hay parafinas semimicro y microcristalinas, en las que predominan los hidrocarburos isoparafínicos, que conducirán siempre a un resultado negativo en este ensayo, aun en ausencia de compuestos aromáticos. Por ello, el ensayo no es aplicable a este tipo de parafinas y de hecho se realiza a una temperatura en la que éstas se encuentran en estado sólido.

No obstante, a pesar de los comentarios anteriores y dado que en algunas especificaciones aún se sigue exigiendo un resultado satisfactorio para este ensayo, a las parafinas macrocristalinas obtenidas por hidrogenación se les ha realizado esta determinación. Posteriormente se verá, que de sus resultados, se puede obtener una información valiosa sobre el proceso de hidrogenación.

Para la determinación más precisa de las sustancias carbonizables de las parafinas se ha puesto a punto el método **CFR 67**. Este ensayo está basado en la norma ASTM-612, con una ampliación de la escala colorimétrica de comparación, pudiéndose llevar a cabo de dos formas: comparación visual del color que toma la capa ácida de la muestra ensayada con los colores estándar de la escala preparada (variante B del método), o bien, midiendo la transmitancia de la capa ácida del ensayo a 505 nm, utilizando el benceno como blanco, (variante C). Los colores estándar de las disoluciones van del número 1 al 16, correspondiendo a normalidades determinadas para una mezcla de disoluciones de sales formada por 1,5 partes de una solución de CoCl_2 , 3 partes de una solución de FeCl_3 y 0,5 partes de una solución de CuSO_4 . El número 4 de las soluciones de esta nueva escala corresponde exactamente al mismo color que la solución estándar de comparación de la norma ASTM-D-612 y que aquí también se considera como número de color máximo para que pase el ensayo C.F.R.

Durante el estudio se analizaron numerosas muestras de parafinas, comprobándose que las muestras que no pasan la norma ASTM tienen un color en la escala de comparación CFR. mayor del número 4 y una densidad óptica elevada (generalmente superior a 0,35). La aplicación de esta

escala colorimétrica de comparación permite definir de forma más clara y segura si una muestra de parafina pasa realmente o no el ensayo de carbonizables. En la tabla 3.2 se da la concentración de las soluciones “elementales”.

Tabla 3.2.- Concentraciones de las soluciones elementales de la norma ASTM-D-612.

Nº de la solución estándar	Concentración de las soluciones elementales
1	0,125 N
2	0,250 N
3	0,375 N
4	0,500 N*
5	0,625 N
6	0,750 N
7	0,875 N
8	1,000 N
16	2 N

*Corresponde a la disolución estándar del método ASTM-D-612

3.4.5.- AZUFRE.

El azufre se encuentra en las parafinas como integrante de los compuestos denominados polares, que son productos aromáticos, generalmente polinucleares, en los que uno de sus anillos posee en uno de sus vértices un átomo de azufre, es decir, se trata de derivados tiofénicos. Su contenido en las parafinas fraccionadas sin refinar es del orden de 20 a 4.000 ppm, siendo mayor a medida que aumenta el peso molecular o intervalo de destilación de la parafina. Su eliminación por hidrogenación es relativamente sencilla, produciéndose H_2S , lo que habrá de ser tenido en cuenta por su efecto sobre la actividad y vida del catalizador. El producto hidrogenado contiene cantidades inferiores a 10 ppm. En la bibliografía se suele distinguir entre los hidrocarburos aromáticos polinucleares que no contienen azufre, a los que se les llama PAH (**Poly Aromatic Hydrocarbons**, ya descritos), y los de naturaleza similar, pero que contienen azufre, a los que se les suele llamar “**Poly Aromatics Compounds**” o **PCAs**.

La determinación del contenido de azufre en las alimentaciones se realiza por fluorescencia de energía dispersiva de rayos X, según norma UNE-EN-ISO 8754, cuyo rango de medida abarca desde 3 a 50.000 ppm. En los productos hidrogenados donde el nivel de este elemento se puede

reducir a contenidos inferiores a 1 ppm la determinación se efectúa por el método de Niquel Raney, cuya aplicación comprende el intervalo 0,1-200 ppm.

En el primer caso, el ensayo se realiza según la norma **UNE-EN-ISO 8754 (1.992)**. La muestra se coloca en la trayectoria del rayo emitido por una fuente radioactiva de baja energía, como la del ^{55}Fe (radiación típica = 740 MBq). Se mide la radiación-X característica resultante y las medidas acumuladas se comparan con las correspondientes a las muestras calibradas previamente, con objeto de obtener la concentración de azufre en masa.

Para poder pasar las exigencias de las farmacopeas americana y europeas el azufre ha de ser reducido hasta niveles generalmente inferiores a 5 ppm, por lo que su medida ha de ser precisa y el sistema de refino para lograrlo muy eficaz. Su determinación en la parafina hidrogenada se realiza por el método de Niquel Raney (**UOP, 1.980 y Repsol, 1.999b**). En este procedimiento se trata la muestra con **NIQUEL-RANEY** (aleación 50/50 de níquel-aluminio) al objeto de transformar el azufre orgánico en sulfuro de níquel. El azufre se libera, con ayuda de HCL, en forma de H_2S , el cual es absorbido en disolución alcalina con acetona, y seguidamente se valora con una disolución de acetato mercúrico usando ditizona como indicador. El método es indicado para determinar pequeñas cantidades de azufre en productos petrolíferos (del orden de 0,1 a 200 ppm). El análisis es más lento que la determinación por fluorescencia de rayos X: 2,5 h frente a 30 min.

3.4.6.- ENSAYO FDA.

El único ensayo que puede dictaminar si una parafina es apta para fines alimentarios es el de la FDA, exigido por la ordenanza americana. Este método es capaz de detectar concentraciones inferiores a 1 ppm de productos cancerígenos (benzopireno, fenantreno, derivados del colantreno, etc.). Otras farmacopeas; BGA alemana, Codex francesa o BSP inglesa, utilizan combinaciones de varios métodos, v.gr. carbonizables más un ensayo de absortividad al UV, pero la normativa más aceptada y exigida a nivel mundial es la regulada por la FDA.

Método de la “Food and Drug Administration for Petroleum Wax”, FDA 121.1156 del 7 de julio de 1.964, (revisado como FDA 172.886 el 4 de enero de 1.990). Este ensayo se va a describir con cierto detalle por su decisiva importancia sobre la calidad alimentaria de una parafina y por haber sido puesto a punto especialmente para este estudio. El ensayo está concebido

para salvaguardar la seguridad en el uso de las parafinas de petróleo cuando se aplican como componentes de un alimento o como excipiente de alguna formulación fármaco-alimentaria, tal como sucede en la envoltura de quesos, goma de mascar, cubierta de frutas frescas y vegetales, vaselinas medicinales, lápices de labios, etc., y cuando forman parte de materiales que están en contacto o envuelven alimentos, como es el caso de los papeles parafinados. El ensayo está específicamente concebido para poder determinar la presencia de compuestos orgánicos aromáticos, con varios anillos condensados, en las parafinas. En general, las moléculas orgánicas con estructura cíclica de varios anillos aromáticos condensados (di+) son compuestos cancerígenos de hecho o potencialmente cancerígenos.

La ordenanza FDA sobre parafinas de petróleo afirma que éstas pueden ser usadas en sustancias alimentarias si cumplen los siguientes límites de absorbancia al ultravioleta, referidos a 1 cm de espesor de célula y expresados :

- * 280-289 nm.....0,15 max.
- * 290-299 nm.....0,12 max.
- * 300-359 nm.....0,08 max.
- * 360-400 nm.....0,02 max.

Debido a la sensibilidad de la prueba, la posibilidad de errores derivados de contaminación es muy grande, por lo que han de tomarse precauciones excepcionales en relación con cualquier otro ensayo de laboratorio. Así, todos los disolventes utilizados en este procedimiento deben cumplir las especificaciones y ensayos que describe la norma.

A la cantidad requerida de cada disolvente a utilizar (isooctano, benceno, acetona, alcohol, metanol, n-hexadecano, dimetil sulfóxido, etc.) se añade, en un a matraz de 250 ml, 1 ml de hexadecano purificado (según se describe en la norma) y se evapora en un baño de vapor bajo corriente de nitrógeno, hasta que queda un residuo no superior a 1 ml. Al residuo del benceno se le añaden 10 ml de osooctano purificado, se reevapora y se repite otra vez la operación hasta asegurarse de que el residuo está libre de benceno. Luego, se disuelve el residuo de 1 ml de hexadecano en isooctano y se lleva hasta un volumen de 25 ml. La absorbancia de esta disolución se determina en célula de 5 cm y se compara con la del isooctano de referencia. La absorbancia de la disolución del residuo en isooctano no excederá en 0,01, por centímetro de longitud de celda entre 280 y 400 nm, a la del isooctano. Para el metanol esta absorbancia deberá ser 0,00. Aunque

todos los disolventes y reactivos son de alta pureza, si alguno no cumpliera la exigencia anterior, deberá ser nuevamente purificado por destilación, percolación, extracción, tratamiento con carbón activo, etc., según el procedimiento descrito en la norma.

Todo el material de vidrio se limpiará con los disolventes especificados, de acuerdo con la secuencia prevista por el protocolo de limpieza, para eliminar toda traza de materia orgánica, como aceites, grasas, residuos de detergentes, etc. No se utilizará grasa en los cierres o juntas y todo el material de vidrio, incluidos tapones, se examinará bajo la luz ultravioleta para detectar por su fluorescencia cualquier contaminante residual. Como medida de precaución adicional se recomienda que todos los aparatos de vidrio se limpien con isooctano purificado antes de su uso. Debido a que algunos de los hidrocarburos polinucleares que se investigan en este ensayo son muy susceptibles a la fotooxidación, todo el ensayo debe ser llevado a cabo bajo luz indirecta. El procedimiento se estructura en **dos etapas**. **La primera** de ellas consta, a su vez, de las siguientes fases:

1.- La muestra de parafina, fundida, se vierte sobre una mezcla de dimetil sulfóxido-ácido fosfórico. La nueva mezcla se trasvasa a un embudo separador que contiene isooctano. El dimetil sulfóxido tiene como misión extraer selectivamente los hidrocarburos aromáticos presentes en la parafina mientras que en el isooctano se disuelven los hidrocarburos saturados o parafinas.

2.- La fase que contiene el dimetil sulfóxido y el ácido fosfórico se mezcla con agua destilada y se somete a numerosos lavados en serie con isooctano para extraer los hidrocarburos aromáticos que contiene.

3.- A los extractos de isooctano se les añade 1 ml de n-hexadecano y se les somete a evaporación hasta que quede 1 ml de residuo. Este residuo se diluye con 25 ml de isooctano; a la solución resultante se le determina la absorbancia al ultravioleta en célula de 5 cm entre 280 y 400 nm, comparándola con isooctano como referencia. Los valores obtenidos se corrigen en relación con cualquier absorbancia causada por los reactivos, efectuando una medida sobre una muestra sin parafina. Si la absorbancia corregida no excede de los valores prescritos, la parafina cumple la especificación FDA.

Hasta ahora se ha descrito muy resumidamente el procedimiento que constituye la llamada **Primera Etapa** del ensayo FDA. El que haya dos etapas tiene el siguiente significado: la primera

obedece a la extracción total de los “compuestos extraños” a la parafina, por así decirlo, y la segunda corresponde a la cromatografía en columna de la extracción anterior, con objeto de aislar los aromáticos policondensados. Como “compuestos extraños” se engloban los posibles cancerígenos más restos de moléculas mal eliminadas durante el proceso de refinado como disolventes usados en el desparafinado o compuestos oxigenados producidos por oxidación durante los periodos de almacenamiento. La presencia de estas impurezas altera la absorbancia especificada en el ensayo FDA, dando lugar a que la parafina no pase la norma en su primera etapa, aunque pueda pasarla en la segunda, en la que se lleva a cabo el proceso cromatográfico en columna, específico para determinar los compuestos cancerígenos únicamente. **La segunda etapa** se realiza atendiendo a las siguientes fases:

1.- Si la absorbancia corregida no cumple los límites establecidos, se evapora la disolución de isooctano procedente del punto 3 de la primera etapa hasta que quede 1 ml de hexadecano, añadiéndosele al residuo metanol y borohidruro sódico. Se evapora el metanol y se añade al residuo sucesivas cantidades de isooctano para lavarlo y extraer los poliaromáticos presentes.

2.- La disolución de isooctano se decanta y se percola en una columna rellena de óxido de magnesio y celita 545. Después de una elución inicial con isooctano y otra con isooctano-benceno, que eluyen los hidrocarburos saturados, se carga a la columna una mezcla de acetona-benceno-agua, que eluye los hidrocarburos aromáticos policíclicos. Antes de eliminar completamente los disolventes de elución, se añade 1 ml de n-hexadecano y se evapora hasta residuo de 1 ml. A éste se le determina la absorbancia entre 250 y 400 nm y si excede los límites prescritos la parafina no cumple el ensayo FDA.

Para conocer la sensibilidad del método, las parafinas que pasaron el ensayo FDA se contaminaron con 0,5 ppm de benzo-1,2 antraceno y 0,5 ppm de fenantreno como compuestos típicos con propiedades cancerígenas y en los límites de detección del ensayo de la FDA, encontrándose valores de absorbancia, en las dos etapas, que sobrepasaban con mucho el límite especificado. Puede por lo tanto afirmarse que las parafinas que pasan el ensayo FDA contienen menos de 1 ppm de compuestos cancerígenos. Si los valores exceden la especificación, la parafina se rechaza para los fines alimentarios.

Ante la laboriosidad del método descrito, que tarda en realizarse 9 días, se ha intentado su simplificación. Así, según **Repsol (2.001)**, existe una versión “rápida”, basada en la farmacopea

alemana (DAB), desarrollada por uno de los mayores productores mundiales de parafina (Schumann Sasol), que puede realizarse en 4 días pero sus resultados son sólo “aceptablemente reproducibles”

3.4.7.- OLOR.

Algunas muestras que pasan el ensayo FDA pueden contener un olor que las hace inaplicables en la envoltura de alimentos (2.1.3.4 y 2.1.4.3). Esto sucede a veces con las muestras refinadas con ácido sulfúrico. Los componentes que confieren el mal olor a una parafina fueron aislados por un procedimiento desarrollado en Repsol.

La separación de los compuestos que causan el mal olor en la parafina se efectúa mediante arrastre con vapor de agua, ya que por su naturaleza son compuestos generalmente volátiles. Para que la eliminación sea completa, se pasa vapor procedente de un destilador sobre la parafina fundida, en la cual borbotea en cantidad tal que la relación agua/parafina sea de 7/1 en peso. El vapor condensado, que contiene los compuestos causantes del mal olor, se lava con éter de petróleo sucesivas veces, reuniéndose los extractos etéreos. A continuación, se elimina el éter por suave calentamiento bajo vacío, hasta dejar 2 ml de residuo. Este residuo, de color marrón-amarillento, que tiene un olor similar al que presenta la parafina original pero mucho más intenso, se analiza posteriormente por espectroscopía infrarroja, encontrándose bandas propias de los grupos carbonilo e hidroxilo. La eliminación de tales compuestos es prácticamente total, pudiendo comprobarse que la parafina que queda en el matraz carece de olor, según el panel de expertos creado al efecto (**ASTM-D-1.833, 2.000**). El olor de las parafinas se clasifica según una escala que va de 0 (ningún olor) hasta 4 (olor muy fuerte). Para tener muestras de diferente olor se aislaron, por arrastre con vapor, los componentes olorosos de una muestra comercial defectuosa y a continuación se añadieron en dosis crecientes a una parafina inodora.

3.4.8.- CARÁCTER CRISTALINO POR MICROSCOPIA.

Lo primero que se deduce de los términos macro y microcristalino es que debe haber un ensayo, por examen al microscopio, que midiendo el tamaño del cristal indique si una parafina es de uno u otro tipo. En el apartado 2.1.1.3. se muestran microfotografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido (**Iznar, 2.001**). Durante el estudio se puso a punto un método para disponer

de información sobre cada una de las parafinas, haciéndose microfotografías de todos los tipos antes y después de ser refinadas, y en éste último caso, tanto si el refino se efectuaba con ácido sulfúrico como por hidrogenación (**Repsol, 1.979**). Durante el desarrollo del método se cuidaron fundamentalmente dos aspectos que podían interferir en los resultados:

- Que la velocidad de enfriamiento estuviese normalizada para evitar la influencia de ésta sobre el tamaño de los cristales son tanto más pequeños cuanto mayor es dicha velocidad.
- Que los cortes de destilación fueran siempre similares, ya que la contaminación de las parafinas macro con pequeñas cantidades de parafinas micro (2-3 %) reducen sensiblemente el tamaño del cristal.

Con estas premisas se obtuvieron por **transmisión** con **microscopio** provisto de **luz polarizada y aumento de 6X16,5** las microfotografías que se muestran en las figuras 3.11-3.13. En **ASTM-Tappi (1.963)** obtiene una información similar con un aumento de 50X y el mismo tipo de microscopio.



Fig. 3.11.- P. macrocristalina PWL.



Fig. 3.12.-P. semimicrocristalina PWH.

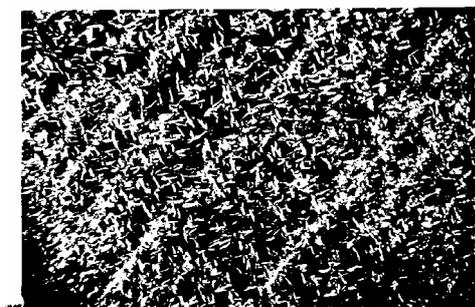


Fig. 3.13.- P. microcristalina PWB.

3.4.9.- PROPIEDADES DE LOS CATALIZADORES.

3.4.9.1.- Superficie específica.

La catálisis heterogénea es un fenómeno superficial y por ello no basta con que el catalizador tenga la composición adecuada, debe también tener, para una masa dada de agente catalítico, la mayor superficie activa posible distribuida uniformemente para facilitar el acceso de los reactantes a sus poros y la salida de los productos, es decir, para evitar en lo posible problemas difusionales.

En la práctica, el método más usado para determinar la superficie específica es el BET (Brunauer, Emmet y Teller), (**Le Page, 1.978, pág. 200 y ASTM-D-3663**) basado en la adsorción física de un gas inerte a temperatura constante, normalmente nitrógeno. Para ello, se somete al catalizador a una presión creciente de N₂ a 77 °K (en forma de gas) desde 10⁻⁴ milibares hasta presión atmosférica, midiéndose a diferentes presiones el N₂ adsorbido. El principio de la medida se basa en la determinación de la isoterma de adsorción-desorción del nitrógeno, que pasa por establecer el punto en el que una capa monomolecular de gas cubre la superficie del catalizador. Si esta capa corresponde a una cantidad V_m, para un gas cuyo volumen molar es V_M, la superficie de la muestra estudiada será:

$$S = \sigma \frac{V_m}{V_M} \cdot N_A \quad \text{Ec.3.3}$$

donde:

S = Área total del catalizador en m²/g

V_m = Volumen adsorbido para formar una capa monomolecular de gas con un volumen molar V_M.

N_A = Número de Avogadro

σ = Área de la sección transversal de una molécula de N₂ adsorbida (0,162 nm² para el nitrógeno a 77 °K)

$$\left[\frac{V_m}{V_M} \cdot N_A \right] = \text{Número de moléculas que constituyen la monocapa}$$

A partir de la isoterma de adsorción se calcula V_m y a partir de éste se puede determinar S. Si el vapor es nitrógeno a 77 °K, se tiene que: $S_{BET} = 4,37 V_m$

3.4.9.2.- Volumen de poros.

El conocimiento del volumen total de poros y de sus diámetros individuales es indispensable para la interpretación de los resultados experimentales, especialmente cuando existen evidencias de restricciones por la difusión interna.

Los poros más pequeños son los que más contribuyen a la superficie específica y, por lo tanto, los que mejoran una buena dispersión del metal. Los poros de diámetro más grande son buenos para favorecer la difusión interna, es decir, el transporte de las moléculas a los centros activos situados en el interior del catalizador. La distribución de poros puede establecerse a través de las isotermas de adsorción-desorción del N_2 o mediante la curva de volumen frente a diámetro, obtenida a partir del porosímetro de mercurio. El primer método se utiliza generalmente para diámetros de poros comprendidos entre 0,001 y 0,03 μm y el segundo cuando éstos están comprendidos entre 0,03 y 100 μm . La porosimetría con mercurio se basa en que este elemento no moja por capilaridad las paredes de los poros, donde penetra solamente por presión. El tamaño de los poros donde penetra el mercurio es inversamente proporcional a la presión y se determina por la ley de Jurin (**Le Page, 1.978 pág. 216 y ASTM-D-4.284**):

$$R = \frac{2\sigma \cos \phi}{P} \quad \text{Ec. 3.4}$$

donde:

R = radio de los poros (\AA)

σ = tensión superficial, (484 dinas/cm para el mercurio bidestilado)

P = presión absoluta (bar)

ϕ = ángulo de contacto entre el mercurio y la pared del poro (muy próximo a 140 ° cuando el soporte es alúmina).

En la práctica esta ecuación equivale a : $R_{\mu m} = 7,5/P_{bar}$. Es decir, el mercurio penetra a 7,5, 75 o 750 bar según los poros tengan, respectivamente un radio superior a 1, 0,1 ó 0,01 μm .

Con los datos de la superficie específica y del volumen de poros, puede determinarse el diámetro medio de los poros, asumiendo que son cilíndricos, de acuerdo con la siguiente expresión

$$\bar{\phi} = \frac{40.000V_{PT}}{S}$$

Ec. 3.5

donde:

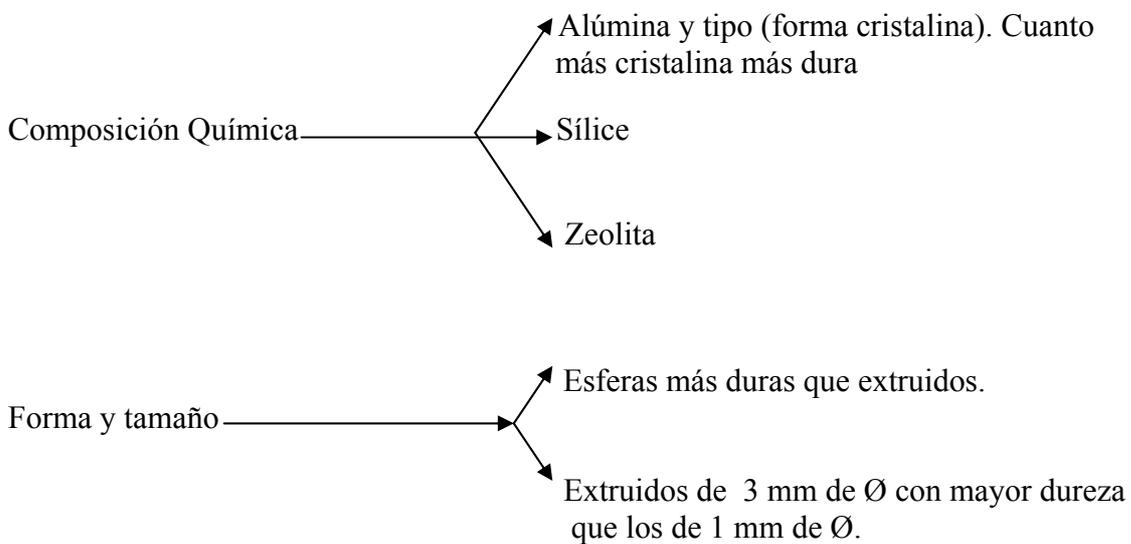
S= Superficie específica del catalizador (BET, m². g⁻¹)

V_{PT} = Volumen total de poros (cm³. g⁻¹)

$\bar{\phi}$ = Diámetro medio de los poros (Å)

3.4.9.3.- Resistencia mecánica del lecho catalítico.

La resistencia mecánica del catalizador es una medida de la tendencia de éste a formar finos como consecuencia de la presión del propio lecho. Las propiedades mecánicas dependen del soporte, estando relacionadas con su:



En el ensayo Shell, se coloca una muestra de catalizador secado a 120 °C durante 2 h en un cilindro de acero inoxidable y se cubre con bolas de acero de 3-6 mm de diámetro (dependiendo de las dimensiones de los granos del catalizador). Usando un pistón se aumenta gradualmente la presión sobre las bolas. Se toman muestras a intervalos crecientes de presión y se tamizan. Se

consideran finos a las partículas que miden como máximo $2/3$ de la dimensión mínima del catalizador inicial. El porcentaje de finos es una función de la presión. Por ello, la resistencia a la rotura puede expresarse en términos de presión, v.gr., presión necesaria, P, para producir un 0,5 % de finos, donde P es la relación L/S, siendo L la carga en kg y S la superficie de la base del cilindro (6 cm^2) (Le Page, 1.978 pág. 177).

3.4.9.4.- Resistencia a la rotura de los granos individuales.

En este caso, lo que se somete a presión son granos individuales. Se practica con 20-50 granos de catalizador para tener resultados estadísticamente aceptables. Cada grano es sometido a una presión creciente hasta que se produce su rotura, en cuyo momento se mide la fuerza aplicada. Se usan distintos tipos de prensas, pistones, etc. y diferentes formas de aplicar la fuerza: a lo largo del diámetro de la esfera o sobre las paredes laterales del cilindro, dependiendo de la forma del catalizador. Con este ensayo se mide la resistencia de las partículas del catalizador a la acción erosiva de la carga, representando la capacidad del catalizador para mantener su forma original durante su uso. (Le Page, 1.978 pág. 174 y ASTM-D-4.179).

4.-RESULTADOS. INTERPRETACIÓN Y DISCUSIÓN.

El objetivo de la experimentación realizada consiste en desarrollar el conocimiento necesario para construir una planta industrial de hidrogenación que permita obtener parafinas **macro y microcristalinas** de calidad alimentaria o medicinal. El proceso a desarrollar tiene que ser capaz de:

- Promover selectivamente las reacciones de hidrogenación de hidrocarburos poliaromáticos a hidrocarburos policíclicos saturados y monocíclicos sustituidos.
- Eliminar casi en su totalidad el azufre y el nitrógeno presentes en los compuestos aromáticos de tipo heterocíclico.
- Minimizar las reacciones de isomerización y craqueo de parafinas lineales a isoparafinas y productos ligeros para evitar el incremento del contenido de aceite, el cambio de las propiedades físicas asociadas a éste (descenso del punto de fusión, incremento de la penetración, etc.) y la pérdida de rendimiento. Esta minimización permitirá conseguir un rendimiento en producto hidrogenado superior al 98 % referido a la carga.
- Definir la tecnología global del proceso, incluyendo la preparación del catalizador, su sulfuración, estudio de vida, condiciones de regeneración, influencia de la presión parcial del H_2S , pretratamientos de la alimentación, tratamientos de acabado del producto hidrogenado, etc.

4.1.- SELECCIÓN DEL CATALIZADOR.

4.1.1.- INFLUENCIA DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA.

Para estudiar la influencia del tamaño de partícula sobre la actividad del catalizador se ha efectuado un ensayo de hidrogenación catalítica de parafinas PWS, PWL y PWH con los catalizadores cuyas características se indican en la tabla 4.1 (**Repsol, 1.973** y **Repsol, 1.974c**)

- **N-151**: 3,8 % NiO/8,4 % MoO₃ sobre alúmina en extruidos de 4 mm de Ø
- **N-193**: 3,8 % NiO/8,5 % MoO₃ sobre alúmina en extruidos de 2,5 mm de Ø
- **N-197**: 3,9 % NiO/9,2 % MoO₃ sobre alúmina en extruidos de 1,5 mm de Ø

Tabla 4.1.- Características de los catalizadores.

	N-151	N-193	N-197
Superficie específica (m ² /g)	152	144	140
Volumen total de poros (cm ³ /g)	0,53	0,46	0,52
Densidad (g/cm ³)	0,67	0,76	0,72
Presión ruptura partícula (kg)	5,3	6,7	3,9
Resistencia mecánica, kg/cm ²	3,8	5,3	3,8
% NiO	3,8	3,8	3,9
% MoO ₃	8,4	8,5	9,2
SopORTE	Alúmina BASF 10-10		
Forma y tamaño	Extruidos 4 mm	Extr. 2,5 mm	Extr. 1,5 mm

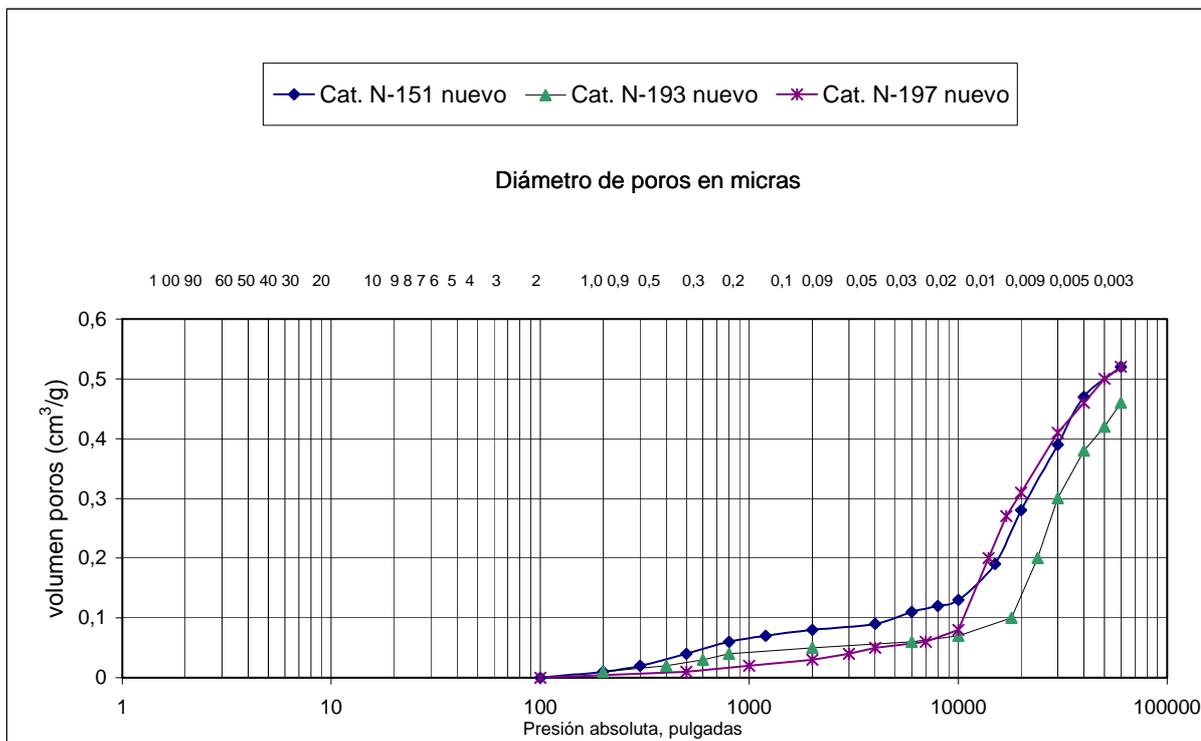


Figura 4.1.- Distribución de poros en los catalizadores nuevos.

Ninguno de los catalizadores es comercial, habiendo sido preparados todos ellos para este estudio. Los tres se prepararon por doble impregnación. La primera impregnación se hizo a base de una disolución amoniacal (5 % en NH_3) de formiato de níquel (3,4 % de Ni) y la segunda a partir de otra disolución amoniacal (5 % en NH_3) de heptamolibdato amónico (7,6 % de Mo). Las disoluciones se mantuvieron en contacto con el soporte durante 30 min. La temperatura de secado se mantuvo en el intervalo 250-300 °C.

Para la sulfuración se utilizó una solución de tercbutil disulfuro, al 4,2 % en peso en gas oil pesado, operando durante 5 h en las siguientes condiciones:

Presión:.....11 kg/cm²
 Temperatura:320 °C
 Velocidad espacial:.....1 h⁻¹
 Caudal H₂:.....100 IN/h

La hidrogenación de las parafinas estudiadas (tabla 4.2) se ha llevado a cabo en la planta piloto descrita en 3.2 (**Repsol, 1.999a**)

Tabla 4.2.- Características de las alimentaciones.

Alimentación	PWS	PWS	PWL	PWH	PWH
Bidón nº	232/72	77/73	112/73	221/72	164/73
Punto de fusión, °C	50	51	57	66	66
Contenido de aceite, en % en peso	< 0,5	0	0	0,25	0,25
Penetración a 25 °C	11	10	11	24	26
Viscosidad a 210 °F, cSt	3,50	3,25	3,69	6,68	6,80
Índice de refracción a 80 °C	1,433	1,428	1,428	1,438	1,436
Color Saybolt	<-16				
Color ASTM 1500	<0,5	<0,5	<0,5	<3	<3,5
Contenido de azufre, ppm	20	16,4	7	67	148
Absortividad, l/g.cm	0,023	0,021	0,027	0,038	0,039
Carbonizables	No pasan				

En la tabla 4.3 se recogen los resultados de los 11 ensayos de hidrogenación de la parafina PWS empleando catalizador N-151 en extruidos de 4 mm. En la figura 4.2 se representan las estadísticas de estos mismos resultados.

Tabla 4.3.- Hidrogenación de parafina PWS con catalizador N-151 en extruidos de 4 mm de Ø.

EXPERIENCIA N°:	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6	P-7	P-8	P-9	P10	P11
Alimentación	Bidón 232/72						Bidón 77/73				
Presión, kg/cm ²	40	40	40	40	40	40	40	80	60	20	40
Temperatura media, °C	303	329	353	362	371	372	371	373	369	368	370
Caudal de H ₂ (l/l parafina)	518	480	503	503	468	426	540	529	505	566	502
Velocidad espacial, h ⁻¹	1,03	1,02	0,98	1,00	1,06	0,61	1,84	0,95	1,01	1,32	0,99
Análisis:											
Punto de fusión, °C	48	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
Contenido de aceite, en % en peso	-										
Penetración a 25 °C	13	13	11	16	16	17	15	14	13	13	13
Viscosidad a 210 °F, cSt	3,13	3,10	3,10	3,12	3,12	3,10	3,13	3,22	3,22	3,20	3,22
Índice de refracción a 80 °C	1,42	1,42	1,42	1,42	1,42	1,42	1,42	1,42	1,42	1,42	1,42
	7	8	8	9	9	9	9	9	9	9	9
Color Saybolt	<-16	+6	+8	+10	+16	+19	+18	+26	+21	+15	+22
Rendimiento en parafina, % en peso	97	96	96	96	98	95	99	100	96	92	98

Este catalizador, el N-151, a 80 kg/cm², 370 °C, 1 hr⁻¹ y 500 l NH₂/l.alimentado, puede producir parafinas con color +26 Saybolt, ligeramente inferior al que se obtiene en la refinería por tratamiento con ácido y tierras (>+30 Saybolt).

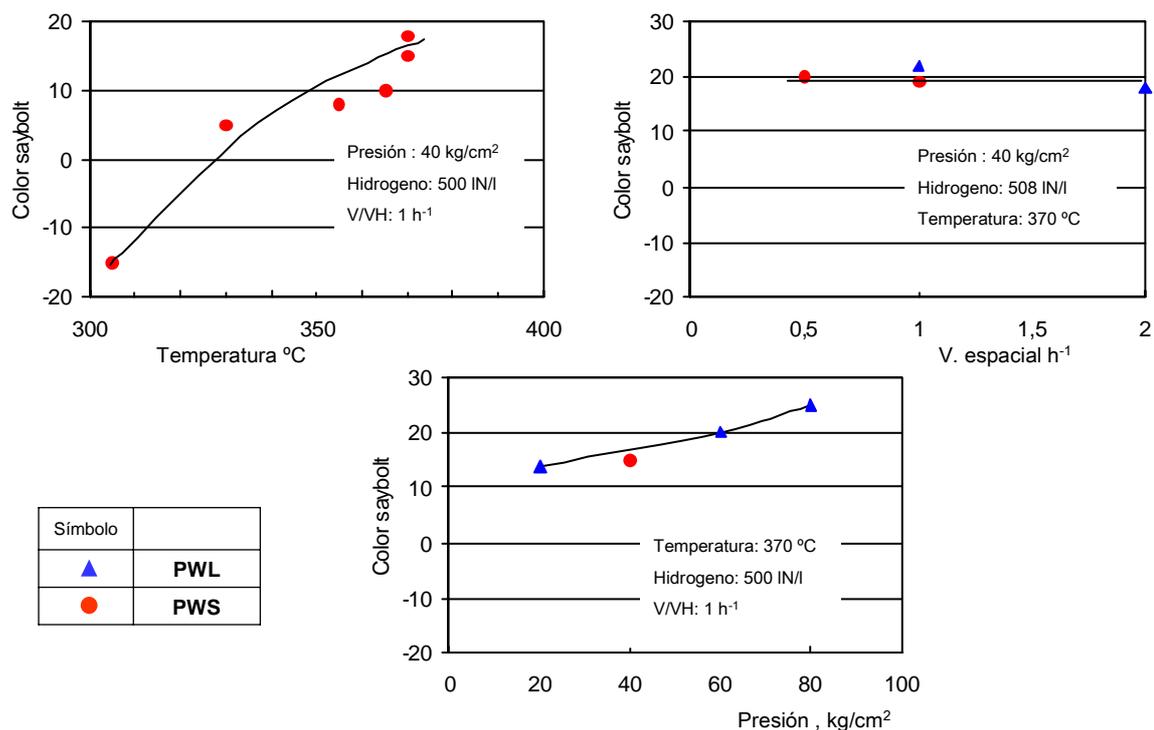


Figura 4.2.-Catalizador N-151. Extruidos de 4mm.

Los resultados de los 8 ensayos de hidrogenación de parafinas PWS en presencia del catalizador N-193 se recogen en la tabla 4.4 y en la figura 4.3. Además, se realizaron 10 experiencias con PWL, algunos de cuyos resultados se muestran en la figura 4.3

Tabla 4.4.-Hidrogenación de parafina PWS con catalizador N-193 en extruidos de 2,5 mm.

EXPERIENCIA N°:	P-12	P-13	P-14	P-15	P-16	P-17	P-18	P-19
Presión, kg/cm ²	40							
Temperatura media, °C	276	300	326	349	314	390	248	224
Caudal de H ₂ (l/l parafina)	500							
Velocidad espacial, h ⁻¹ .	1,07	1,03	1,0	0,98	1,02	0,99	1,01	1,0
Análisis:								
Punto de fusión, °C	51							
Contenido de aceite, % peso	0,70	0,85	0,49	0,62	0,92	0,97	1,15	0,35
Penetración a 25 °C	13	12	12	13	13	13	13	12
Viscosidad a 210 °F, cSt	3,21	3,23	3,25	3,25	3,21	3,23	3,22	3,21
Indice de refracción a 80 °C	1,427	1,426	1,427	1,427	1,427	1,426	1,428	1,427
Color Saybolt	+25	+24	+22	+21	+18	+19	+23	<-16
Carbonizables	Pasa	No pasa	Pasa	Pasa	No pasa	No pasa	No pasa	Pasa
Rto. en parafina, % en peso	97	98	96	98	97	96	96	98

Hay que indicar que aunque los bidones de PWS tienen un contenido en aceite < 0,5 %, la experiencia P-18, realizada a tan sólo 248 °C, produce una parafina hidrogenada con el 1,15 % de aceite. En estas condiciones de operación no es previsible tal cantidad de aceite, por lo que se dedujo que el catalizador podía haberse desulfurado (disminución de selectividad, aumento de craqueo) o que había aumentado el contenido inicial de aceite de la alimentación como consecuencia de mantener la parafina a 120-150 °C, mediante cintas calefactoras, para disponer de alimentación fundida permanentemente. Para minimizar este efecto y el enmascaramiento de resultados que podía producir, se trasvasó la parafina de los bidones (200 litros) a latas de 5 litros, almacenadas a temperatura ambiente, fundiéndola de nuevo, durante el tiempo justo, antes de alimentarla a la planta.

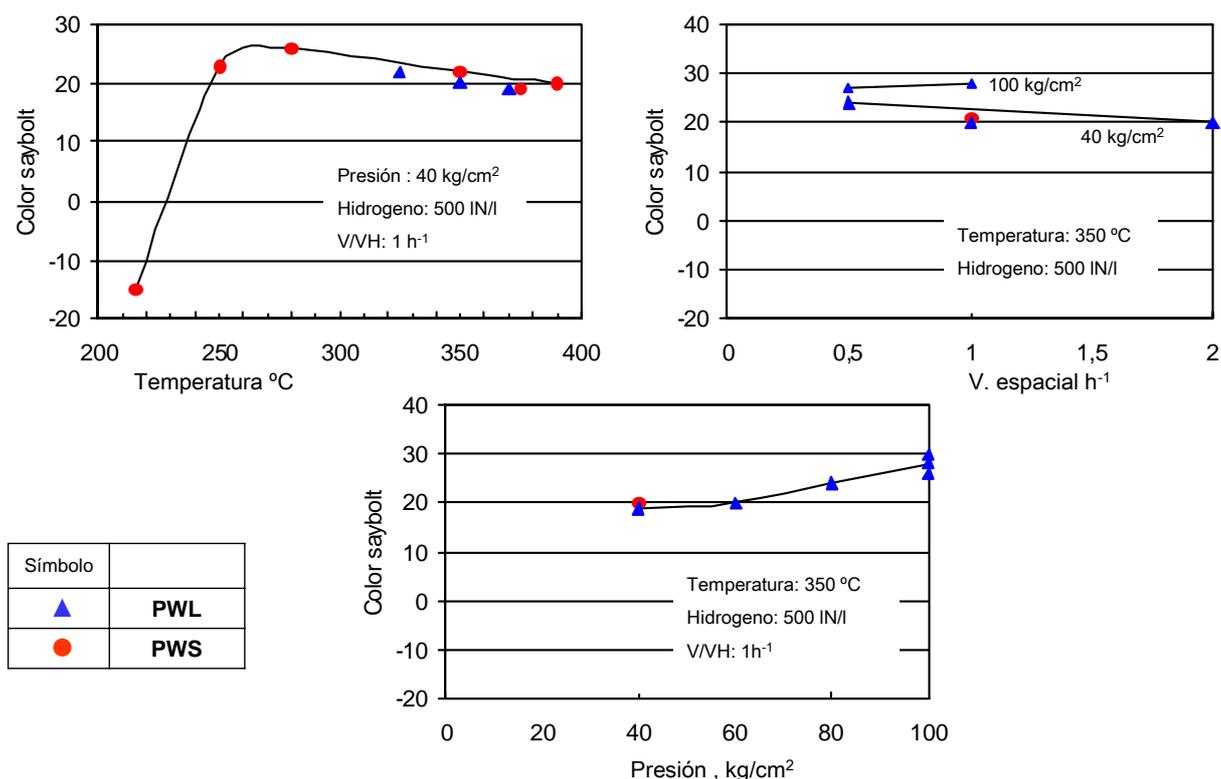


Figura 4.3.- Catalizador N-193. Extruidos de 2,5 mm.

Si se comparan los resultados alcanzados con el catalizador de 2,5 mm con los obtenidos para la misma alimentación, PWS, pero con el catalizador de 4 mm en las mismas condiciones experimentales (40 kg/cm², 1h⁻¹ y 500 l N₂/l alimentación), se aprecia que:

- El catalizador de 2,5 mm (N-193) puede producir en el intervalo 250-300 °C parafinas con color Saybolt del orden de +25, mientras que el catalizador de 4 mm (N-151) a 300 °C proporciona un color < -16.
- Estas diferencias disminuyen con la temperatura: así, a 350 °C, el catalizador de 4 mm da un color de +8 y el de 2,5 mm de +21. A 375 °C los colores obtenidos se igualan prácticamente (+20 de color Saybolt con ambos catalizadores).

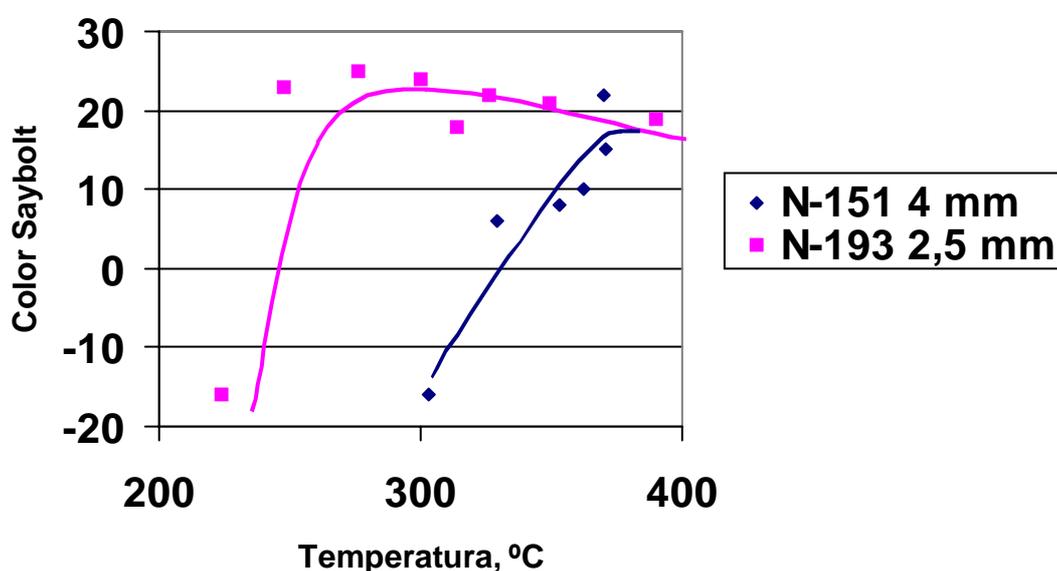


Fig.4.4.- Comparación de catalizadores N-151 y N-193.

De estos resultados se deduce que al disminuir el tamaño de partícula del catalizador de 4 a 2,5 mm de diámetro, para un mismo contenido de metales, mejora la actividad catalítica ya que el N-193 (Ø 2,5 mm) puede producir parafinas refinadas con el mismo color, aproximadamente, que el N-151 (Ø 4 mm) a una temperatura de operación 20 °C inferior.

En la tabla 4.5 se recogen los resultados obtenidos con los catalizadores N-193 (2,5 mm) y N-197 (1,5 mm).

Tabla 4.5.- Hidrogenación de PWH con los catalizadores N-193 de 2,5 mm y N-197 de 1,5 mm.

Catalizador	Cat. 193 (2,5 mm)			Cat. 197 (1,5 mm)		
Alimentación	Bidón 221/72			Bidón 164/73		
Ensayo n°:	1	2	3	4	5	6
Temperatura, °C	369	370	370	370	360	370
Presión, kg/cm ²	80	100	100	100	100	100
Velocidad espacial, h ⁻¹	1,0	1,01	0,55	0,56	0,51	0,51
Caudal de hidrógeno, l H ₂ /l parafina	500					
Edad del catalizador al final de la experiencia, h	192	216	240	43	91	115
Análisis:						
Aceite, % peso	0,72	0,79	1,28	0,42	0,50	0,54
Color Saybolt	+19	+22	+26	+27	+25	+27
Viscosidad a 210 °F, cSt	6,56	6,57	6,57	6,55	6,53	6,55
Punto de fusión, °C	65	65	65	66	66	66
Penetración a 25 °C, 0,1 mm	25	26	26	23	23	23
Rendimiento en parafina (% peso)	98	94	96	97	98	98
Carbonizables, ASTM-D-612	Pasa	Pasa	No pasa	Pasa	Pasa	Pasa
Estabilidad luz U.V.:						
Inicial	+19	-	+26			
10 h.	+10	-	+15			
20 h.	+6	-	+8			
30 h.	+1	-	+3			
Análisis de gases						
CH ₄ , % Vol.				0,008	0,005	0,008
SH ₂ , % Vol.				0,08	0,06	0,01

De los análisis efectuados en las muestras de parafinas refinadas en planta piloto se desprende que, al cambiar las condiciones de operación (T, P y vvh), las variaciones más importantes en relación con las propiedades de la parafina de partida se deben a materias carbonizables, contenido en aceite y color (Escala Saybolt)

El resto de las características analizadas en las parafinas refinadas (punto de fusión, penetración, viscosidad, etc.) apenas varía frente a la alimentación sin refinar. A veces se observa en los primeros ensayos con cada catalizador, un aumento de la penetración, simultáneamente a una disminución del punto de fusión y de la viscosidad, lo que puede atribuirse a que, en estas primeras experiencias, la parafina está mezclada con residuos del gasoil procedente de la sulfuración del catalizador.

Comparando las experiencias 3, 4 y 6 (tabla 4.5), realizadas en las mismas condiciones de operación, se observa que el efecto del cambio de tamaño de partícula es poco importante: el catalizador N-197 de 1,5 mm de diámetro, en igualdad de condiciones experimentales, sólo supera en una unidad de color al catalizador de 2,5 mm de diámetro. El que no se gane en actividad al disminuir el tamaño de partícula puede ser debido a la menor macroporosidad del soporte del catalizador de 1,5 mm en relación con la de los soportes de 2,5 mm (tabla 4.7). Esta diferencia no es tan acusada al pasar de 4 a 2,5 mm, que sí supone una significativa mejora de la actividad. De todos estos resultados se deduce que el tamaño más adecuado es el de 2,5 mm; y que menores diámetros no representan una mejora importante.

El análisis de los catalizadores usados se recoge en la tabla 4.6. La distribución estadística de sus poros se muestra en la figura 4.5.

Tabla 4.6.- Análisis de los catalizadores usados.

catalizador	N-151	N-193	N-197
Edad del catalizador, h	398	923	115
kg de parafina/kg catalizador	425,9	843,6	68
Superficie específica, m ² /g	131	127	110
% de la superficie original	86	88	79
Presión de ruptura, kg	-	-	4,5
Acidez (meq. NH ₃ /g cat.)	-	-	1,64
Volumen total de poros, cm ³ /g	0,50	0,44	0,38
Carbono, % en peso	5,9	2,5	1,7
Azufre, % en peso	3	2,54	5,7

Los resultados ponen de manifiesto que la superficie específica y el volumen de poros de los catalizadores usados disminuyen respecto a sus valores originales (tabla 4.1 y figura 4.1). La disminución de la superficie específica, atribuible al cierre de algunos poros por la deposición de partículas de carbón, está dentro de los límites tolerables. El porcentaje de carbono es mayor en el catalizador N-151 que en el catalizador N-193 y en éste mayor que en el N-197, lo que implica una menor selectividad, debido probablemente a su mayor diámetro de partícula. El contenido de azufre es del orden del 50-60 % del teórico en los catalizadores N-151 y N-193, lo que parece

obedecer a una desulfuración parcial de los mismos, ya que según la bibliografía dicho contenido debe oscilar entre un 60 y un 80 % del teórico (5 % de S, aproximadamente)

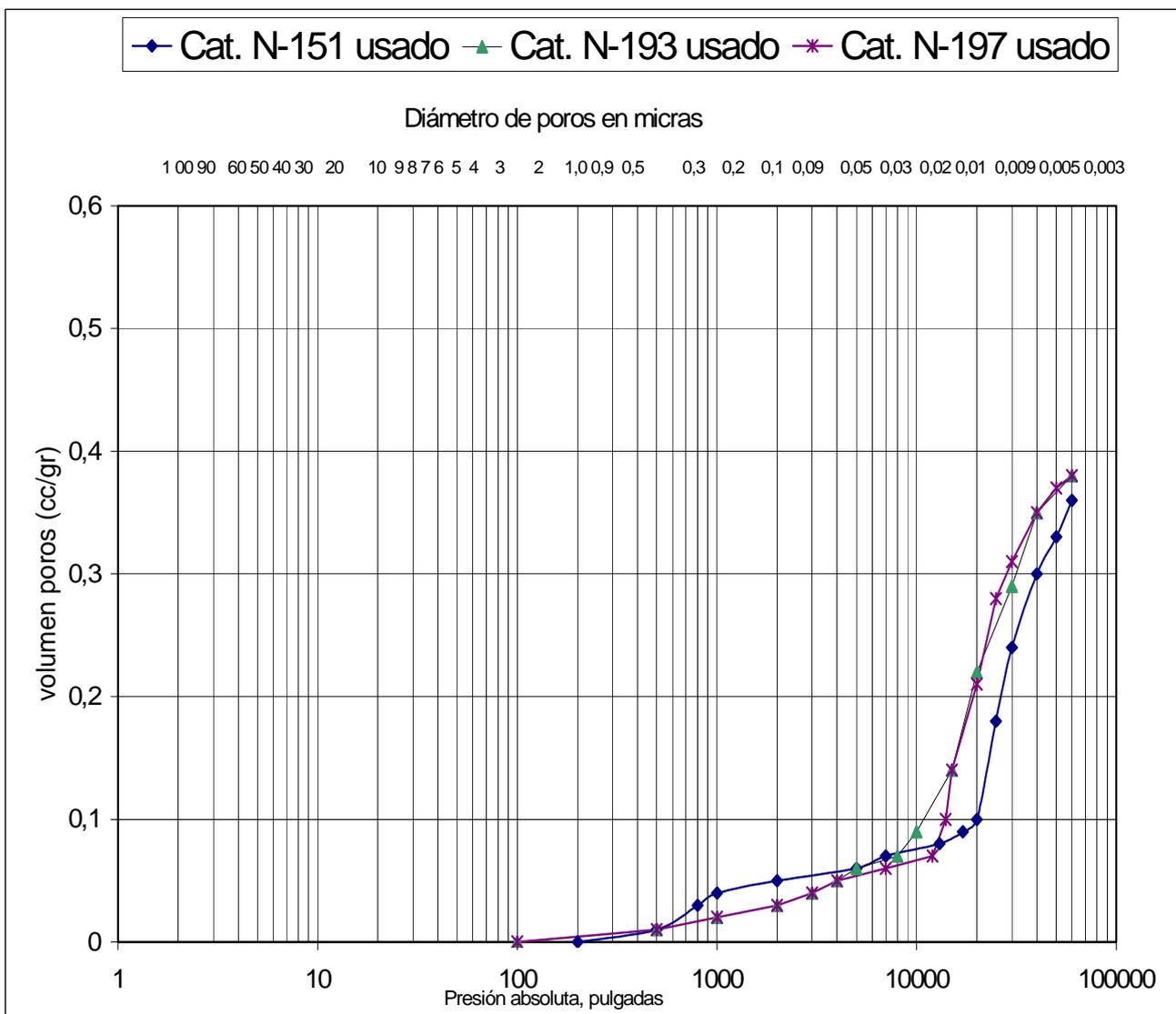


Fig.4.5.- Distribución del tamaño de poros para los catalizadores usados.

En la figura 4.6 puede verse cómo el volumen de poros disminuye con relación al soporte, primero al impregnar el catalizador y luego durante su uso. Este tipo de gráficos se ha obtenido para todos los catalizadores, aunque aquí sólo se va a representar el del N-193. Si en las figuras 4.1, 4.5 y 4.6 se cuantifica el volumen de macroporos, en g/cm^3 , considerando que se definen como tales los que tienen un diámetro superior a 500 \AA (0,05 micras en los programas), se obtiene la distribución que se refleja en la tabla 4.7

Diámetro de poros en micras

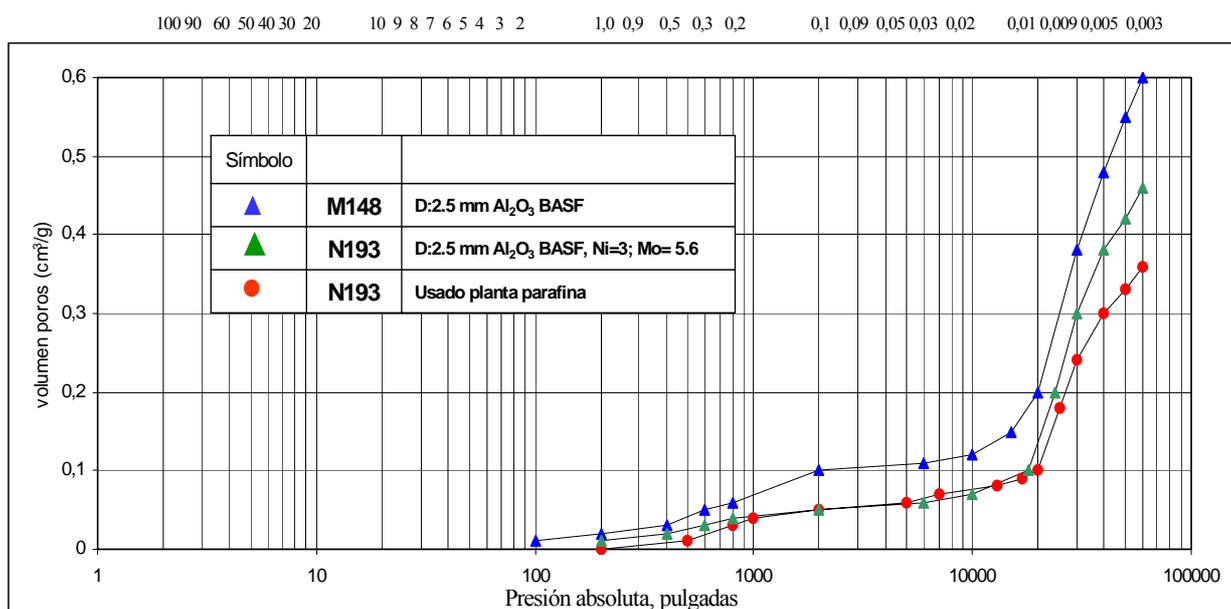


Fig.4.6.- Comparación del volumen y distribución de poros del soporte, del catalizador impregnado y del catalizador usado.

Tabla 4.7. Volumen de macroporos existentes en los catalizadores estudiados en cm³/g.

Catalizador	Soporte	Catalizador impregnado	Catalizador usado
N-151 (4 mm Ø)	0,13	0,09	0,05
N-193 (2,5 mm Ø)	0,10	0,06	0,05
N-197 (1,5 mm Ø)	0,05	0,05	0,04

Como puede observarse, la cantidad de macroporos existente en el soporte, en el catalizador nuevo y en el catalizador usado de 1,5 mm es sensiblemente inferior al de los catalizadores de mayor diámetro. Dado que los poros con volúmenes más grandes son buenos para favorecer la difusión interna y el transporte de las moléculas a los centros activos del interior del catalizador, la menor macroporosidad del soporte de 1,5 mm permite ratificar los resultados ya comentados previamente, donde se apreciaba que al disminuir el tamaño de partícula no mejoraba sensiblemente la actividad.

4.1.2.- EFECTO DEL CONTENIDO DE METALES (Serie Ni-Mo).

La planta piloto, la preparación de los catalizadores, su sulfuración, etc., son los ya descritos en el apartado 4.1.1. La única diferencia reside en el contenido de metales en los catalizadores preparados. El N-217 se preparó de forma análoga al N-193, excepto en lo que respecta a la concentración de metales de las disoluciones impregnadoras que, en este caso, fue superior: 6,6 % de Ni y 12,4 % de Mo, respectivamente. En la tabla 4.8 se muestran las características de los dos catalizadores preparados para este estudio. En las figuras 4.6 y 4.7 se recogen, respectivamente, las distribuciones de poros de los catalizadores N-193 y N-217.

Tabla 4.8.-Características de los catalizadores.

	N-193	N-217
Superficie específica, m ² /g	144	103
Volumen total de poros (cm ³ /g)	0,46	0,39
Densidad (g/cm ³)	0,76	0,84
Presión ruptura partícula (kg)	6,7	5,6
Resistencia mecánica (kg/cm ²)	5,3	5,8
% NiO	3,8	4,7
% MoO ₃	8,5	12,6
Soporte	Alúmina D-10-10	Alúmina D-10-10
Forma y tamaño (Ø mm)	Extruidos 2,5	Extruidos 2,5

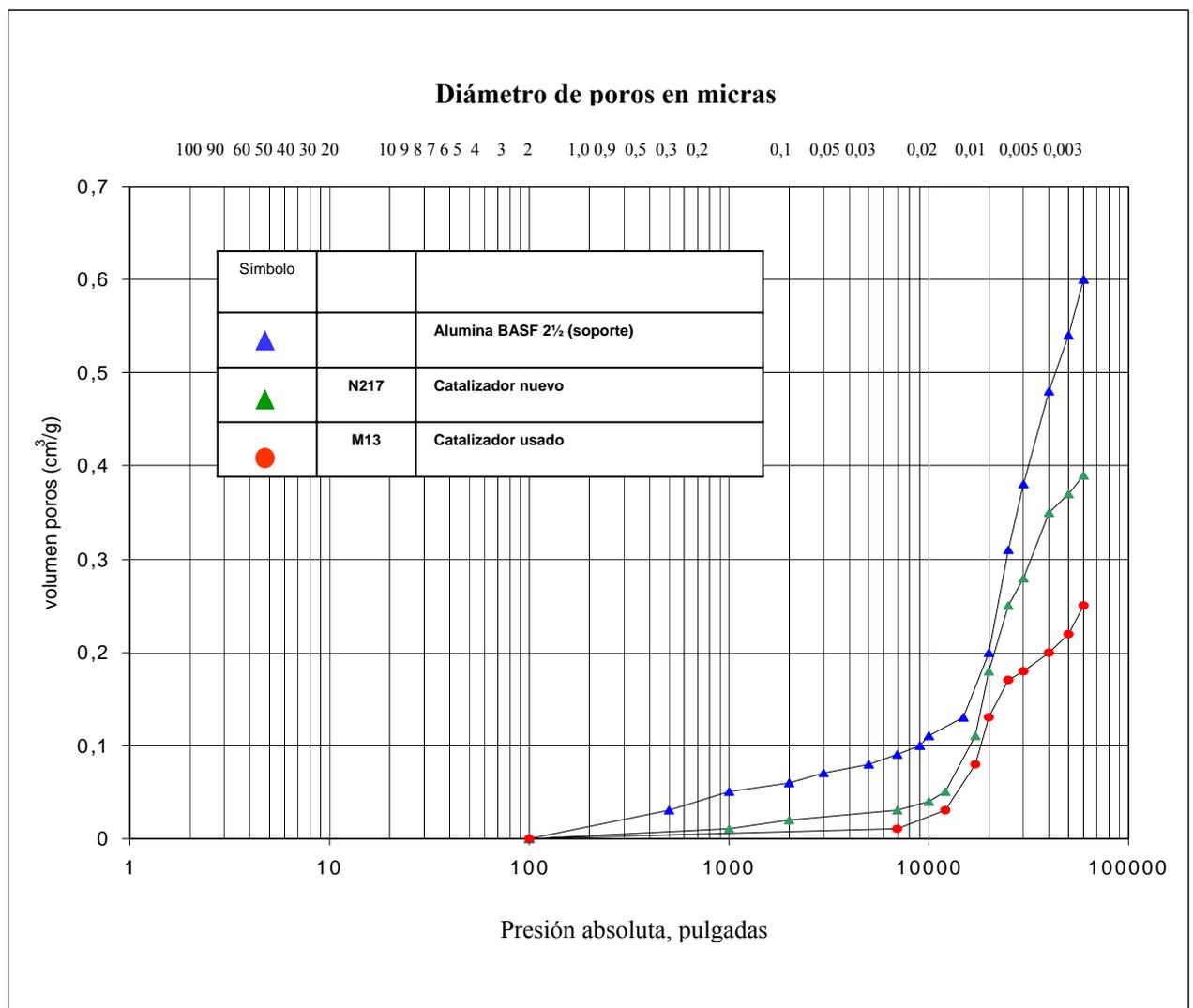


Figura 4.7.- Distribución de poros del catalizador N-217.

El catalizador N-193 se usó con la alimentación PWH del Bidón 221/72 y el catalizador N-217 con PWH de los bidones 165/73 (experiencias 1-3) y 166/73 (experiencias 4-6). En la tabla 4.9 se recogen las principales características de las mismas.

Tabla 4.9.- Características de las alimentaciones.

Nº Bidón:	164/73	165/73	166/73	221/72
Tipo parafina	PWH	PWH	PWH	PWH
Punto de fusión, °C	66	66	66	66
Penetración a 25 °C	26	23	22	24
Viscosidad a 210 °F	6,80	6,75	6,77	6,68
Índice de refracción a 80 °C	1,437	1,437	1,436	1,438
Contenido de aceite en % en peso	0,25	0,30	0,22	0,25
Carbonizables	No pasan			
Densidad	0,794	0,794	0,794	-
Color, ASTM	<3,5	<3,5	3	<3
S, ppm	148	151	153	67
Absortividad l/g.cm	0,039	0,037	0,037	0,038

Los resultados obtenidos se recogen en la tabla 4.10 y en las figuras 4.8 y 4.9. En la figura 4.8 se observa que el catalizador N-217 es netamente superior al N-193, ya que para obtener productos refinados con el mismo color trabaja a casi 90 °C menos de temperatura o a 80 kg/cm² menos de presión. Estos resultados ponen de manifiesto el efecto beneficioso del aumento de la concentración en NiMo, a diferencia del efecto del tamaño de partícula, despreciable.

En la figura 4.9, donde se ha representado el aumento del contenido de aceite en la parafina hidrogenada en relación con su contenido en la alimentación, se aprecia que el catalizador N-193 tiene un efecto de craqueo ligeramente superior al del N-217 y al del N-197 (mismo contenido de metales pero un tamaño de partícula inferior). Las diferencias son poco importantes, por lo que puede deducirse que la variación del contenido de metales o del tamaño de partícula, en el intervalo estudiado, no influye apreciablemente sobre el aumento del contenido de aceite en la parafina refinada, lo que resulta lógico si se tiene en cuenta que la naturaleza química del soporte (BASF 10-10) es la misma en los tres catalizadores y que el craqueo depende fundamentalmente de la acidez del mismo. En esta misma figura conviene señalar la sensibilidad de las reacciones de craqueo a las variaciones de presión: el contenido de aceite aumenta, a una temperatura de 350 °C, cuando la presión de operación desciende desde 100 a 40 kg/cm².

El aumento del contenido de metales en los catalizadores NiMo se traduce en un incremento de su actividad, lo que permite trabajar, para un mismo grado de refinado y para las concentraciones metálicas ensayadas, a menores temperaturas o presiones, 90 °C y 80 kg/cm² menos, respectivamente (figura 4.8).

Tabla 4.10.-Hidrogenación catalítica de parafina PWH con catalizadores N-217 y N-193 de 2,5 mm (NiMo)

Catalizador	N-217						N-193		
	Bidón 165/73			Bidón 166/73			Bidón 221/72		
Experiencia n°:	1*	2*	3	4	5	6	1	2	3
Presión, kg/cm ²	100	100	80	60	40	60	80	100	100
Temperatura media, °C	370	350	350	350	350	330	369	370	370
Caudal H ₂ , l/ l. parafina	500								
V. espacial, h ⁻¹	0,52	0,55	0,58	0,55	0,58	0,57	1,0	1,0	0,55
Edad del catalizador, h	24	48	144	192	242	260	192	216	240
kg parafina/kg catalizador	11	23	74	99	125	134	192	215	227
Análisis:									
Rendimiento en parafina, % peso	98	95	95	99	99	100	98	94	96
Punto de fusión, °C	63	65	65	66	66	65	65	65	65
Penetración a 25 °C	48	47	20	27	23	24	25	26	26
Viscosidad a 210 °F	6,34	6,45	6,60	6,70	6,62	6,68	6,56	6,57	6,57
Contenido de aceite en % peso	2,68*	2,03*	0,65	0,87	1,10	0,54	0,72	0,79	1,28
Color Saybolt	>+30	>+30	>+30	>+30	+26	+27	+19	+22	+26
Contenido en S (ppm)	-	4	5	5	-	6	-	-	-
Estabilidad al U.V. (Color Saybolt a 30 h)	+12	+13	+12	+13	+7	+9	+1	-	+3
Carbonizables ASTM-D-612	No pasa	No pasa	Pasa	No pasa	No pasa	Pasa	Pasa	Pasa	No pasa
CH ₄ , % vol.	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,03	-	-	-
H ₂ S, % vol.	0,04	0,03	0,05	0,05	0,08	0,08	-	-	-

* Los elevados contenidos de aceite de las experiencias 1 y 2 pueden ser debidos al arrastre de gas oil procedente de la sulfuración del catalizador.

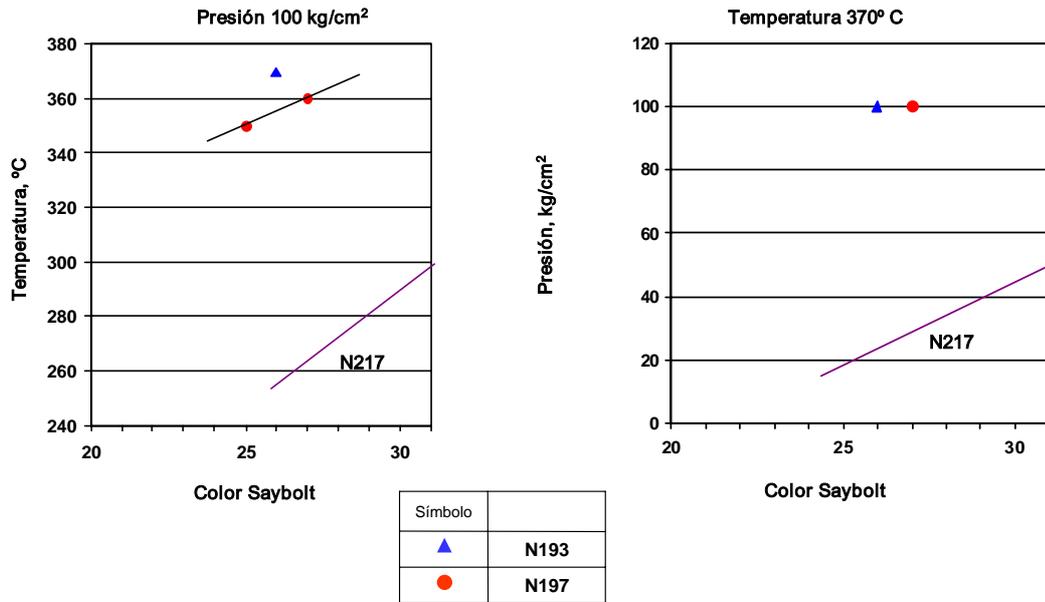


Fig.4.8.-Comparación entre los catalizadores N-193, N-197 y N-217. Efecto de la temperatura y de la presión sobre el color. Alimentación PWH. V/vh 0,5 h⁻¹.

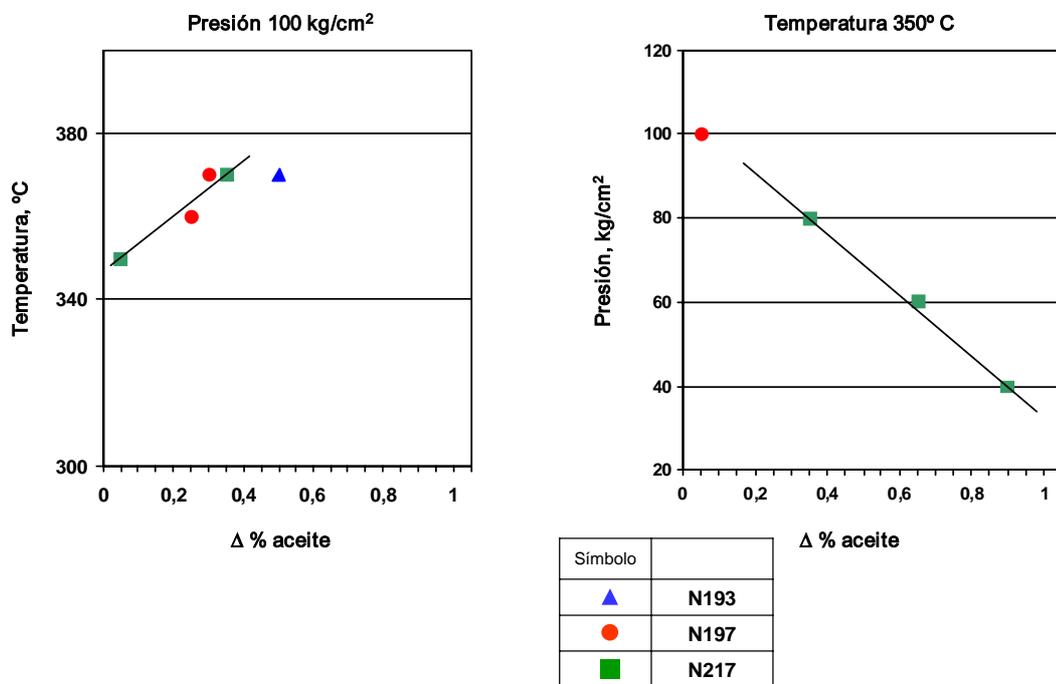


Fig.4.9.-Comparación entre los catalizadores N-193, N-197 y N-217. Efecto de la temperatura y de la presión sobre el contenido de aceite. Alimentación PWH. Velocidad espacial 0,5 h⁻¹.

4.1.3.- INFLUENCIA DEL TIPO DE METALES.

En la bibliografía consultada se cita la utilización de catalizadores de Ni-W/Al₂O₃ como agentes adecuados para el hidrorrefino de parafinas. **Badystova, K.M. y Kozloba, N.V. (1.964)** describen el tratamiento de una parafina que ha sido hidrogenada con un catalizador de Ni-W y en la **Patente Checoslovaca (1.966)** se estudia la hidrogenación de una parafina con catalizador de Ni-W a 300-430 °C y 150-300 Kg/cm². Por ello, el informe **Repsol (1.974c)** recoge un amplio estudio realizado sobre los catalizadores de Ni-W, cuyos resultados se comparan con los obtenidos empleando catalizadores de NiMo, ya analizados en los epígrafes 4.1.1 y 4.1.2. Para conocer las actividades de ambas familias de catalizadores se comparan los catalizadores N-217 (seleccionado previamente entre los catalizadores de NiMo por su tamaño de partícula y contenido en metales) y N-198 de NiW. En la tabla 4.11 se recogen sus características más sobresalientes.

Tabla 4.11.-Características de los catalizadores.

	N-217	N-198
Naturaleza	Ni-Mo	Ni-W
Superficie específica, m ² /g	103	106
Volumen total de poros, cm ³ /g	0,39	0,33
Densidad, g/cm ³	0,84	0,93
Presión ruptura partícula, kg	5,6	6,7
Resistencia mecánica, kg/cm ²	5,8	5,3
% NiO	4,7	6,4
% MoO ₃	12,6	-
% WO ₃	-	14,4
Soporte	Alúmina D-10-10	Alúmina D-10-10
Forma y tamaño (Ø mm)	Extruidos 2,5	Extruidos 2,5

En la figura 4.10 se muestra la distribución de poros del catalizador N-198 (soporte, catalizador nuevo y catalizador usado). Estas mismas distribuciones ya se indicaron en la figura 4.7 para el catalizador N-217.

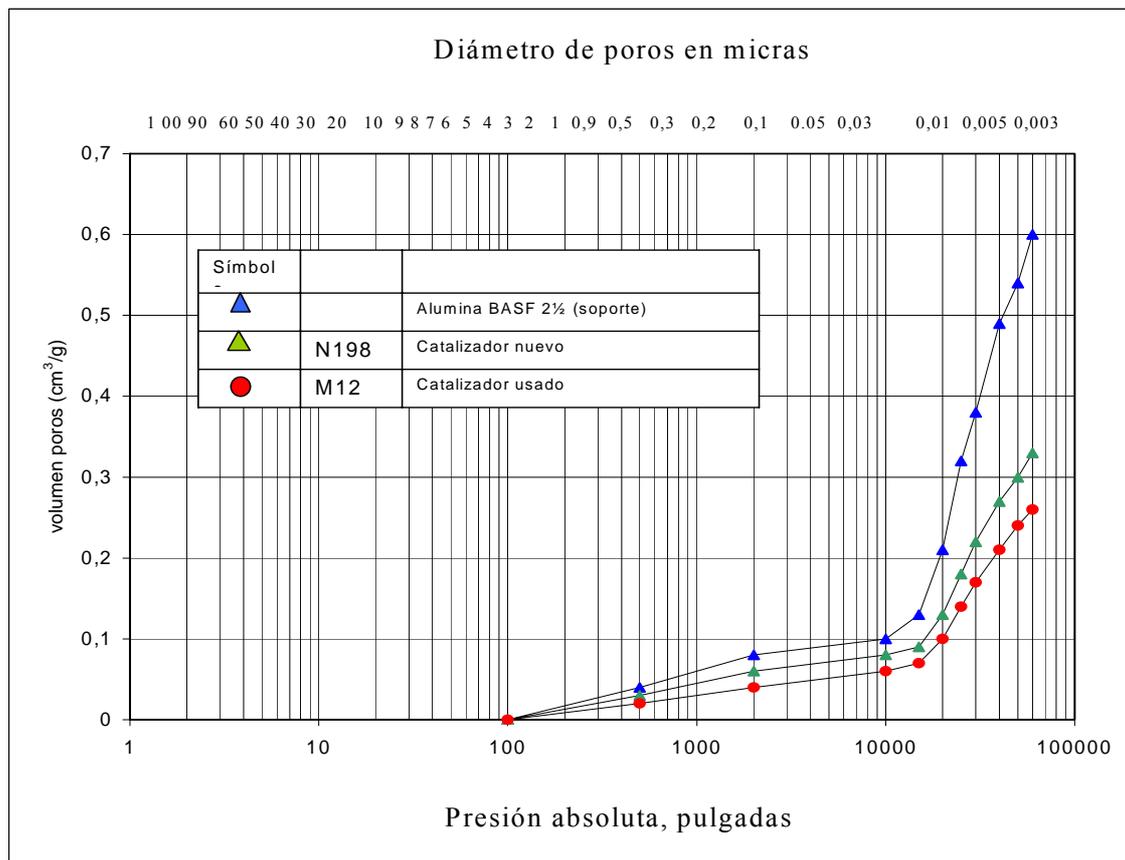


Figura 4.10.- Distribución de poros para del catalizador N-198 (NiW).

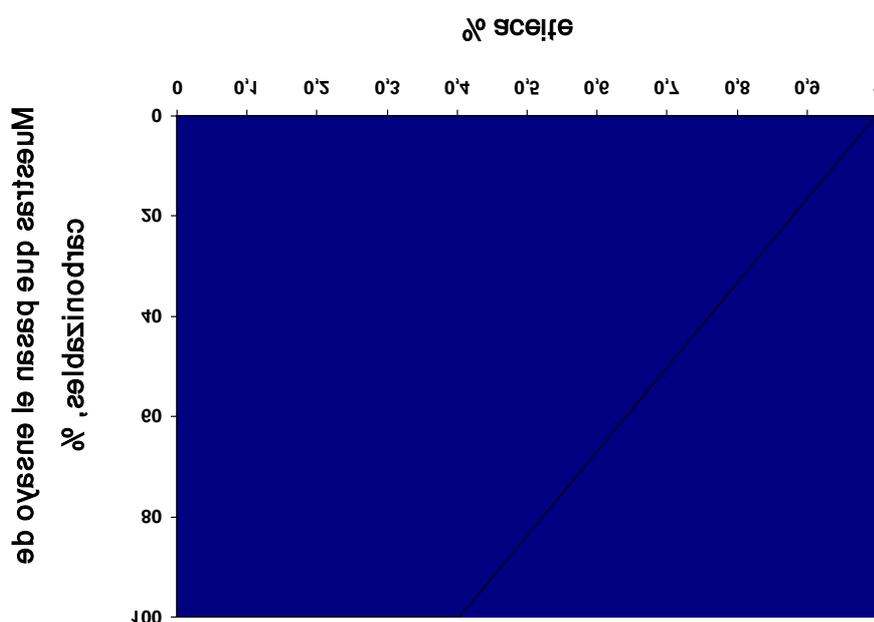
El catalizador N-198 se preparó por co-impregnación a partir de una disolución amoniacal (15 % de NH_3) de sulfato de níquel (3,3 % de Ni en disolución) y ácido wolframio (8,2 % de W en disolución). El tiempo de impregnación fue de 30 minutos y la temperatura de secado de 120-150 °C. Se requirieron tres impregnaciones con la disolución descrita. La preparación del catalizador N-217 ya fue descrita en 4.1.2. Todos los ensayos realizados con ambos catalizadores se efectuaron con PWH de los bidones 165/73 y 166/73, cuyas características se expusieron, también, en el epígrafe 4.1.2.

Las experiencias realizadas en planta piloto han tenido por objeto obtener parafinas hidrogenadas con un grado de refinado equivalente al de las parafinas refinadas por el procedimiento clásico de ácido y tierras (véase la tabla 4.15). Como ya se comentó en 4.1.1, en las muestras de parafinas refinadas se ha observado que, al cambiar las condiciones de operación (T, P, vvh), las variaciones más importantes en la parafina se dan en: materias carbonizables, contenido de aceite y color (escala Saybolt). El resto de las características analizadas: punto de fusión, viscosidad, penetración, etc., apenas varían.

Desde el punto de vista estadístico, se ha observado que cuando el contenido de aceite de las muestras hidrogenadas es menor de 0,4 %, todas pasan el ensayo de sustancias carbonizables, como se aprecia en la figura 4.11. En dicha figura se observa, también, que al aumentar el contenido de aceite en las muestras, decrece el porcentaje de las mismas que pasa el ensayo citado. Por encima del 1 % de aceite el ensayo de materias carbonizables resulta siempre negativo. Estos resultados son lógicos si se tiene en cuenta que cuando la parafina está suficientemente refinada no hay materias susceptibles de carbonizarse. Por otra parte, al aumentar el contenido de aceite, se incrementan también los compuestos que pueden reaccionar con el ácido sulfúrico que se emplea en el ensayo de carbonizables.

Como se verá más adelante, la mayoría de las muestras de parafina tienen un contenido de aceite < 0,5 % en peso y pasan el ensayo de materias carbonizables. Solamente al operar a presiones muy bajas y altas temperaturas se obtienen resultados negativos en este ensayo. En lo sucesivo, en vez de representar el % de aceite, se operará con el Δ % de aceite, definido como sigue: Δ % de aceite = % de aceite de la parafina hidrogenada - % de aceite de la alimentación. De esta forma, se evita que las variaciones del contenido en aceite de las diferentes partidas de alimentación puedan impedir obtener correlaciones adecuadas con las diversas variables de operación.

Figura 4.11.- Correlación Carbonizables-aceite.



Con el catalizador N-198 de Ni-W se realizaron 11 experiencias, utilizando como alimentación PWH. De los resultados obtenidos, recogidos en la tabla 4.12, se deduce que la estabilidad de las parafinas refinadas a la luz UV, medida como color después de 30 h de exposición ininterrumpida, permanece prácticamente constante entre +12 y +15 unidades Saybolt, cuando el color inicial es de +30. En general, el color medido después de este ensayo es de unas 15-20 unidades Saybolt inferior al original.

El contenido de azufre en las muestras de parafina hidrogenada es muy inferior al de las muestras sin refinar. Los valores máximos son del orden de 5-6 ppm, independientemente de la presión, temperatura o velocidad espacial empleados en la planta piloto.

Tabla 4.12.- Hidrogenación catalítica de parafina PWH. CAT. N-198 (NiW 2,5 mm).

Experiencia n°:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Alimentación	Bidón 165/73						Bidón 166/73				
Presión, kg/cm ²	100	100	140	100	100	80	60	40	60	60	80
Temperatura media, °C	300	260	332	332	351	354	353	354	332	311	331
Caudal H ₂ , lN/l de parafina	500										
V. espacial, h ⁻¹	0,50	0,49	0,50	0,50	0,48	0,54	0,55	0,52	0,54	0,52	0,50
Análisis:											
Rendimiento en parafina, % peso	92	99	98	96	97	95	94	98	95	90	95
Punto de fusión, °C	66	66	65	65	66	66	66	66	65	66	66
Penetración a 25 °C	21	19	21	21	21	21	20	21	21	20	21
Viscosidad a 210 °F	6,73	-	6,67	6,73	6,62	6,76	6,64	6,59	6,64	6,70	6,67
Contenido de aceite, % en peso	0,31	0,30	0,33	0,35	0,48	0,60	0,63	0,79	0,44	0,26	0,29
Color Saybolt	+30	+23	>+30					+27	>+30	+30	>+30
Indice de refracción a 80 °C	1,43 7	1,43 7	1,43 7	1,43 7	1,43 7	1,43 7	1,43 7	1,43 7	1,43 7	1,43 7	1,43 7
Contenido en S (ppm)	4	3	5	-	6	4	5	-	4	-	5
Estabilidad U.V. (30 h)	+9	+5	+13	+13	+13	+12	+12	+17	+13	+12	+12
Carbonizables, ASTM-D-612	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa	No pasa	No pasa	Pasa	Pasa	Pasa
CH ₄ , % vol.	0,02	0,05	0,02	0,01	0,03	0,03	0,01	0,03	0,03	0,03	0,01
H ₂ S, % vol.	0,03	0,02	0,04	0,03	0,03	0,04	0,05	0,05	0,05	0,04	0,04

En la figura 4.12 se aprecia claramente la influencia favorable de la presión y temperatura sobre la hidrogenación. Los datos disponibles van permitiendo descartar algunos intervalos de trabajo para obtener parafinas PWH de color >+30, como son presiones de 40 kg/cm² y temperaturas de 260 °C. A 40 kg/cm² las temperaturas de tratamiento deberían ser superiores a 350 °C y a esta temperatura ya se produce un incremento de aceite superior al permitido por el ensayo

de carbonizables, que no se pasa. En este sentido, conviene recordar que, para una misma temperatura, el craqueo aumenta a presiones bajas (figuras 4.9 y 4.13). Por otro lado, a temperaturas de 260 °C no parece posible, por mucho que se eleve la presión, obtener el color deseado.

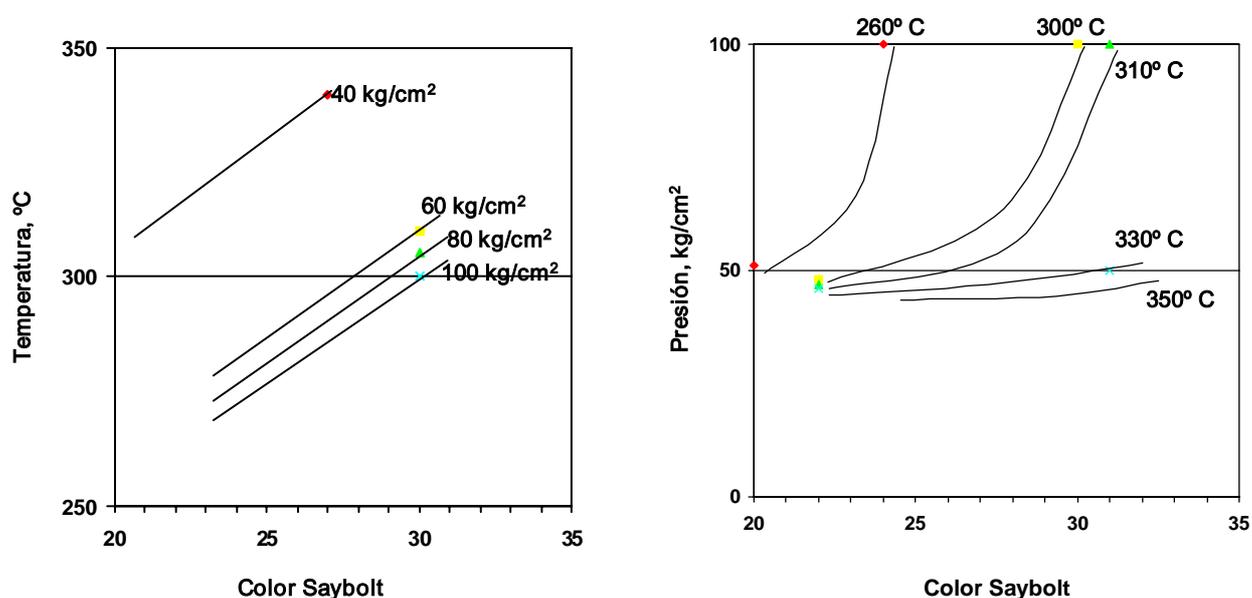


Figura 4.12.- Catalizador N-198 de NiW. Efecto de la presión y de la temperatura sobre el color de la parafina PWH hidrogenada.

Si se considera que los incrementos en el contenido de aceite superiores al 0,25 % conducen estadísticamente a parafinas que no pasan el ensayo de carbonizables, en la figura 4.13 se puede observar que a presiones de 40 kg/cm² esta condición se alcanza para temperaturas de 300 °C, mientras que a presiones de 80 kg/cm² esta limitación se produce a 340 °C. Es decir, una baja presión condiciona una temperatura de trabajo excesivamente moderada, lo que limita el proceso. A su vez, si se opera a 80 kg/cm², no se pueden superar los 340 °C.

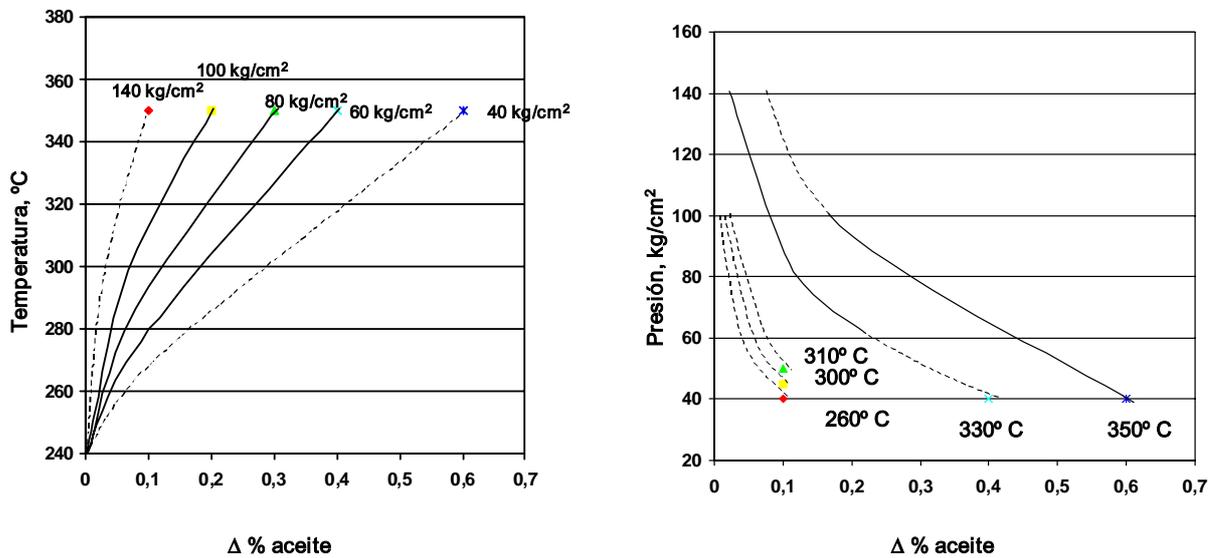


Figura 4.13.- Catalizador N-198 de NiW. Efecto de la temperatura y presión sobre el contenido de aceite de la parafina PWH hidrogenada.

En la figura 4.14, que es una recopilación esquematizada de las dos anteriores, se presenta conjuntamente el efecto de la presión y de la temperatura sobre el color Saybolt y el Δ del % de aceite. Considerando que la media del contenido en aceite de la parafina de alimentación es de 0,25 % y que, según la figura 4.11, con 0,5 % de aceite el 80 % de las muestras pasan el ensayo de carbonizables, el % de Δ permitido será del 0,25. Si en la figura 4.14 se fija un Δ % máximo de aceite del 0,25 y un color Saybolt de al menos +30, se pueden deducir las condiciones de operación mínimas necesarias para conseguir una parafina refinada que cumpla estos requisitos: 60 kg/cm² y 310 °C.

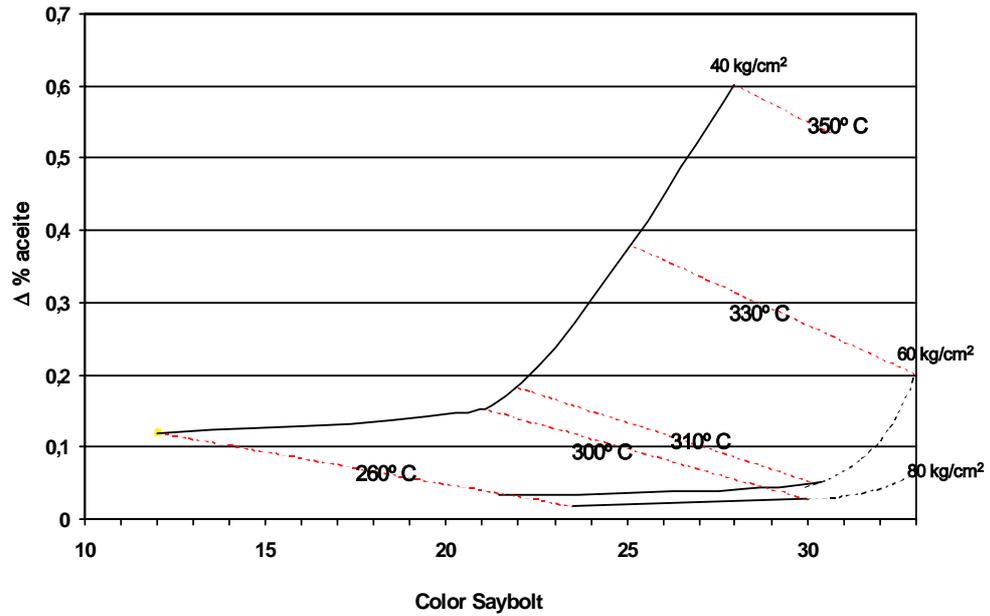


Figura 4.14.- Catalizador N-198 de NiW. Efecto combinado de la presión y de la temperatura sobre el color y el Δ de aceite de la parafina PWH hidrogenada.

De los tres catalizadores de NiMo ensayados, con diferentes contenidos de metales y tamaños de partícula, el N-217 es el que ha proporcionado mejores resultados. En las figuras 4.15 y 4.16 se correlaciona comparativamente el color y el % de aceite con la temperatura y presión. En la figura 4.17 se comparan estas cuatro variables.

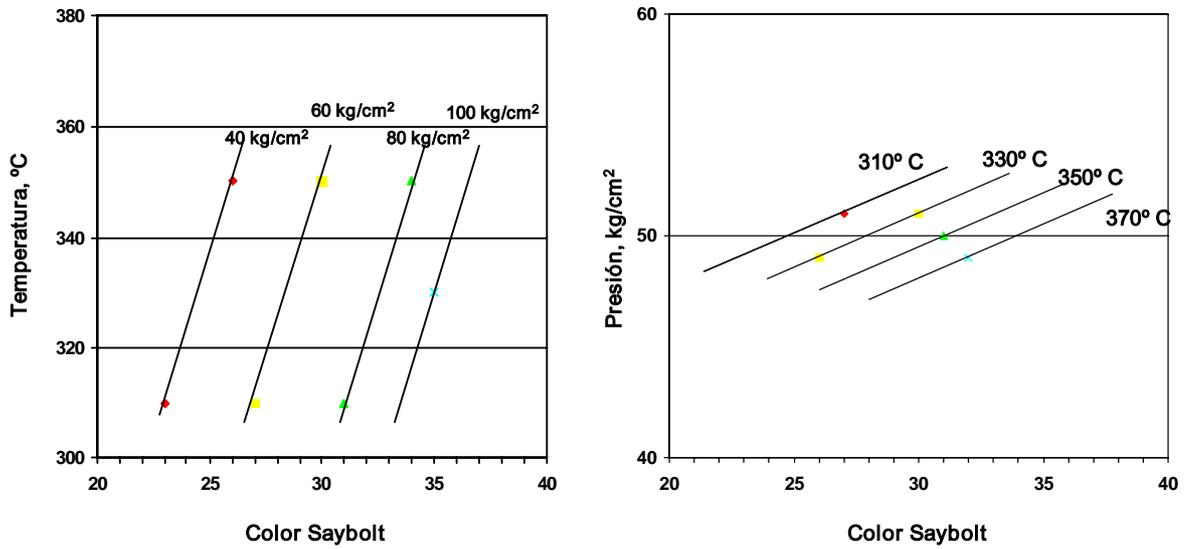


Fig. 4.15.- Catalizador N-217 de NiMo. Influencia de la temperatura y de la presión sobre el color de la parafina PWH hidrogenada.

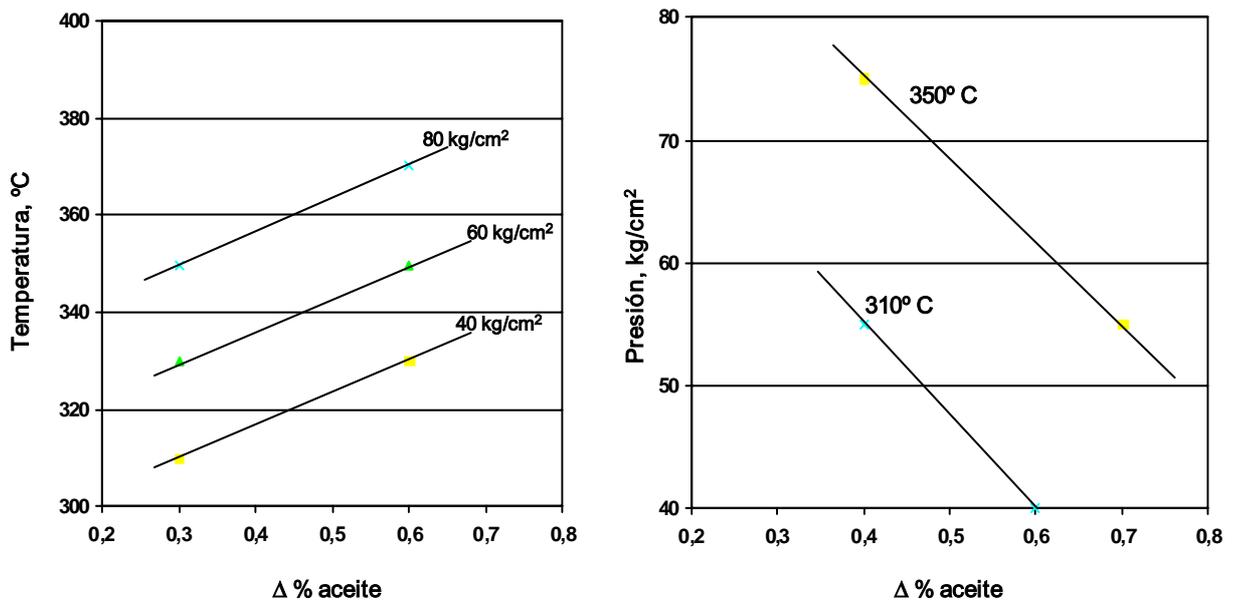


Fig.4.16.- Catalizador N-217 de NiMo. Influencia de la temperatura y de la presión sobre el contenido de aceite de la parafina PWH hidrogenada.

Adoptando el mismo criterio que para el catalizador N-198 de NiW, (+30 mínimo de color Saybolt y Δ máximo del % de aceite de 0,25), en la figura 4.17 se aprecia que habría que operar a 80 kg/cm² y 320 °C como mínimo para obtener una parafina refinada que cumpla esas condiciones; en este caso, la temperatura de operación podría subir hasta 350 °C, aproximadamente, para no sobrepasar el Δ del % máximo de aceite: 0,25. Como en el caso anterior, si se trabaja a presiones más elevadas, se amplía el intervalo de temperaturas de operación.

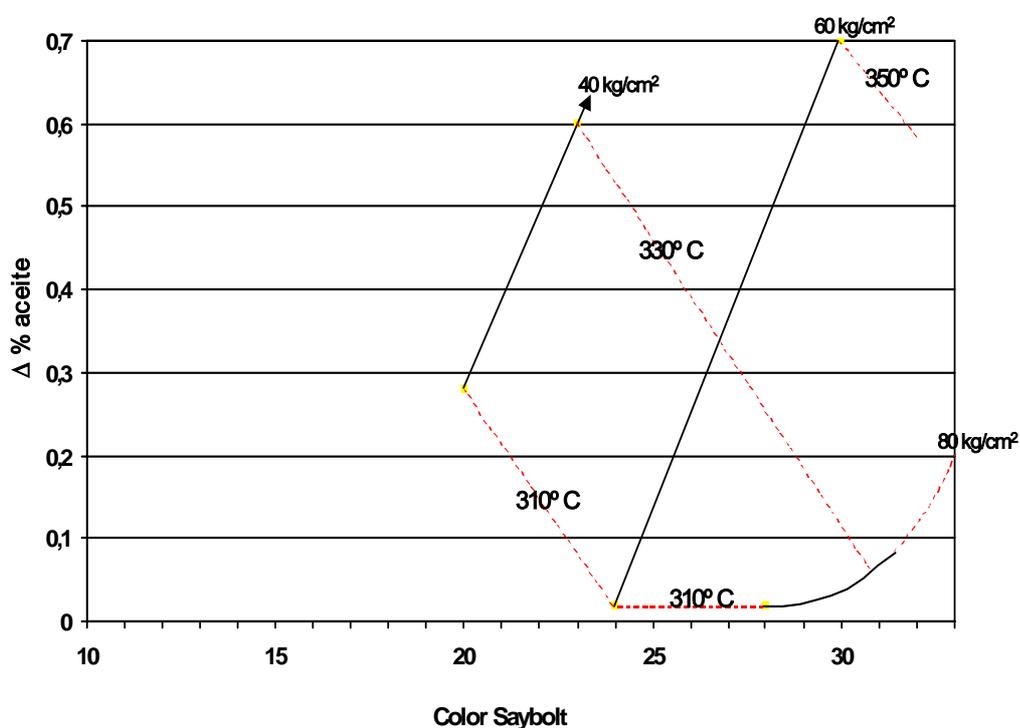


Fig. 4.17.- Cat. N-217 de NiMo. Influencia de la temperatura y de la presión sobre el color y el contenido de aceite en la parafina PWH hidrogenada.

Los resultados obtenidos con los dos catalizadores ensayados se reflejan en las figuras 4.18 y 4.19. En la figura 4.18 se aprecia que para obtener una parafina refinada con el mismo color, el catalizador de NiMo debe operar a más temperatura: 30-40 °C por encima, o a una presión superior: de 20 a 30 kg/cm² más alta.

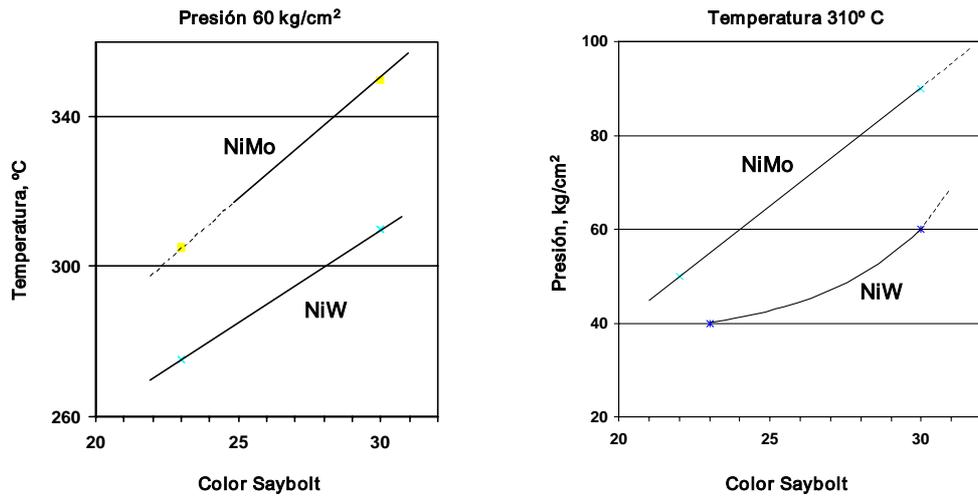


Fig. 4.18.- Comparación de catalizadores de NiMo y NiW. Alimentación PWH.

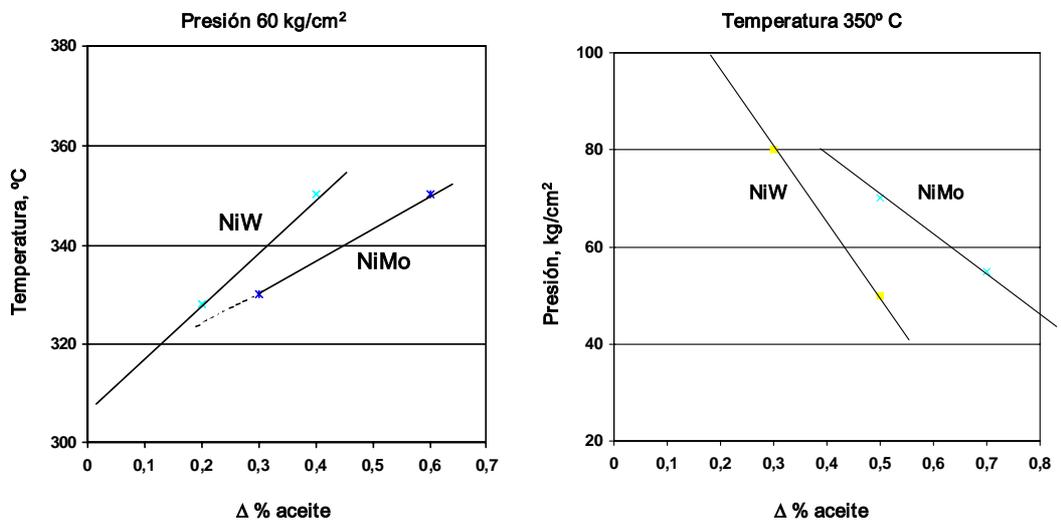


Fig. 4.19.- Comparación de catalizadores de NiMo y NiW. Alimentación PWH.

Comparando la selectividad de los dos catalizadores (figura 4.19), se aprecia que el de NiW produce un craqueo menor, aunque la diferencia entre ambos es tanto menor cuanto más baja es la

temperatura de trabajo. Este efecto es lógico, apreciándose también una diferencia mayor en la selectividad de ambos catalizadores a temperaturas superiores y presiones inferiores.

Los resultados de las propiedades texturales analizadas se indican en la tabla 4.13. Comparando los análisis de los catalizadores nuevos y usados, se observa un decrecimiento de la superficie del orden de un 10 % en los catalizadores usados, atribuible a que algunos poros están cubiertos por partículas de carbono. La resistencia mecánica de los catalizadores usados es ligeramente inferior a la de los catalizadores nuevos, aunque en ambos casos los valores obtenidos superan los límites tolerables para su uso industrial (presión de ruptura mínima de 4 kg/cm²).

Tabla 4.13.- Propiedades físico-químicas de los catalizadores usados.^(*)

	N-217	N-198
Superficie específica, m ² /g	90	91
Volumen total de poros, cm ³ /g	0,26	0,26
Presión ruptura, kg	4,2	4,7
% S analizado	7,5	7,6
% S teórico	6,9	7,3
% C	2,0	1,3
Acidez (meq. NH ₃ /g cat.)	1,99	1,24

^(*) Los catalizadores usados se han tratado en un aparato Soxhlet con tolueno hasta extracción total de parafina. El tolueno se vaporizó después mediante tratamiento térmico en estufa a 120 °C hasta peso constante.

El contenido de carbono mínimo corresponde al catalizador N-198 (1,3 %), lo que corresponde también al valor mínimo de acidez (1,24 meq NH₃/ g cat.). La acidez del soporte es 0,50 meq de NH₃ medida a 170 °C. Como puede apreciarse, el catalizador N-198 de NiW presenta una acidez menor que la del N-217 de NiMo, lo que avala los resultados ya discutidos, en el sentido de que el primero es más selectivo, craquea menos, que el catalizador de NiMo.

Respecto al porcentaje de S, los valores obtenidos ponen de manifiesto que la sulfuración en planta ha sido eficaz, ya que la cantidad teórica necesaria es del mismo orden que la obtenida en los análisis efectuados.

Las condiciones experimentales mínimas para obtener una parafina PWH refinada en especificación (color Saybolt >+30 e Δ de aceite inferior a 0,25) se recogen en la tabla 4.14. En

estas condiciones se consiguen parafinas de calidad similar a las obtenidas por refinado con ácido y tierras, como se observa en la tabla 4.15

Tabla 4.14.- Condiciones de operación mínimas necesarias para obtener en planta piloto parafinas PWH refinadas en especificación.

Alimentación:	PWH	
Catalizador:	N-217 (NiMo)	N-198 (NiW)
Presión, kg/cm ²	80	60
Temperatura, °C	320	310
V. espacial, h ⁻¹	0,5	0,5
Caudal de H ₂ lN/ l parafina	500	500

Tabla 4.15.- Análisis comparativo de parafinas refinadas con H₂SO₄-tierras en laboratorio e hidrogenadas en planta piloto.

Alimentación:	PWH	
Tratamiento	Laboratorio	Planta Piloto
Agente de refinado	SO₄H₂/Tierra	N-198 (NiW)
Índice de refracción	1,437	1,437
Densidad a 70 °C	0,790	0,790
Color Saybolt	>+30	>+30
Estabilidad al U.V. en 30 h (Color Saybolt)	+13	+14
Aceite, % peso	0,27	0,23
Δ % aceite, en peso	0,02	0,08
Punto de fusión, °C	66	64
Carbonizables	Pasa	Pasa
Penetración a 25 °C	13	12
Absortividad, l/g.cm	0,027	0,010
Viscosidad a 210 °F	6,61	6,59
Contenido en S, ppm	5	4

De la discusión de resultados se puede concluir que: la actividad de los metales Ni-W es superior a la correspondiente al Ni-Mo, si bien el contenido total de metales, expresado en tanto por ciento, es ligeramente superior en el primer caso. La actividad de los catalizadores dirigida al craqueo, medida como incremento del contenido en aceite de las parafinas en las mismas condiciones de proceso, es mayor para la serie Ni-Mo que para la serie Ni-W, y está relacionada con la acidez de los catalizadores, que es función a su vez de su contenido en metales. Las condiciones de presión y temperatura requeridas al principio del ciclo por el catalizador Ni-W para

el tratamiento de parafinas PWH a 0,5 h⁻¹ y 500 vol. H₂ /vol de alimentación son de 60 kg/cm² y 310 °C.

4.1.4.- CATALIZADORES DE LA SERIE NI-W.

Los resultados comparativos entre los catalizadores de Ni-Mo y Ni-W han conducido a seleccionar esta última familia por su mayor actividad, (condiciones de trabajo menos severas) y selectividad (menos reacciones de craqueo e isomerización), con menor producción de aceite. Para completar la selección del catalizador se prepararon cuatro nuevos tipos, donde, tomando como base las características del N-198, se introdujeron variaciones que permitieran estudiar el efecto de su contenido en metales, la influencia de la porosidad del soporte, que no había sido estudiada en la familia de Ni-Mo, y el efecto combinado de estas dos variables. Las características de los cuatro catalizadores preparados se recogen en la Tabla 4.16.

Tabla 4.16.- Características comparativas de catalizadores.

Catalizador:	N-220	N-228	N-240	M-7/11
Superficie total, m ² /g	169	100	191	270
Volumen total de poros, cm ³ /g	0,39	0,29	0,84	0,6
Densidad aparente, g/cm ³	0,83	1,1	0,46	0,61
Rotura longitudinal, kg/cm ²	5	7,4	6,5	-
Rotura lateral, kg/cm ²	-	-	-	5,5
Resistencia mecánica, kg/cm ²	4,6	5,4	2,6	3,2
% Níquel	4,52	4,48	4,38	3,35
% Wolframio	12,90	19,20	10,4	22
% NiO	5,86	5,70	5,57	4,26
% WO ₃	16,2	24,20	12,12	27,6
Tamaño, mm	2,5	2,5	3	2
Soporte	Alúmina III		Alúmina V-1.104	Alúmina VI

El estudio de los catalizadores N-220 y N-228 permitirá comparar el efecto de su contenido en metales, mientras que la comparación de los catalizadores N-220 y N-240 permitirá conocer la influencia de la porosidad del soporte. Finalmente, la comparación de los catalizadores N-220 y M-7/11 permitirá conocer el efecto combinado de su contenido en metales y la porosidad del soporte.

4.1.4.1.- Influencia del contenido de metales.

En la realización de este estudio se utilizaron los catalizadores N-220 y N-228, ambos de igual tamaño de partícula (2,5 x 3-5 mm) e impregnados sobre el mismo soporte (alúmina III). En las tablas 4.17 y 4.18 se recogen, respectivamente, los resultados de las experiencias realizadas con los catalizadores N-220 y N-228, en las que se utilizó como alimentación PWH. En la figura 4.20 se representa los resultados de la hidrogenación de la PWH con ambos catalizadores a 100 kg/cm² y 350 °C.

Tabla 4.17.- Experiencias realizadas con el catalizador N-220.

Experiencia. Referencia nº	69-71	74-76	58-63	35-37	49-50	81-82
Condiciones experimentales						
Presión, kg/cm ²	60	100	100	140	100	100
Temperatura, °C	350	313	350	350	350	375
Velocidad espacial, h ⁻¹	0,51	0,53	0,55	0,5	0,95	0,53
Caudal H ₂ , vol/vol	505	476	488	480	482	462
Análisis:						
Color Saybolt, ASTM-D-156	+20	-11	+26	> +30	+18	> +30
Viscosidad a 210 °F, cSt	6,41	6,48	6,46	6,62	6,40	6,40
Penetración a 25 °C, ASTM-D-1321	20	19	20	21	21	23
Contenido de aceite en % en peso ASTM-D-721	0,47	0,38	0,58	0,46	0,50	0,98
Sustancias carbonizables, ASTM-D-612	No pasa	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa	No pasa
Sustancias carbonizables, CFR-LN-6 T Variante B	4-5	1	3-4	1-2	1-2	6-7
S. Carbonizables, CFR LN 67 T. Variante C	0,61	0,10	0,39	0,21	0,24	0,73
Análisis de alimentación. Bidón:	321/73	322/73	321/73	173/74	318/73	322/73
Color, ASTM-D-1500	L 3	L 3	L 3	L 3	L 3	L 3
Viscosidad a 210 °F, cSt	6,47	6,47	6,50	6,70	6,49	6,47
Penetración a 25 °C, ASTM-D-1321	18	19	19	19	20	19
Contenido de aceite en % en peso	0,36	0,40	0,47	0,40	0,46	0,56

Tabla 4.18.- Experiencias realizadas con el catalizador N-228.

Experiencia. Referencia N°	6-8	9-12	13-15	16-17	18-20	22-23
Condiciones experimentales						
Presión, kg/cm ²	200	200	80	60	60	100
Temperatura, °C	301	350	350	351	351	353
Velocidad espacial, h ⁻¹	0,54	0,53	1,1	1,1	0,53	0,53
Caudal H ₂ , vol/vol	500	427	435	923	946	484
Análisis:						
Color Saybolt, ASTM-D-156	+19	> +30	+16	+10	+22	+28
Viscosidad a 210 °F, cSt	6,46	6,68	6,66	6,66	6,60	6,63
Penetración a 25 °C, ASTM-D-1321	22	20	20	20	20	21
Contenido en aceite en % en peso ASTM-D-721	0,35	0,28	0,34	0,49	0,58	1,15
Sustancias carbonizables, ASTM-D-612	Pasa	Pasa	No pasa	No pasa	No pasa	Pasa
Sustancias carbonizables, CFR 67 LN T. Variante B	1	1	4-5	7-8	5-6	3-4
Análisis de alimentación. Bidón:	322/73	170/74	170/74	171/74	171/74	171/74
Color, ASTM-D-1500	L3					
Viscosidad a 210 °F, cSt	6,50			6,70		
Penetración a 25 °C, ASTM-D-1321	19					
Contenido en aceite, en % en peso	0,36					

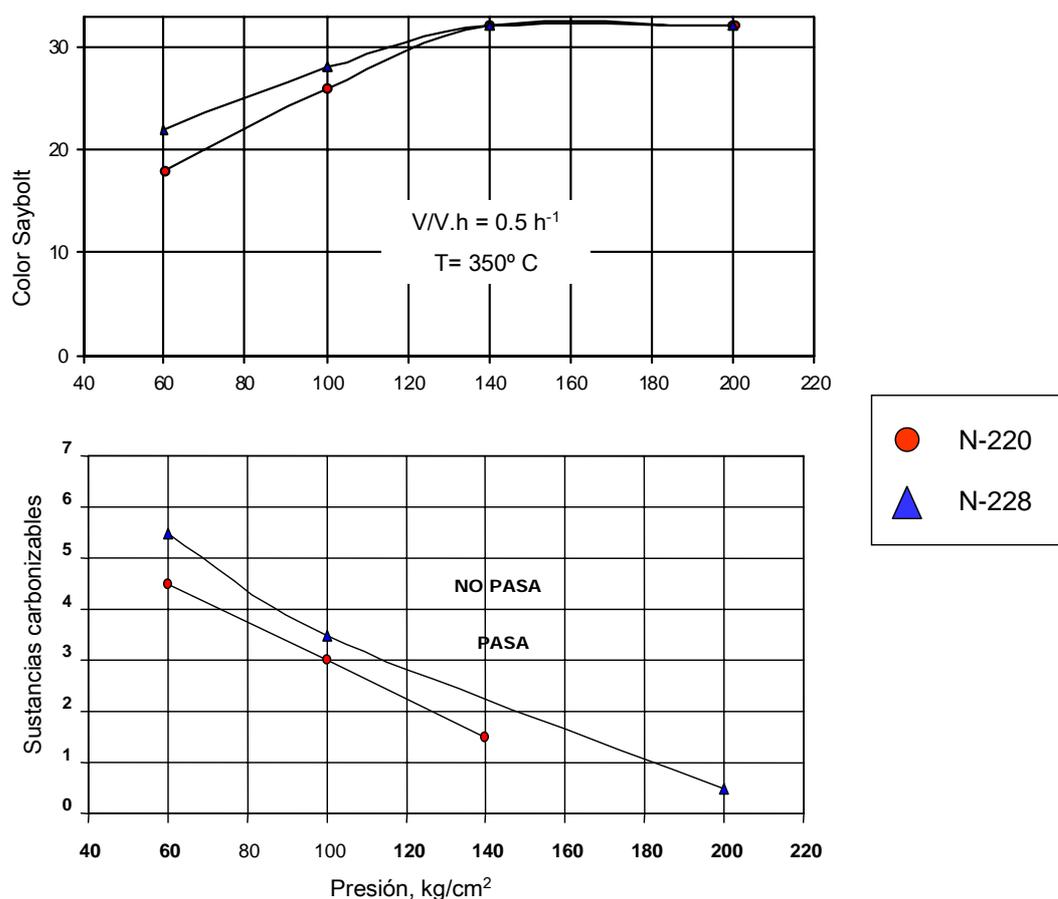


Fig. 4.20.- Comparación entre catalizadores N-220 y N-228.

Del análisis de la figura 4.20 se desprende que el incremento en el contenido de uno de los metales activos del catalizador contribuye a aumentar la actividad catalítica del mismo. En el caso estudiado, el aumento de wolframio de un 12,9 a un 19,2 % se traduce tan sólo en un ligero incremento de la actividad catalítica, que podría estimarse en un 5-10 % superior a la del N-220, aunque estas diferencias son difíciles de cuantificar considerando que el error de la experimentación es, aproximadamente, de un 10 %. Este limitado efecto se debe probablemente a que paralelamente al incremento de metales se produce una notable reducción de la superficie y porosidad del catalizador, lo que perjudica su actividad (**Repsol, 1.975d**). El aumento de actividad del catalizador N-228 en relación con la del N-220 es tan reducido que no justifica la preparación del mismo a escala industrial; la mayor cantidad de wolframio utilizada en su preparación repercute sensiblemente en su precio final. Un aumento del contenido en metales del catalizador tiene que ir acompañado de un incremento de volumen de poros del soporte. De lo contrario, no se podrá apreciar la mejora de su actividad catalítica, lo que compensa parcialmente, su mayor coste.

4.1.4.2.- Influencia de la porosidad del soporte.

Los estudios realizados con objeto de comprobar la influencia del tamaño de partícula del catalizador, contenido y tipo de metales, etc., sobre las condiciones de trabajo precisas para obtener un producto hidrogenado en especificación han permitido seleccionar al N-220 por su mayor actividad. Con este catalizador se ha iniciado un estudio de vida, equivalente a 8.000 horas de trabajo. El nuevo catalizador a estudiar, N-240, tiene el mismo contenido en metales y mayor porosidad que el N-220. En la tabla 4.16 del apartado 4.1.4 se recogen las características de ambos catalizadores.

Las experiencias se han realizado con parafina PWH y las condiciones de trabajo se han variado entre 100-140 kg/cm² de presión total de hidrógeno, 0,5-1 h⁻¹ de velocidad espacial y 300-370 °C de temperatura. En las tablas 4.19 y 4.20 se recogen los datos obtenidos con los catalizadores N-220 y N-240, respectivamente.

Tabla 4.19.- Hidrogenación de parafina PWH con catalizador N-220.

Experiencia	47-48	49-50	58-63	69-71	72-73	74-76	81-82
Condiciones experimentales							
Presión, kg/cm ²	100	100	100	60	100	100	100
Temperatura, °C	352	352	350	350	330	313	375
Velocidad espacial, h ⁻¹	0,77	0,95	0,55	0,51	0,50	0,53	0,53
Caudal H ₂ , vol/vol	499	482	488	505	518	476	462
Análisis:							
Color Saybolt, ASTM-D-156	+22	+18	+26	+20	+9	-11	>+30
Viscosidad a 210 °F, cSt	6,46	6,40	6,46	6,41	6,49	6,48	6,40
Penetración a 25 °C, ASTM-D-1321	20	21	20	20	20	19	23
Contenido de aceite en % en peso ASTM-D-721	0,55	0,50	0,58	0,47	0,43	0,38	0,98
Sustancias carbonizables, ASTM-D-612	Pasa	Pasa	Pasa	No pasa	Pasa	Pasa	No pasa
Sustancias carbonizables CFR-LN-67T. V.B.	1-2	1-2	3-4	4-5	1-2	1	6-7
Sustancias carbonizables CFR-Ln-67 T V.C.	0,20	0,24	0,39	0,61	0,16	0,10	0,73
Análisis de la alimentación*.							
Bidón número	318/73	318/73	321/73	321/73	321/73	322/73	322/73
Color, ASTM-D-1500	L 3	L 3	L 3	L 3	L 3	L 3	L 3
Viscosidad a 210 °F, cSt	6,49	6,49	6,50	6,47	6,48	6,47	6,47
Penetración a 25 °C, ASTM-D-1321	20	20	19	18	19	19	19
Contenido de aceite en % en peso, ASTM-D-721	0,46	0,46	0,47	0,36	0,38	0,40	0,56

*Aunque la alimentación usada procede de distintas partidas de PWH, sus características son bastante homogéneas y representativas de la calidad media de la parafina industrial.

Tabla 4.19.- Hidrogenación de parafina PWH con catalizador N-220 (cont.).

Experiencia	83-85	129-132	135-137	138-140	146-148	183-184	189-190
Condiciones experimentales							
Presión, kg/cm ²	100	140	140	140	140	140	100
Temperatura, °C	378	370	350	352	340	351	350
Velocidad espacial, h ⁻¹	0,78	0,47	0,49	0,70	0,55	0,52	0,53
Caudal H ₂ , vol/vol	397	492	480	450	454	465	444
Análisis:							
Color Saybolt, ASTM-D-156	+29	> +30	> +30	+28	+26	> +30	+27
Viscosidad a 210 °F, cSt	6,63	6,57	6,62	6,64	5,92	5,90	5,88
Penetración a 25 °C, ASTM-D-1321	20	21	21	21	20	16	18
Contenido de aceite en % en peso, ASTM-D-721	0,48	0,46	0,46	0,42	0,72	0,69	1,05
Sustancias carbonizables, ASTM-D-612	No pasa	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa
Sustancias carbonizables (CFR-LN-67T. V.B.)	5-6	3-4	1-2	1-2	1-2	1-2	2-3
Sustancias carbonizables (CFR-LN-67 T. V.C.)	0,72	0,38	0,21	0,23	0,18	0,25	0,31
Análisis de alimentación.							
Bidón número	170/74	173/74	173/74	173/74	281/74	283/74	283/74
Color, ASTM-D-1500	L 3	L 3	L 3	L 3	L 4	L 4	L 4
Viscosidad a 210 °F, cSt	6,66	6,74	6,70	6,70	5,93	5,93	5,91
Penetración a 25 °C, ASTM-D-1321	18	20	19	20	20	14	17
Contenido de aceite en % en peso, ASTM-D-721	0,39	0,36	0,40	0,38	0,80	0,64	0,89

Como ya es conocido, en el hidrorrefino de parafinas no se modifican sus características físicas iniciales como viscosidad, densidad, punto de fusión, etc., ya que las transformaciones producidas en este proceso afectan solamente a los compuestos aromáticos y polares, presentes en cantidades muy pequeñas en la alimentación. Por el contrario, su influencia sobre las características químicas (FDA, absortividad, color, etc.) sí es considerable. Esto constituye un serio obstáculo al tratar de obtener correlaciones entre las características del producto hidrogenado y las variables de operación. En este estudio se ha considerado oportuno correlacionar el color, el contenido de aceite y el ensayo de sustancias carbonizables con las variables de proceso.

Tabla 4.20.-Hidrogenación de parafina PWH con catalizador N-240.

Experiencia	7-9	12-13	14-15	16-18	19-21
Condiciones experimentales					
Presión, kg/cm ²	140	140	100	100	100
Temperatura, °C	350	346	347	327	302
Velocidad espacial, h ⁻¹	0,50	0,49	0,57	0,48	0,52
Caudal H ₂ , vol/vol	450	491	444	552	467
Análisis:					
Color Saybolt, ASTM-D-156	> +30	> +30	> +30	> +30	+4
Viscosidad a 210 °F, cSt	5,91	5,91	5,90	5,92	5,91
Penetración a 25 °C, ASTM-D-1321	17	18	18	17	15
Contenido de aceite en % en peso, ASTM-D-721,	0,70	0,76	0,76	0,59	0,50
Sustancias carbonizables, ASTM-D-612	Pasa	Pasa	No pasa	Pasa	Pasa
Sustancias carbonizables CFR-LN-67 T. V.B.	3-4	2-3	4-5	2	1-2
Sustancias carbonizables CFR-LN- 67 T. V.C.	0,42	0,34	0,68	0,29	0,20
Análisis de alimentación. Bidón número	281/74	281/74	282/74	282/74	282/74
Color, ASTM-D-1500	L 4	L 4	L 4	L 4	L 4
Viscosidad a 210 °F, cSt	5,97	5,95	5,96	5,96	5,98
Penetración a 25 °C, ASTM-D-1321	17	17	17	16	15
Contenido de aceite en % en peso, ASTM-D-721	0,65	0,73	0,67	0,63	0,49

Tabla 4.20.- Hidrogenación de parafina PWH con catalizador N-240 (Cont.).

Experiencia	5-6	7-8	9-10	11-13	14-15	16-17	18-19
Condiciones experimentales							
Presión, kg/cm ²	140	140	100	100	100	40	40
Temperatura, °C	350	350	326	312	353	352	331
Velocidad espacial, h ⁻¹	0,57	1,09	0,54	0,61	1,09	0,59	0,57
Caudal H ₂ , vol/vol	452	470	452	397	467	458	444
Análisis:							
Color Saybolt, ASTM-D-156	> +30	> +30	+30	+20	+27	+27	+21
Viscosidad a 210 °F, cSt	6,35	6,31	6,24	6,40	6,36	6,38	6,37
Penetración a 25 °C, ASTM-D-1321	20	22	20	21	21	19	19
Contenido de aceite, en % en peso, ASTM-D-721	1,09	1,10	0,97	0,86	0,92	0,98	0,90
Sustancias carbonizables, ASTM-D-612	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa	No pasa	Pasa
Sustancias carbonizables CFR-LN-67T. V.B.	2-3	1-2	1-2	1	1-2	5-6	3-4
Sustancias carbonizables CFR-LN-67 T. V.C.	0,29	0,23	0,19	0,11	0,21	0,70	0,37
Análisis de alimentación.							
Bidón número	10/75	10/75	12/75	12/75	12/75	13/75	13/75
Color, ASTM-D-1500	L 3	L 3	L 3,5	L 4	L 3,5	L 4,5	L 4,5
Viscosidad a 210 °F, cSt	6,45	6,45	6,39	6,47	6,49	6,49	6,44
Penetración a 25 °C, ASTM-D-1321	20	21	20	20	20	18	18
Contenido de aceite en % en peso, ASTM-D-721	1,01	1,12	0,93	0,84	0,90	0,82	0,84

En las figuras 4.21, 4.22 y 4.23 se comparan los dos catalizadores estudiados. La comparación entre ambos catalizadores se ha hecho atendiendo a las diferencias obtenidas en el color del producto hidrogenado, ya que las restantes características son prácticamente idénticas, como puede verse en las figuras mencionadas.

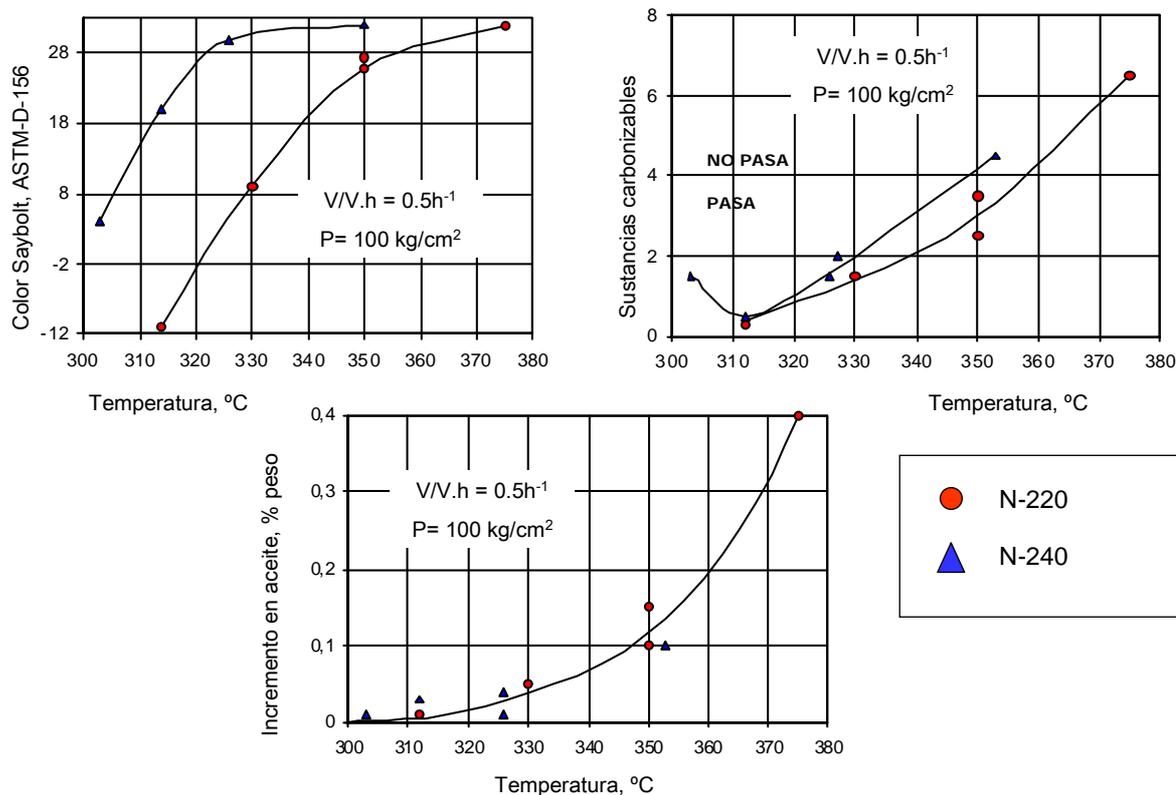


Fig. 4.21.- Comparación entre los catalizadores N-220 y N-240. Influencia de la temperatura.

Como puede apreciarse, el catalizador N-240 se comporta mejor que el N-220 en cuanto al color; permite trabajar, para un mismo grado de color, a 20-30 °C menos de temperatura. El incremento de la temperatura, para una misma presión de trabajo, se traduce en un peor comportamiento del producto hidrogenado en el ensayo de sustancias carbonizables, superándose el número 4 de la escala CFR, equivalente al “no pasa” del ensayo ASTM, cuando se opera por encima de 350 °C y 100 kg/cm² y vvh de 0,5 h⁻¹. Las diferencias en cuanto al incremento en el contenido de aceite son muy reducidas, al igual que en el ensayo de carbonizables, dada la estrecha relación existente entre estos dos parámetros.

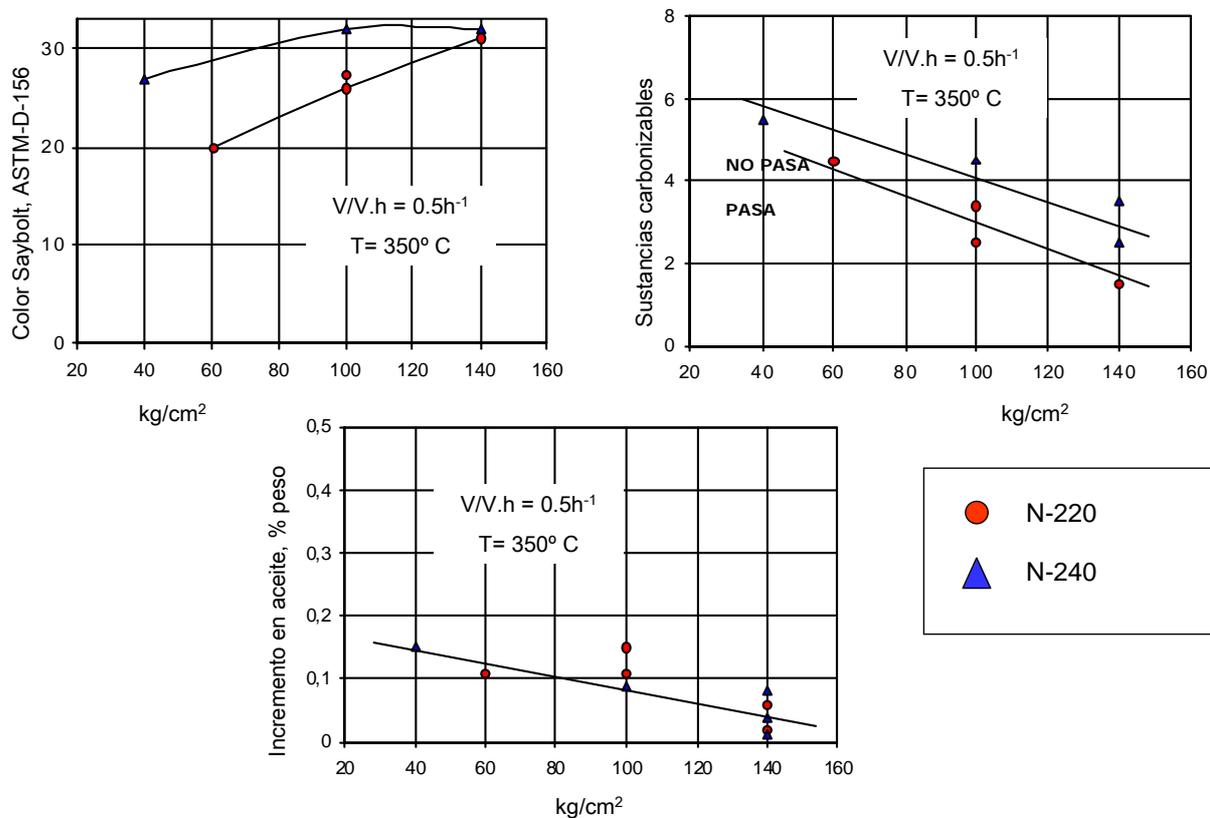


Figura 4.22.- Comparación entre los catalizadores N-220 y N-240. Influencia de la presión.

En la figura 4.22 puede observarse el efecto beneficioso de la presión sobre el color y sobre el contenido de aceite y, en consecuencia, sobre el resultado del ensayo de sustancias carbonizables. Las diferencias de comportamiento entre ambos catalizadores no son muy acusadas.

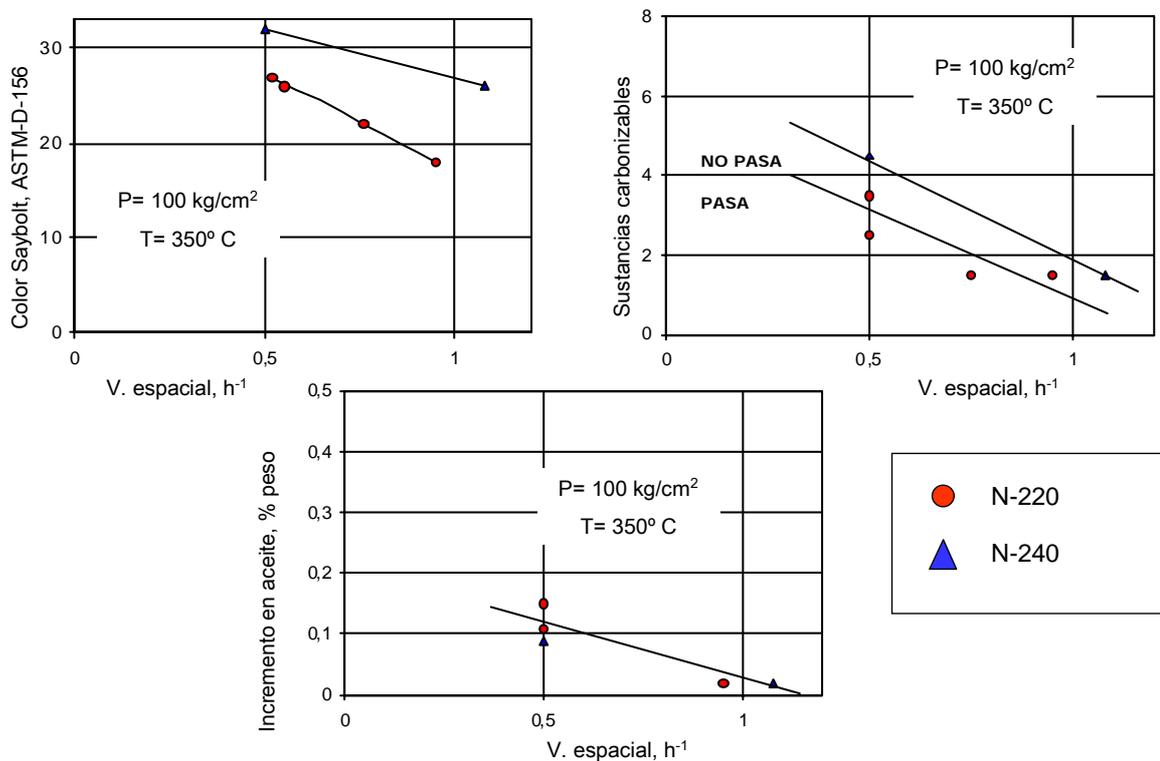


Figura 4.23.- Comparación entre los catalizadores N-220 y N-240. Influencia de la velocidad espacial.

Como puede apreciarse en la figura 4.23, el incremento de la velocidad espacial equivale a una disminución de la severidad de la hidrogenación, lo que se traduce en un menor color y, paralelamente, en una reducción del incremento en el contenido de aceite, mejorándose el resultado del ensayo de sustancias carbonizables. En suma, para obtener, a partir de PWH, una parafina hidrogenada en especificación (color Saybolt del orden de +30, y en cualquier caso superior a +27, ensayo de carbonizables satisfactorio, bajo contenido de aceite, etc.) es necesario trabajar con cada uno de los catalizadores estudiados en las siguientes condiciones (tabla 4.21):

Tabla 4.21.- Condiciones óptimas de operación de los catalizadores N-220 y N-240.

Presión, kg/cm ²	Velocidad espacial, h ⁻¹		Temperatura, °C	
	N-220	N-240	N-220	N-240
100	0,5		350	330-350
140	0,5		340-360	320-360
100	0,5	1,0	350	
140	0,7	1,0	350-360	

Para la obtención del mismo color en el producto hidrogenado, el catalizador más poroso (N-240) posee una mayor capacidad de hidrogenación y permite trabajar, para presiones de 100-140 kg/cm² y velocidad espacial 0,5 h⁻¹, a temperaturas inferiores en unos 20 °C al catalizador N-220. Para una temperatura de 350 °C y una presión de 100 kg/cm² el catalizador N-240 puede operar a una velocidad espacial aproximadamente doble de la del N-220. Esta diferencia, referida al color de la parafina hidrogenada, se hace menor cuando, operando a 350 °C, se eleva la presión a 140 kg/cm², siendo entonces la velocidad espacial para el N-240 solamente un 20-30 % superior a la del N-220.

La intensidad del craqueo producido por ambos catalizadores es similar: el incremento en el contenido de aceite, penetración, resultado del ensayo de carbonizables y otras propiedades físicas son análogos cuando se opera en las mismas condiciones de trabajo. La mayor porosidad del catalizador N-240 reduce parcialmente su consistencia (resistencia mecánica 40 % inferior al N-220). No obstante, su resistencia mecánica se considera suficiente para justificar un posible cambio en la unidad industrial si se decidiese trabajar con caudales más altos.

4.1.4.3.- Efecto combinado del contenido de metales y porosidad del soporte.

Los resultados anteriores ponen de manifiesto que el incremento de la porosidad y del contenido de metales de los catalizadores utilizados en el hidrorrefino de parafinas influye favorablemente sobre su actividad catalítica. Por ello, se ha preparado un nuevo catalizador, denominado M-7/11, que presenta, con relación al de referencia (N-220), una mayor porosidad y un contenido superior de metales activos.

La experimentación se ha realizado con parafina PWH, que es la alimentación utilizada en todos los estudios comparativos de catalizadores. Las condiciones de trabajo se han variado entre 100-140 kg/cm² de presión total de hidrógeno, 0,5-1,5 h⁻¹ de velocidad espacial y 290-350 °C de temperatura, manteniéndose en todos los casos un caudal de hidrógeno constante e igual a 500 IN/l de alimentación. Los datos relativos al catalizador N-220 ya se han recogido en la tabla 4.19 (epígrafe 4.1.4.2). Las características de este nuevo catalizador y las del N-220 figuran en la tabla 4.16 del epígrafe 4.1.4; en la figura 4.27 se muestran las distribuciones de poros de ambos catalizadores

Con el catalizador M-7/11 se han realizado las 24 experiencias que se recogen en la tabla 4.22. En esta tabla se muestran algunas características analíticas de la alimentación utilizada en cada experiencia, así como los niveles de operación empleados. La experimentación con el catalizador M-7/11 se orientó de tal forma que se pudiera establecer la mínima temperatura, que para igual presión y velocidad espacial que las empleadas con el N-220, produjera un producto en especificación. En una segunda fase se buscó la máxima velocidad espacial posible para alcanzar el producto en especificación, manteniéndose las restantes variables en las condiciones límites de diseño de una futura unidad industrial. Finalmente, se estudió la combinación óptima de presión-temperatura para la obtención de una parafina de calidad adecuada operando con una velocidad espacial dada: 0,5 h⁻¹

Tabla 4.22 a.- Experimentación realizada con el catalizador M-7/11.

Experiencia	5-9	10-11	15-17	18-20	21-23	24-26
Condiciones experimentales						
Presión, kg/cm ²	140	140	100	100	100	100
Temperatura, °C	348	348	350	330	310	290
Velocidad espacial h ⁻¹	0,57	1,1	0,51	0,50	0,50	0,52
Caudal H ₂ , vol/vol	409	426	506	506	488	485
Análisis:						
Color Saybolt, ASTM-D-156	> +30	> +30	> +30	> +30	> +30	+28
Viscosidad a 210 °F, cSt	6,04	5,95	6,22	6,28	6,39	6,37
Penetración a 25 °C, ASTM-D-1321	18	15	24	20	21	20
Contenido de aceite en % en peso, ASTM-D-721	0,76	0,89	0,88	0,89	0,82	0,83
Sustancias carbonizables, ASTM-D-612	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa
Sustancias carbonizables, CFR-LN-67T, V.B.)	1-2	1-2	3-4	1-2	< 1	< 1
Análisis de alimentación. Bidón número	284/74	284/74	10/75	10/75	10/75	10/75
Color, ASTM-D-1500	L 4	L 5,5	L 3	L 3,5	L 3,5	-
Viscosidad a 210 °F, cSt	6,06	5,99	6,39	6,39	6,42	6,43
Penetración a 25 °C, ASTM-D-1321	15	15	19	19	19	19
Contenido de aceite en % en peso, ASTM-D-721	0,71	0,82	0,79	0,84	0,85	0,81

En la tabla 4.22 puede observarse cómo, aunque el contenido en aceite de la parafina hidrogenada es muy elevado, el producto satisface el ensayo de carbonizables, incluso con excelentes resultados en la variante CFR, pues la carga poseía ya un valor alto y su incremento debido al craqueo ha sido reducido (del orden del 0,1-0,2 % en todos los casos). Conviene señalar el efecto ya comentado de la influencia favorable de la presión sobre el craqueo. En este caso, al bajar la presión a 40 kg/cm² (exp. 58-60) se observa un fuerte incremento en el contenido de aceite y un mal resultado en el ensayo de carbonizables.

Tabla 4.22 b.- Experimentación realizada con el catalizador M-7/11 (Cont.).

Experiencia	27-29	30-32	33-35	36-38	39-41	42-44
Condiciones experimentales						
Presión, kg/cm ²	100	100	100	140	140	140
Temperatura, °C	350	350	310	310	310	330
Velocidad espacial, h ⁻¹	1,1	0,76	0,51	0,79	0,95	0,97
Caudal H ₂ , vol/vol	500	489	455	460	528	468
Análisis:						
Color Saybolt, ASTM-D-156	> +30	> +30	> +30	> +30	+20	> +30
Viscosidad a 210 °F, cSt	6,26	6,24	6,38	6,35	6,33	6,32
Penetración a 25 °C, ASTM-D-1321	23	23	20	21	19	
Contenido de aceite en % en peso, ASTM-D-721,	1,11	1,04	1,23	1,01	1,09	0,71
Sustancias carbonizables, ASTM-D-612	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa
Sustancias carbonizables, CFR-LN-67T, V.B.)	2-3	3-4	< 1	< 1	< 1	1-2
Análisis de alimentación. Bidón número	11/75	11/75	11/75	12/75	12/75	12/75
Color, ASTM-D-1500	L 3	L 3	L 3	L 2,5	L 3	L 3
Viscosidad a 210 °F, cSt	6,49	6,42	6,48	6,45	6,41	6,43
Penetración a 25 °C, ASTM-D-1321	19	20	18	21	19	21
Contenido de aceite en % en peso, ASTM-D-721	1,01	0,89	1,18	0,93	1,05	0,70

Tabla 4.22 c.- Experimentación realizada con el catalizador M-7/11.(Cont.).

Experiencia	45-48	49-50	51-52	53-54	55-57	58-60
Condiciones experimentales						
Presión, kg/cm ²	140	140	140	140	100	40
Temperatura, °C	330	350	290	320	348	350
Velocidad espacial, h ⁻¹	1,6	1,55	0,53	1,0	1,0	0,53
Caudal H ₂ , vol/vol	455	467	466	503	499	474
Análisis:						
Color Saybolt, ASTM-D-156	+18	+30	+30	+30	> +30	> +30
Viscosidad a 210 °F, cSt	6,34	6,28	6,40	6,36	5,79	5,68
Penetración a 25 °C, ASTM-D-1321	20	19	20	20	20	32
Contenido de aceite en % en peso, ASTM-D-721	1,01	0,87	0,83	0,85	0,80	1,55
Sustancias carbonizables, ASTM-D-612	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa	No pasa
Sustancias carbonizables, CFR-LN-67T, V.B.)	1-2	2-3	< 1	1	3-4	< 8
Análisis de alimentación. Bidón número						
	13/75	14/75	14/75	14/75	80/75	80/75
Color, ASTM-D-1500	L 2,5					
Viscosidad a 210 °F, cSt	6,45	6,50	6,50	6,45	5,87	5,86
Penetración a 25 °C, ASTM-D-1321	18	16	20	20	18	20
Contenido de aceite en % en peso, ASTM-D-721	1,00	0,84	0,89	0,90	0,66	0,95

Tabla 4.22 d.- Experimentación realizada con el catalizador M-7/11(Cont.).

Experiencia	60-61	62-63	64-66	67-68	72-73	74-75
Condiciones experimentales						
Presión, kg/cm ²	80	60	40	40	40	40
Temperatura, °C	310	310	310	291	330	340
Velocidad espacial, h ⁻¹	0,49	0,52	0,51	0,54	1,0	1,0
Caudal H ₂ , vol/vol	501	487	500	465	460	480
Análisis:						
Color Saybolt, ASTM-D-156	> +30	> +30	> +30	+24	+20	+26
Viscosidad a 210 °F, cSt	5,80	5,82	5,73	5,86	5,83	5,86
Penetración a 25 °C, ASTM-D-1321	17	17	18	16	18	18
Contenido de aceite en % en peso, ASTM-D-721	0,85	0,39	0,71	0,63	0,69	0,68
Sustancias carbonizables, ASTM-D-612	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa	No pasa
Sustancias carbonizables, CFR-LN-67T, V.B.)	1-2	1-2	2-3	1-2	2-3	4-5
Análisis de alimentación. Bidón número	80/75	81/75	81/75	81/75	81/75	82/75
Color, ASTM-D-1500	< 2,5					
Viscosidad a 210 °F, cSt	5,85	6,00	5,84	5,93	5,89	5,90
Penetración a 25 °C, ASTM-D-1321	16	17	18	16	18	17
Contenido en aceite en % en peso, ASTM-D-721	0,81	0,35	0,62	0,61	0,60	0,66

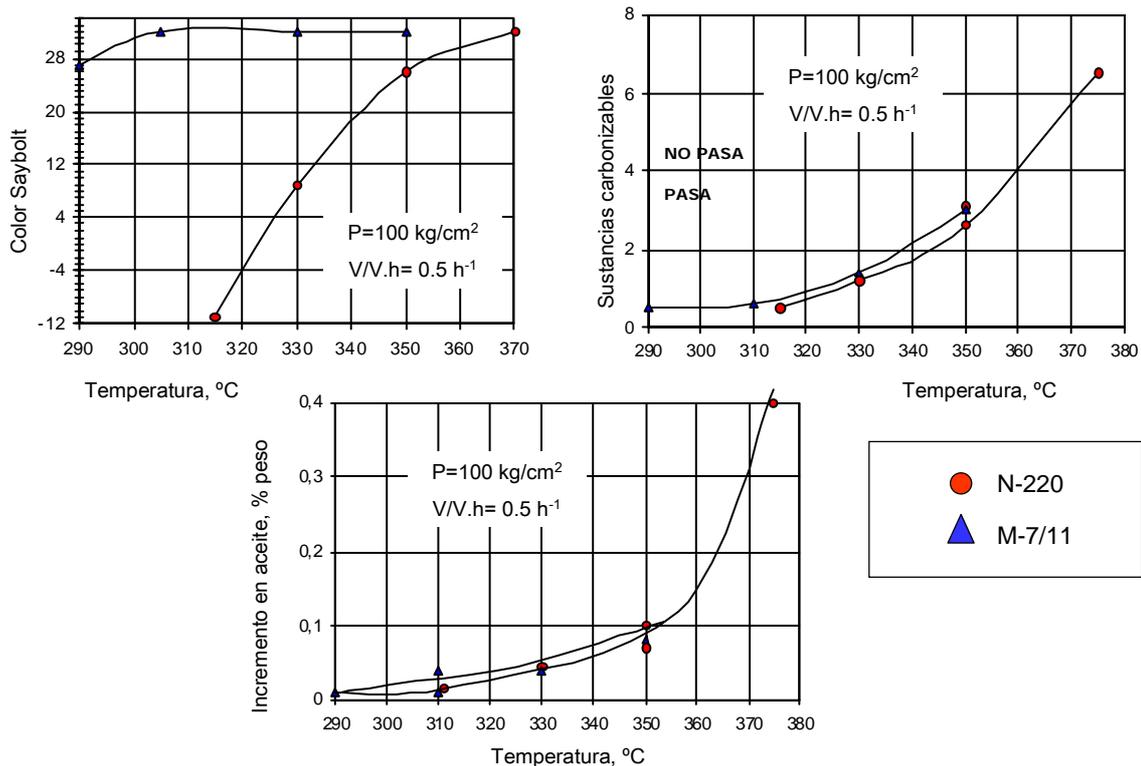


Figura 4.24.- Comparación entre los catalizadores M-7/11 y N-220. Efecto de la temperatura.

Con los datos obtenidos con los catalizadores N-220 (epígrafe 4.1.4.2) y M-7/11 se han representado las figuras 4.24, 4.25 y 4.26. Como puede observarse en la figura 4.24, el incremento simultáneo de su contenido en metales y del volumen de poros mejora apreciablemente la actividad del catalizador, lo que se traduce en que para obtener el mismo grado de hidrogenación, medido por la mejora del color en el producto hidrogenado, se pueda trabajar a temperaturas sensiblemente inferiores. Esta ventaja es prácticamente inapreciable desde el punto de vista de la selectividad del proceso, ya que los incrementos en aceite, para las mismas condiciones de operación, son similares en ambos casos.

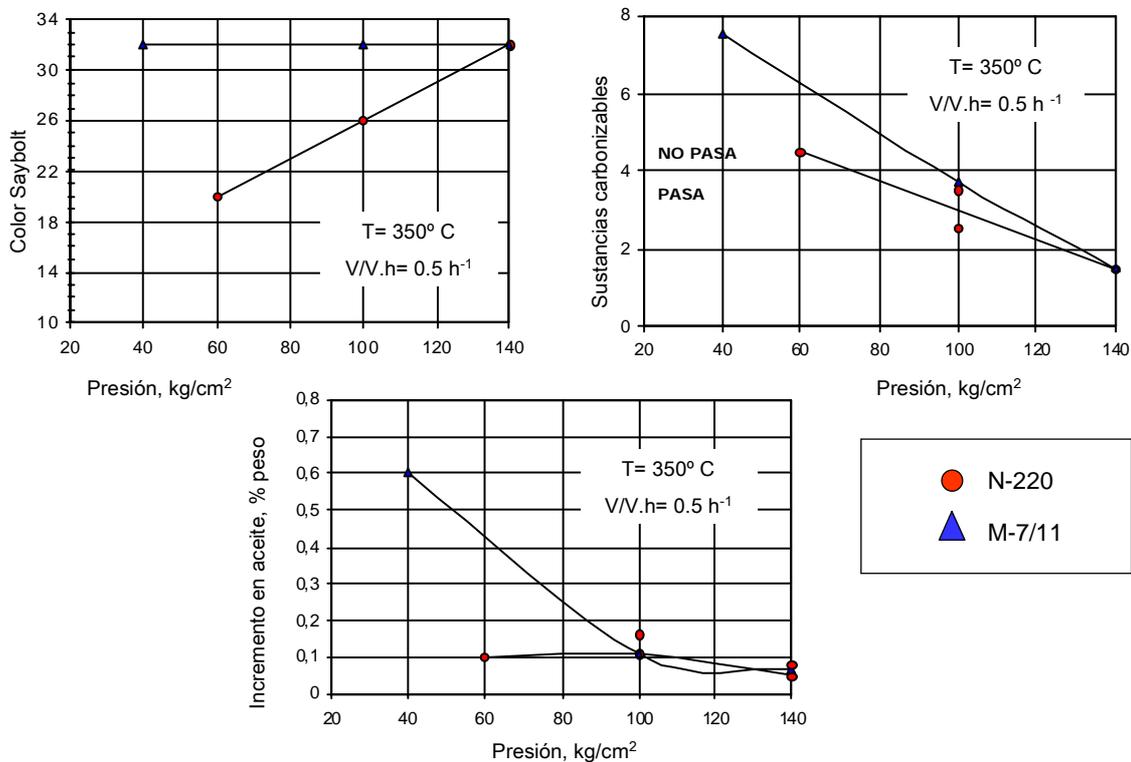


Figura 4.25.- Comparación entre los catalizadores M-7/11 y N-220. Efecto de la presión.

A tenor de los resultados que se muestran en la figura 4.25, se puede afirmar que nuevamente el efecto de la presión sobre la hidrogenación, medida como mejora del color, es muy superior con el catalizador M-7/11, siendo como en el caso de la temperatura, menos acusado su efecto sobre la selectividad, medida como incremento en el contenido de aceite.

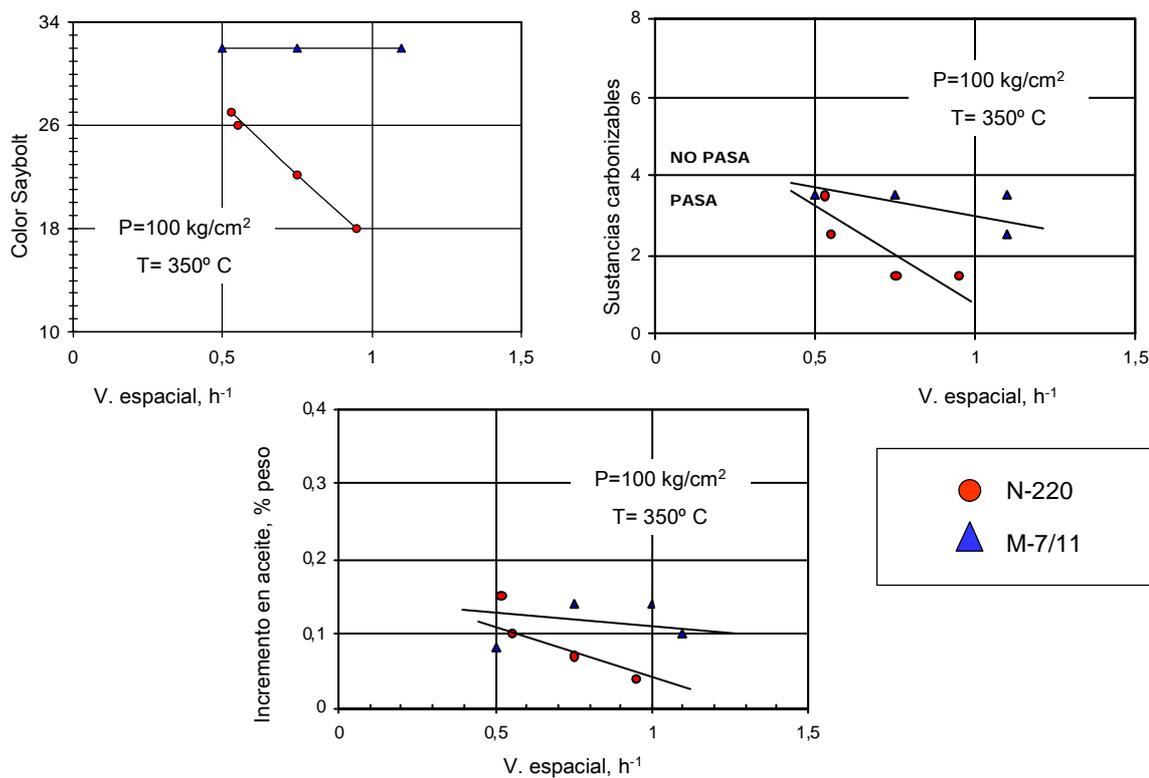


Figura 4.26.- Comparación entre los catalizadores M-7/11 y N-220. Efecto de la velocidad espacial.

En la figura 4.26 puede observarse cómo a bajas velocidades espaciales el comportamiento de ambos catalizadores es muy similar, pero al aumentar el nivel de operación de esta variable, el catalizador M-7/11 continua dando lugar a una parafina con color superior a +30, mientras que el color obtenido con el N-220 experimenta un acusado descenso, demostrándose nuevamente la mayor actividad del M-7/11.

De las tablas 4.19 y 4.22 y de las figuras 4.24 a 4.26 se deduce que el catalizador M-7/11 posee una actividad muy superior a la del N-220. Para tratar de conocer la razón de tal diferencia se analizó la distribución estadística de poros, representada en la figura 4.27. Desde el punto de vista textural, se aprecia que el catalizador M-7/11 tiene más volumen total de poros y mayor superficie específica que el catalizador N-220, lo que explica su mayor actividad.

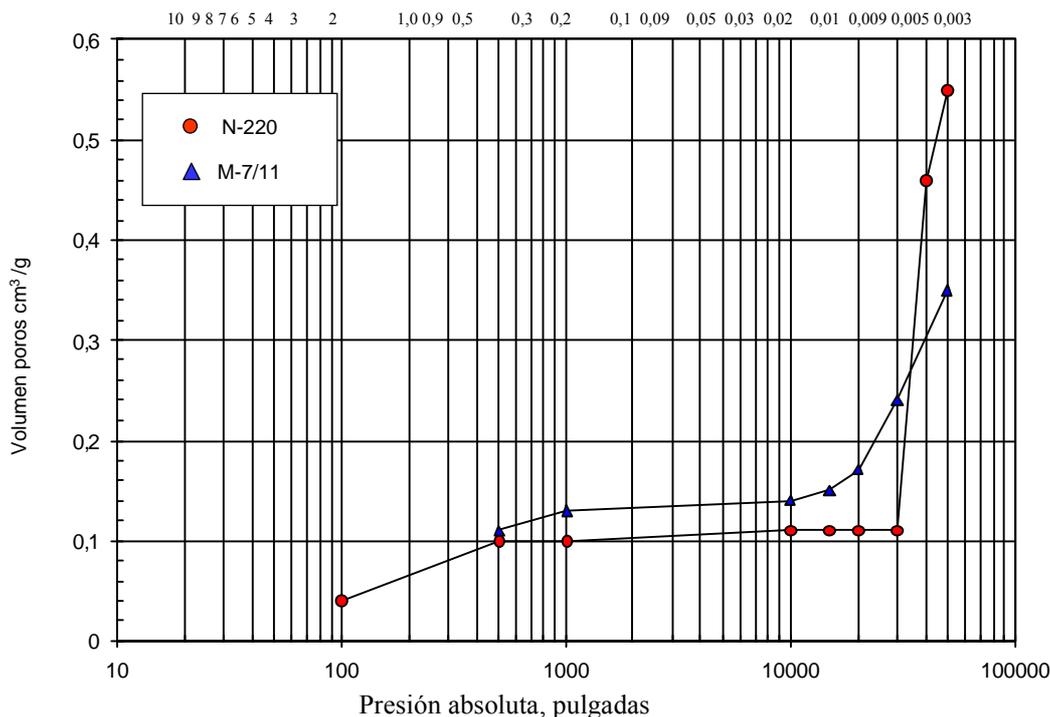


Figura 4.27.- Distribución estadística de poros de los catalizadores M-7/11 y N-220.

El catalizador M-7/11 tiene, además, los poros mejor distribuidos. En la figura 4.27 se observa que la mayor parte de los poros del catalizador M-7/11 está centrada en un intervalo de diámetros bien definido y muy selectivo, como sucede en los tamices moleculares, cuya gran actividad catalítica es conocida. Concretamente un 85 % de los poros del catalizador M-7/11 está comprendido entre 0,003 y 0,006 μm de diámetro, mientras que el catalizador N-220 solamente tiene un 35 % en ese mismo intervalo. Por último, tanto el contenido total de metales (M-7/11: 25 %, N-220: 17 %) como la relación W/Ni (M-7/11: 6,5, N-220 2,9) son superiores en el catalizador M-7/11, lo que constituye una razón más para justificar su mayor actividad.

En síntesis, para obtener a partir de PWH una parafina en especificación (color Saybolt del orden de +30, y en cualquier caso superior a +27, ensayo de carbonizables satisfactorio, bajo contenido de aceite, etc.) es necesario trabajar con cada uno de los catalizadores estudiados en las siguientes condiciones (tabla 4.23):

Tabla 4.23.- Condiciones óptimas de operación de los catalizadores N-220 y M-7/11.

Presión, kg/cm ²		Velocidad espacial, h ⁻¹		Temperatura, °C	
N-220	M-7/11	N-220	M-7/11	N-220	M-7/11
100		0,5		350	300-360
140		0,5		340-360	290-360
140		0,5-0,7	1,5-1,7	350-360	
>140	40	0,5		310-330	

Supuesto que se pretende una parafina con el mismo color, el catalizador de mayor contenido en Wolframio y superior porosidad, el M-7/11, posee una mayor capacidad de hidrogenación y permite trabajar, para presiones de 100-140 kg/cm² y velocidad espacial de 0,5 h⁻¹, a temperaturas inferiores en unos 50 °C a la del catalizador N-220. Para una temperatura de 350 °C y una presión de 140 kg/cm², el catalizador M-7/11 puede operar con una velocidad espacial unas tres veces superior a la del N-220.

La diferente actividad catalítica de ambos catalizadores está referida al color del producto hidrogenado, puesto que la intensidad de craqueo y la extensión con que se producen las reacciones de isomerización son muy similares en ambos casos, dando lugar a que el incremento del contenido de aceite, penetración, resultado del ensayo de carbonizables sean análogos cuando se opera en las mismas condiciones de trabajo.

Las propiedades mecánicas del catalizador M-7/11 son inferiores en un 30 % a las del N-220, pero suficientes para su utilización industrial. El precio del catalizador M-7/11 es el doble que el del catalizador N-220, pero teniendo en cuenta que su actividad es tres veces superior, la relación actividad/precio es, en el M-7/11, un 50 % mejor que la del N-220.

4.2.- ESTUDIO DE LAS VARIABLES DE OPERACIÓN.

4.2.1.- INFLUENCIA DE LA NATURALEZA DE LA CARGA SOBRE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN.

Durante el desarrollo de este estudio se han tratado cinco tipos diferentes de cargas, que abarcan desde parafinas típicamente macrocristalinas (PWS, PWL y PWM) hasta parafinas claramente microcristalinas, como la PWB, pasando por la semimicrocristalina de Heavy Neutral o PWH. Estos tipos de cargas poseen puntos de fusión comprendidos entre 50 y 80 °C. El contenido de aceite en la carga ha oscilado desde menos del 0,5 % en las parafinas macrocristalinas hasta valores de 1-1,5 % para las parafinas microcristalinas. El azufre de la carga ha variado entre las 25 y las 3.900 ppm. En cada caso se ha estudiado la influencia de la presión, temperatura y velocidad espacial sobre la calidad de las parafinas refinadas en términos de color, carbonizables y contenido de aceite. Todas las experiencias han sido realizadas durante el estudio de vida llevado a cabo con el catalizador N-220.

4.2.1.1.- Parafina de “Spindel” (PWS).

Los resultados obtenidos con esta parafina se exponen en la tablas 4.24 y 4.25 y en las figuras 4.28 y 4.29.

Tabla 4.24.- Análisis de las parafinas PWS sin refinar.

Alimentación, Bidón nº	171/73	179/73
Color, ASTM-D-1500	L 0,5	L 0,5
Densidad, 70/4	0,769	0,768
Viscosidad a 210 °F, cSt	3,05	3,06
Punto de fusión en °C ASTM-D-938	51	50
Penetración a 25 °C, ASTM-D-1321, 1/10 mm	20	20
Contenido de aceite en % en peso, ASTM-D-721	0,37	0,90
Índice de refracción a 80 °C	1,427	1,427
Índice de acidez, mg KOH/g	0	0
Absortividad UV a 290 nm, l/g.cm ASTM-D-2008	0,019	0,023

Tabla 4.25.- Hidrogenación de parafina PWS con el catalizador N-220.

Experiencia	86-87	88-89	90-91	92-93	94-95	96-97	98-99	100-101
Condiciones experimentales								
Presión, kg/cm ²	100	100	100	100	100	100	100	100
Temperatura, °C	273	250	250	352	303	300	276	278
Velocidad espacial, h ⁻¹	0,96	0,49	0,78	0,51	0,52	0,93	0,54	0,83
Caudal H ₂ , vol./vol.	458	442	459	491	495	412	490	465
Edad catalizador, kg parafina/kg cat.	1.328	1.372	1.422	1.453	1.465	1.474	1.515	1.568
Edad catalizador, h	2.661	2.685	2.757	2.805	2.832	2.854	2.924	2.996
Análisis:								
Color Saybolt, ASTM-D-156	+28	> +30	+28	> +30	> +30	> +30	> +30	> +30
Viscosidad a 210 °F, cSt	3,03	3,01	3,02	3,03	3,02	3,05	3,03	3,02
Penetración a 25 °C, ASTM-D-1321	20	20	20	20	20	20	20	20
Contenido de aceite en % en peso, ASTM-D-721	0,38	0,37	0,36	0,58	0,96	0,90	0,90	0,89
Sustancias carbonizables, ASTM-D-612	Pasa	Pasa	No pasa	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa
Sustancias carbonizables, CFR-LN-67T, V.B.)	3-4	3-4	6	3-4	1-2	2-3	1-2	3
Sustancias carbonizables, CFR-LN-67T, V.C.)	0,33	0,31	0,57	0,35	0,19	0,26	0,20	0,29
Análisis de alimentación.	171/73				179/73			
Bidón número								
Color, ASTM-D-1500	0,5				0,5			
Contenido de aceite en % en peso, ASTM-D-721	0,37				0,90			

Se aprecia, dentro de los márgenes estudiados, que el color mejora al aumentar la temperatura o disminuir la velocidad espacial, como es habitual en los procesos de hidrogenación. También se observa un ligero aumento del craqueo, reflejado en el incremento del contenido de aceite, con la temperatura o al disminuir la velocidad espacial. De todas formas, el incremento de aceite observado es de 0,25 % como máximo. Destaca asimismo el hecho de que a 250 y 275 °C el craqueo es nulo.

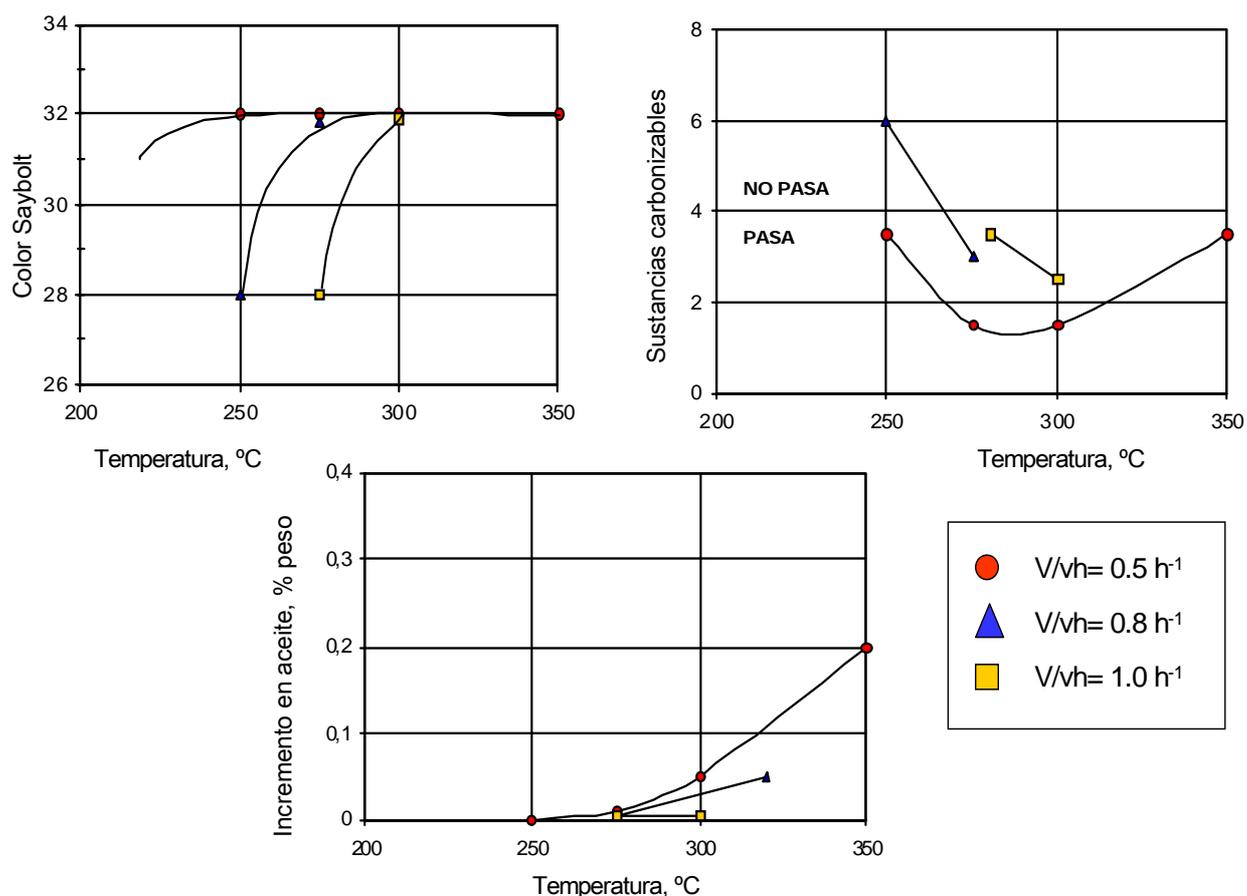


Fig. 4.28.- Hidrogenación de parafinas PWS con catalizador N-220. Efecto de la temperatura (Presión 100 kg/cm²).

Las correlaciones del ensayo de materias carbonizables ponen de manifiesto un doble efecto: favorable al aumentar la temperatura de 250 a 300 °C y desfavorable al crecer la velocidad espacial, como corresponde a la hidrogenación de enlaces aromáticos y compuestos de azufre. Al sobrepasar la temperatura de 300 °C, además de la hidrogenación, se produce un craqueo significativo, ya que los productos del mismo reaccionan con el ácido que se emplea en el ensayo de materias carbonizables. Es previsible, por otra parte, que al operar a mayor presión se favorezca aún más la hidrogenación y se reduzcan considerablemente los productos de craqueo.

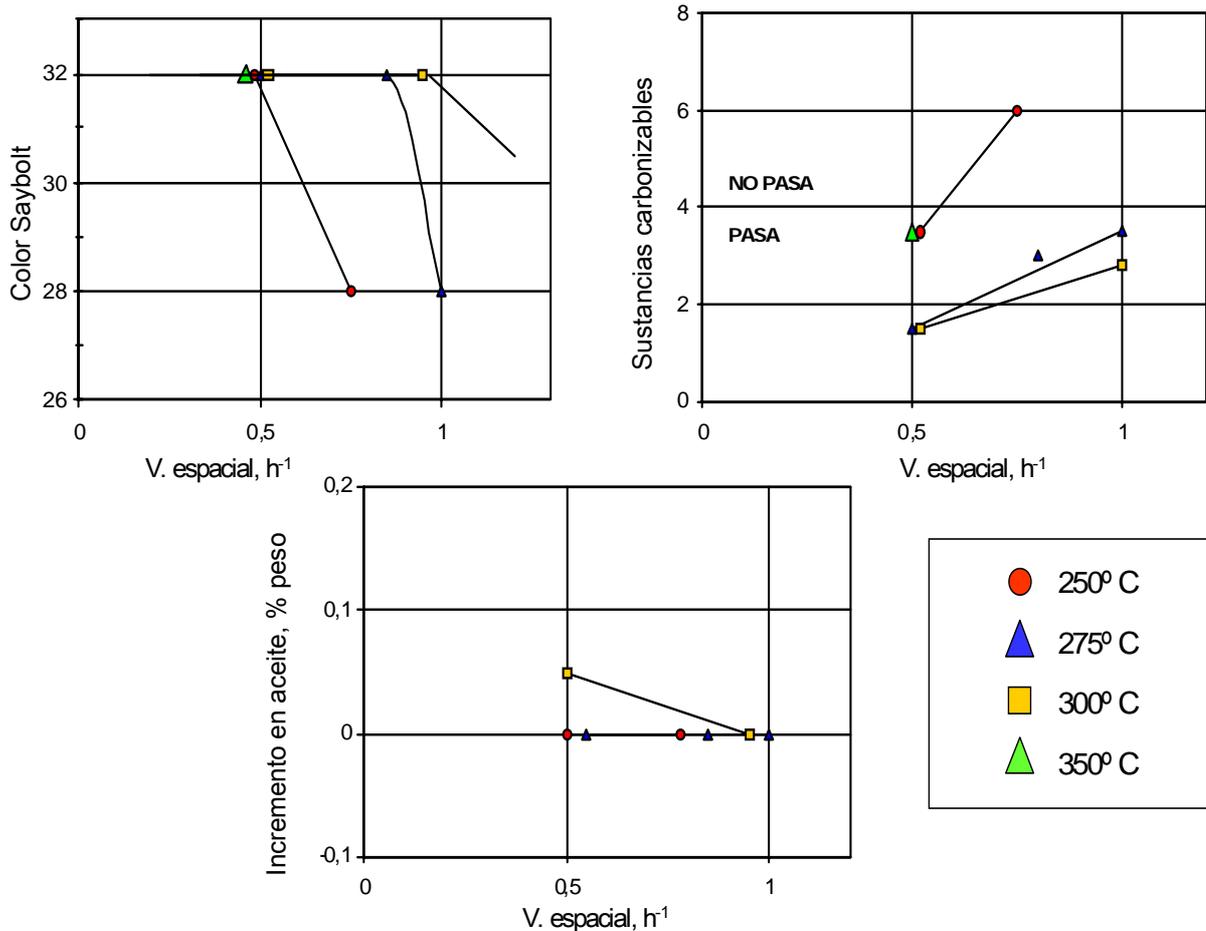


Fig. 4.29.- Hidrogenación de parafinas PWS con catalizador N-220. Efecto de la velocidad espacial (Presión 100 kg/cm²).

4.2.1.2.- Parafina de “Light Neutral” (PWL).

Los datos correspondientes a esta parafina se reflejan en las tablas 4.26 y 4.27 y en las figuras 4.30 y 4.31.

Tabla 4.26.- Análisis de la parafina PWL sin refinar.

Alimentación, Bidón nº	114/73
Color, ASTM-D-1500	L 0,5
Densidad, 80/4	0,7773
Viscosidad a 210 °F, cSt	3,78
Punto de fusión en °C, ASTM-D-938	58
Penetración a 25 °C, 1/10 mm	11
Contenido de aceite en % en peso	0,08
Índice de refracción a 80 °C	1,428
Índice de acidez, mg KOH/g	0
Absortividad UV a 290 nm, l/g.cm, ASTM-D-2008	0,023

Tabla 4.27.- Hidrogenación de parafina PWL con catalizador N-220.

Experiencia	102-104	105-106	107-108	109-110	111-112	113-114	115-116
Condiciones experimentales							
Presión, kg/cm ²	100	100	100	100	100	100	100
Temperatura, °C	350	275	276	303	328	345	305
Velocidad espacial, h ⁻¹	0,55	0,44	0,94	1,02	1,0	1,1	0,76
Caudal H ₂ , vol./vol.	473	476	508	510	505	494	450
Edad catalizador, kg parafina/kg cat.	1.598	1.616	1.679	1.745	1.767	1.815	1.449
Edad catalizador, h	3.058	3.098	3.170	3.242	3.266	3.319	3.367
Análisis:							
Color Saybolt, ASTM-D-156	> +30	+30	+6	+19	+26	> +30	> +30
Viscosidad a 210 °F, cSt	3,70	3,74	3,69	3,67	3,69	3,72	3,76
Penetración a 25 °C, 1/10 mm	13	11	12	11	11	12	11
Contenido de aceite, % peso	0,45	0,29	0,17	0,20	0,26	0,27	0,28
Sustancias carbonizables, ASTM-D-612	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa
Sustancias carbonizables, CFR-LN-67T, V.B.)	1	< 1	< 1	< 1	< 1	1	< 1
Sustancias carbonizables, CFR-LN-67T, V.C.)	0,10	0,13	0,10	0,12	0,12	0,11	0,09
Análisis alimentación, bidón número	114/73						
Color, ASTM-D-1500	L0,5						
Aceite, % en peso	0,08						

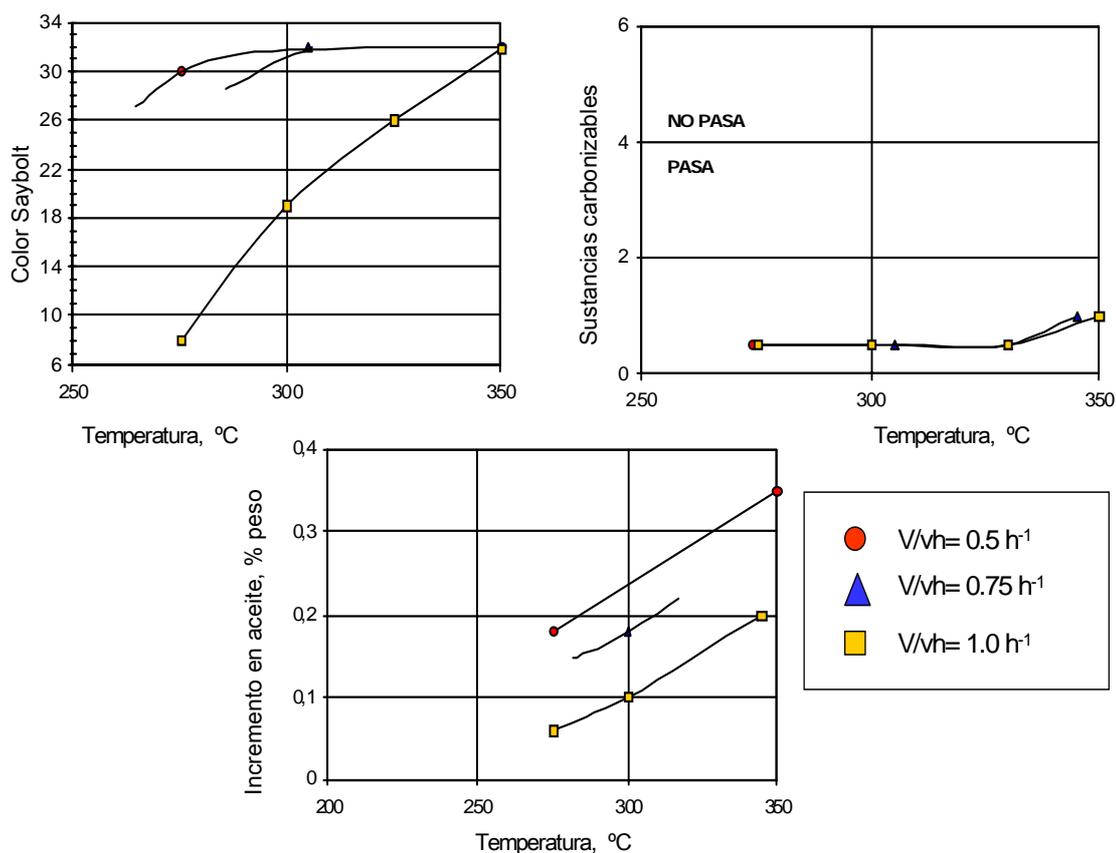


Fig. 4.30.- Hidrogenación de parafina PWL con catalizador N-220. Efecto de la temperatura (Presión 100 kg/cm²).

Como puede observarse en la tabla 4.27 y en la figura 4.30, el incremento de aceite producido es muy pequeño, inferior siempre al 0,2 % especificado, lo que indica que el craqueo ha sido muy escaso. La práctica ausencia de productos de craqueo justifica los buenos resultados obtenidos en el ensayo de carbonizables al variar la temperatura entre 275 y 350 °C.

En la figura 4.31 se aprecia que la parafina PWL, al igual que la PWS, se puede obtener con las características deseadas de color, incremento de aceite y carbonizables en condiciones relativamente suaves de hidrogenación: 100 kg/cm², 275-300 °C y 0,5-1,0 h⁻¹

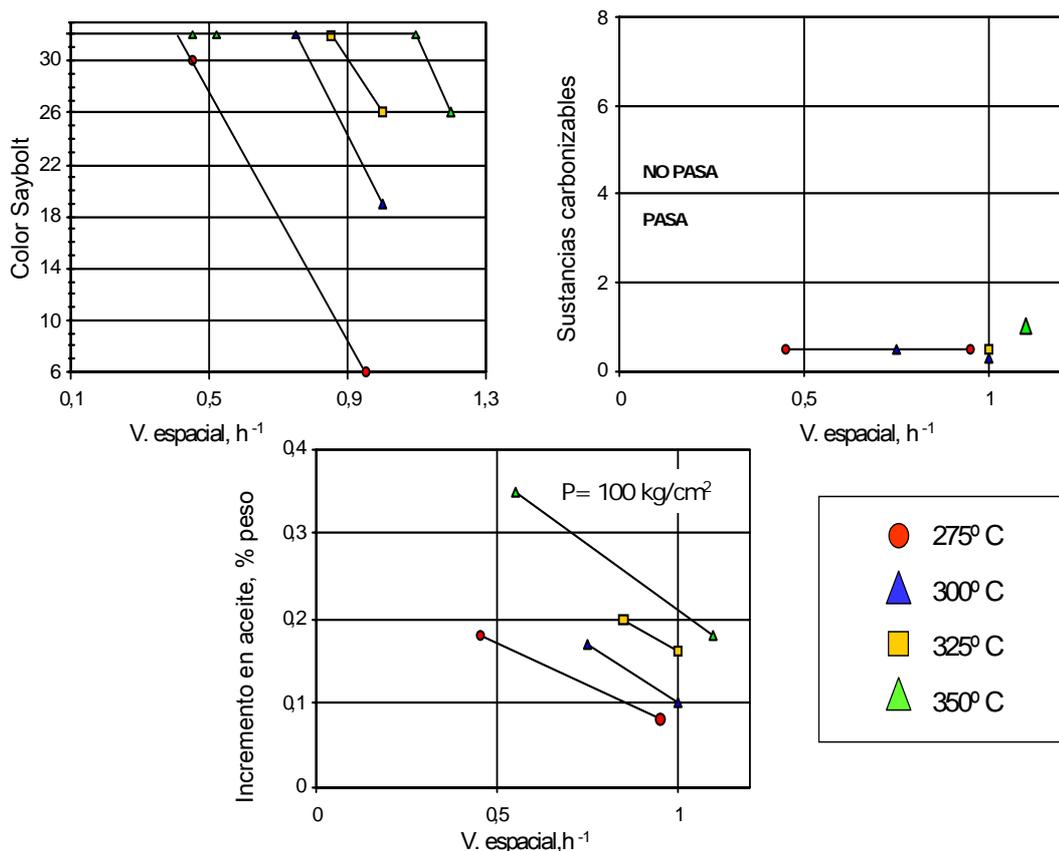


Fig. 4.31.- Hidrogenación de parafina PWL con catalizador N-220. Efecto de la velocidad espacial (Presión 100 kg/cm²).

4.2.1.3.- Parafina de “Medium Neutral” (PWM).

Los resultados obtenidos con esta parafina se exponen en las tablas 4.28 y 4.29 y en las figuras 4.32 a 4.35. Conviene señalar la gran diferencia de calidad existente entre las dos alimentaciones empleadas para estudiar esta parafina, reflejadas en el color y en el contenido de aceite. Esta diferencia puede producirse, aunque no sea habitual, en la refinería, antes de que la parafina sea sometida al tratamiento con ácido. La causa de la misma es el tiempo que lleve la parafina en el tanque de almacenamiento, donde se encuentra a temperaturas de 90-100 °C, pudiendo estar desde días hasta meses, sufriendo en este último caso una elevada degradación de su color y un alto incremento de su contenido en aceite. Este hecho constituye una oportunidad interesante, pues permite investigar la influencia del color original sobre las condiciones de la hidrogenación, circunstancia que no se ha presentado con otras alimentaciones, donde se ha producido siempre una gran regularidad en sus características físico-químicas de partida.

Tabla 4.28.-Análisis de las parafinas sin refinar PWM.

Alimentación, Bidón n°	156/73	278/74
Color, ASTM-D-1500	L 0,5	L 2,5
Densidad, 70/4, °C	0,7831	0,7850
Viscosidad a 210 °F, cSt	4,84	4,95
Punto de fusión en °C, ASTM-D-938	63	64
Penetración a 25 °C, ASTM-D-1321, 1/10 mm	13	14
Contenido de aceite en % en peso, ASTM-D-721	0,03	0,40
Indice de refracción a 80 °C	1,4319	1,4321
Indice de acidez, mg KOH/g	0	0
Absortividad UV a 290 nm, l/g.cm, ASTM-D-2008	0,013	0,022

Tabla 4.29.-Hidrogenación de parafina PWM con catalizador N-220.

Experiencia n°	155-157	158-159	160-161	162-165	166-167	168-170
Condiciones experimentales						
Presión, kg/cm ²	100	100	100	100	100	100
Temperatura, °C	350	325	300	328	350	350
Velocidad espacial, h ⁻¹	1,05	1,08	1,09	1,04	1,07	0,51
Caudal H ₂ , vol./vol.	498	464	461	474	414	466
Edad catalizador, kg parafina/kg cat.	2.470	2.518	2.541	2.683	2.754	2.767
Edad catalizador, h	4.556	4.604	4.628	4.770	4.843	4.866
Análisis:						
Color Saybolt, ASTM-D-156	> +30	> +30	+30	+12	+21	> +30
Viscosidad a 210 °F, cSt	4,80	4,79	4,81	4,93	4,90	4,90
Penetración a 25 °C, ASTM-D-1321	14	14	13	14	14	13
Contenido de aceite en % en peso ASTM-D-721,	0,00	0,02	0,0	0,45	0,41	0,75
Sustancias carbonizables, ASTM-D-612	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa
Sustancias carbonizables, CFR-LN-67T, V.B.	1-2	< 1	< 1	1-2	2-3	3
Sustancias carbonizables, CFR-LN-67T, V.C.	0,23	0,11	0,13	0,17	0,26	0,31
Análisis de la alimentación, bidón número	156/73			278/74		
Color, ASTM-D-1500	L 0,5			L 2,5		
Contenido de aceite en % en peso, ASTM-D-721	0,02	0,03	0,0	0,46	0,40	0,83

Tabla 4.29.- Hidrogenación de parafina PWM con catalizador N-220 (Cont.).

Experiencia	171- 173	174- 175	176- 178	179- 180	181- 182
Condiciones experimentales					
Presión, kg/cm ²	140	140	140	140	140
Temperatura, °C	352	326	327	301	276
Velocidad espacial, h ⁻¹	1,09	1,17	0,58	0,53	0,55
Caudal H ₂ , vol/vol	619	415	420	455	566
Edad catalizador, kg parafina/kg cat.	2.862	2.913	2.983	3.006	3.030
Edad catalizador, h	4.974	5.022	5.118	5.166	5.214
Análisis:					
Color Saybolt, ASTM-D-156	> +30	+29	> +30	+30	+16
Viscosidad a 210 °F, cSt	4,81	4,80	4,92	4,91	4,97
Penetración a 25 °C, ASTM-D-1321	15	15	14	14	14
Contenido de aceite en % en peso, ASTM-D-721	0,44	0,48	0,52	0,41	0,39
Sustancias carbonizables, ASTM-D-612	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa
Sustancias carbonizables, CFR-LN-67T, V.B.	2	1	1-2	< 1	< 1
Sustancias carbonizables, CFR-LN-67T, V.C.)	0,18	0,15	0,18	0,12	0,11
Alimentación. Bidón número	278/74				
Color, ASTM-D-1500	L 2,5				
Contenido de aceite en % en peso, ASTM-D-721	0,43	0,49	0,55	0,40	0,37

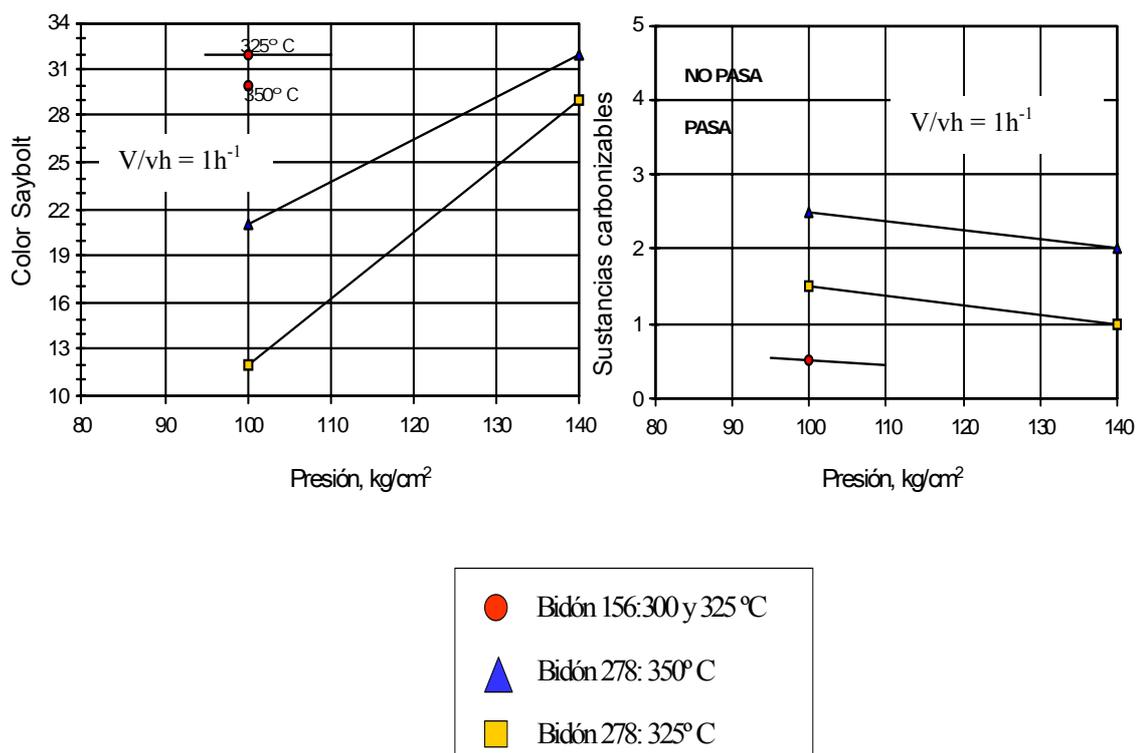


Fig.4.32.- Hidrogenación de parafinas PWM con catalizador N-220. Efecto de la presión.

En la figura 4.32 se estudia la influencia de la presión. Para conocer el efecto de esta variable se ha utilizado, principalmente, la alimentación procedente del bidón 278 (color ASTM L 2,5), ya que la parafina del bidón 156 (color ASTM L 0,5) puede refinarse, cumpliendo con facilidad las especificaciones, a sólo 100 kg/cm², 1 h⁻¹ y 300 °C. El aumento de presión mejora claramente, dentro de los márgenes investigados, el color del producto hidrogenado; también se puede apreciar que la influencia de la presión es menor al aumentar la temperatura de tratamiento.

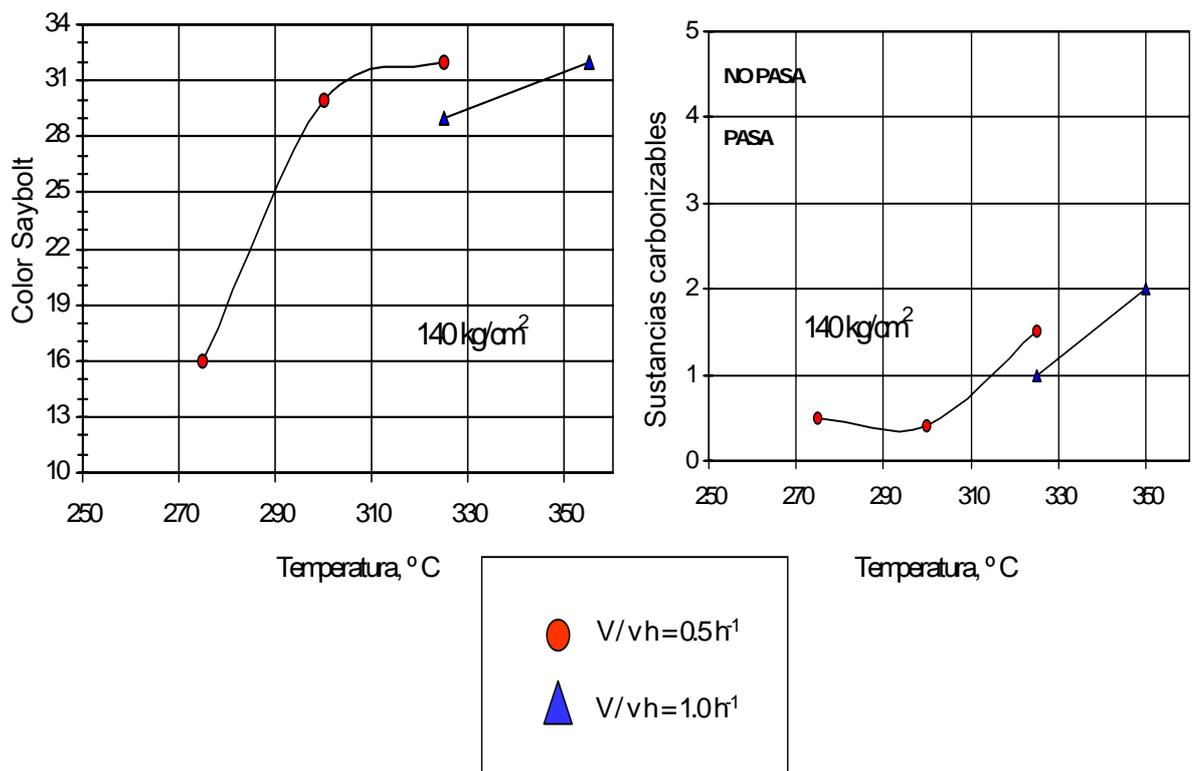


Fig. 4.33.- Hidrogenación de parafina PWM con catalizador N-220. Efecto de la temperatura.

El efecto de la temperatura sobre el color es muy importante también. En la figura 4.33 se puede apreciar que basta un salto térmico de 25 °C (de 275 a 300 °C), a 0,5 h⁻¹ y 140 kg/cm², para duplicar prácticamente el índice de color (de +16 a +30). En esta figura sólo se ha estudiado la alimentación de peor calidad a 140 kg/cm² y a dos velocidades espaciales (0,5 y 1,0 h⁻¹).

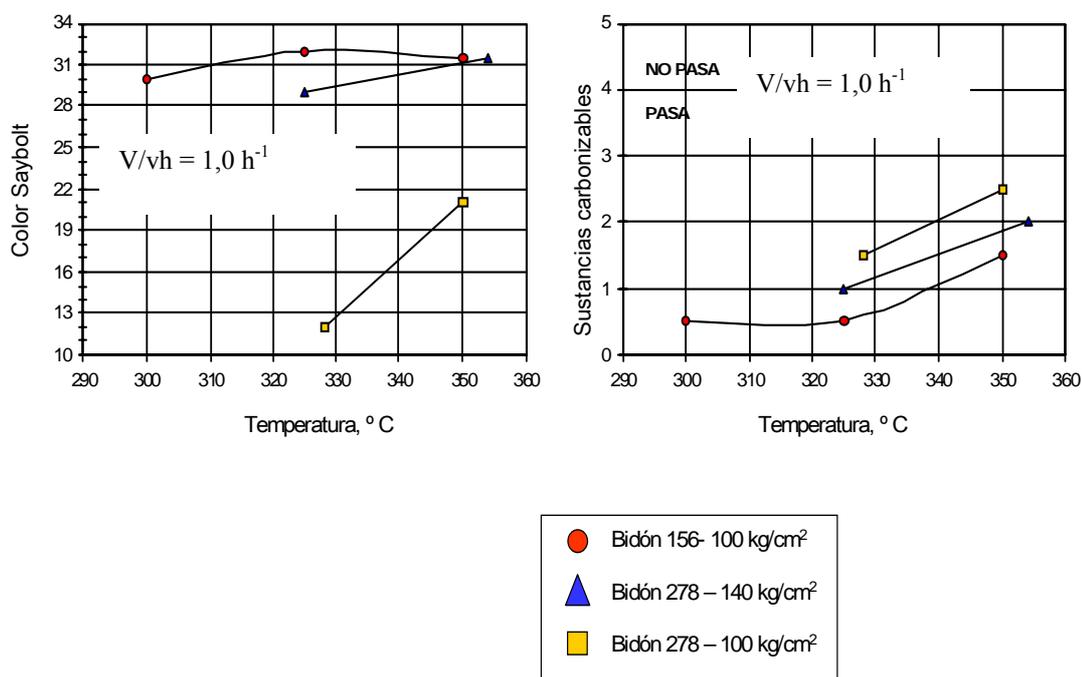


Fig. 4.34.- Hidrogenación de parafina PWM con catalizador N-220. Efecto de la temperatura.

En la figura 4.34 se estudia el efecto de la temperatura, a dos presiones, y sobre las dos alimentaciones ensayadas. Su análisis confirma la influencia antes mencionada: a 100 kg/cm^2 y 1 h^{-1} , el color pasa de +12 a +21 cuando la temperatura se eleva $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (de 325 a $350 \text{ }^\circ\text{C}$)

En la figura siguiente, 4.35, se representa el efecto de la velocidad espacial sobre el refinado de la parafina PWM. Al incrementar la velocidad espacial decrece el color, ya que, como es habitual en estos procesos, disminuye el grado de hidrogenación. El efecto es imperceptible a $350 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura a la cual la hidrogenación es completa a 1 h^{-1} ; por debajo de este valor, sí se aprecia con claridad el efecto señalado. Por otra parte, es importante destacar la influencia del color de la alimentación, ya que para refinar las muestras más oscuras (L 2,5 de color ASTM, bidón 278) y obtener el mismo color que con las más claras ($0,5$ de color ASTM, bidón 156), hay que reducir la velocidad espacial al 50 % o aumentar la temperatura o la presión en $70 \text{ }^\circ\text{C}$ ó 40 Kg/cm^2 , respectivamente.

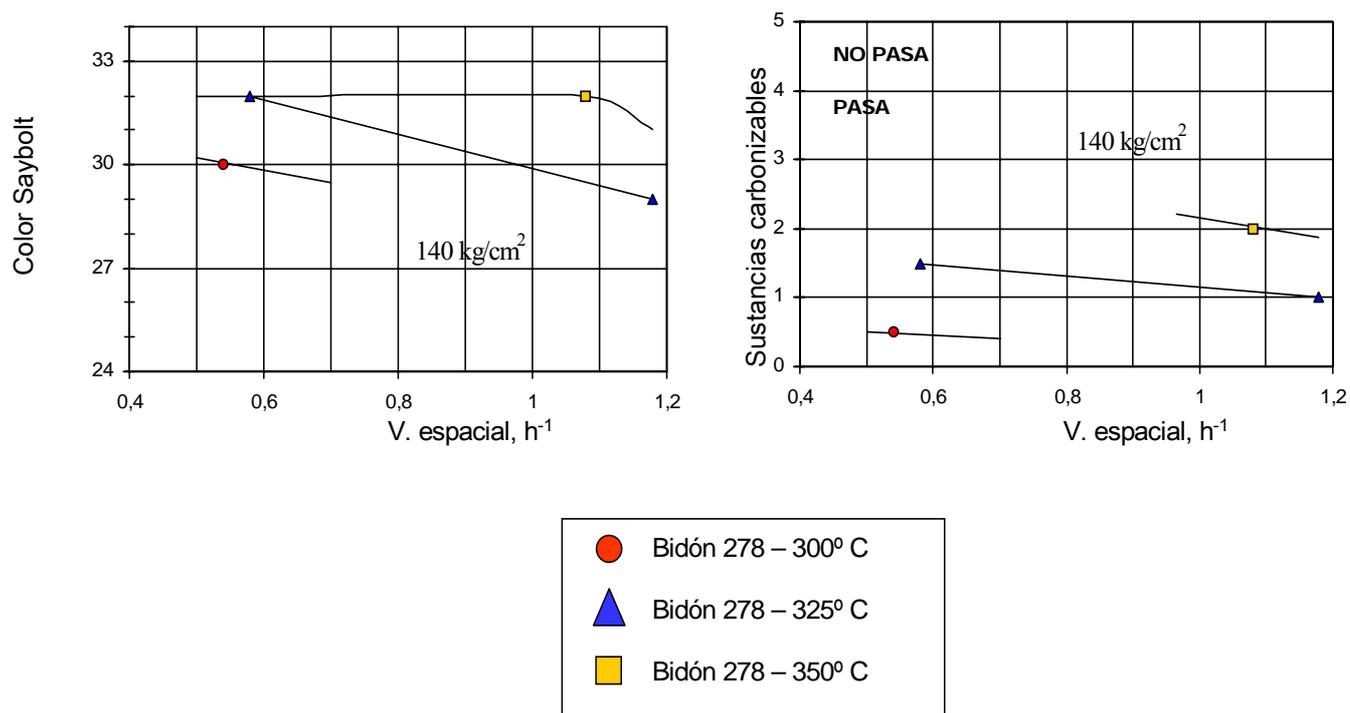


Fig. 4.35.- Hidrogenación de parafina PWM con catalizador N-220. Efecto de la velocidad espacial.

Los resultados obtenidos con estas parafinas en el ensayo de carbonizables pasan holgadamente las especificaciones. Tampoco se ha detectado un incremento de aceite durante la hidrogenación, es decir, no se han formado productos de craqueo. En las correlaciones establecidas se puede apreciar que la respuesta a este ensayo mejora al disminuir la temperatura y al aumentar la velocidad espacial o la presión, lo que indica que debe producirse algo de craqueo, aunque en muy poca extensión, por ser imperceptible el incremento de aceite. También se observan pequeñas diferencias en los resultados del ensayo de materias carbonizables de las dos alimentaciones tratadas, siendo ligeramente más favorables los obtenidos con las parafinas de mejor color original (0,5 ASTM, bidón 156).

4.2.1.4.- Parafina de “Heavy Neutral” (PWH).

Esta parafina es la que ha servido de base para realizar el estudio de vida del catalizador, en el que se han tratado 3.500 kg/kg del mismo. Los datos experimentales que se han utilizado para definir las condiciones de tratamiento de la parafina PWH fueron ya recogidos en la tabla 4.19 del

punto 4.1.4.2, por lo que no se repetirán ahora. En esta ocasión sólo se van a representar aquellos datos que afectan al catalizador N-220 y a la parafina PWH, omitidos en su momento. De una forma general, las variaciones de temperatura (figura 4.36), presión (figura 4.37) y velocidad espacial (figura 4.38) se correlacionan con el color, carbonizables y aceite de esta parafina.

Los aumentos de temperatura y presión, así como la disminución de la velocidad espacial, son favorables en relación al color. Se puede apreciar, además, que la influencia de la temperatura en el refino es aquí mucho más acusada que la de la presión o la de la velocidad espacial.

La hidrogenación de las sustancias carbonizables es muy eficaz, incluso en condiciones relativamente suaves de trabajo, ya que a 100 kg/cm^2 , $0,5 \text{ h}^{-1}$ y sólo $310 \text{ }^\circ\text{C}$ no se detectan sustancias susceptibles de ataque ácido. En esas mismas condiciones, el incremento de aceite es nulo. Al operar a mayor temperatura aparece un incremento de aceite que puede fácilmente minimizarse aumentando la presión o disminuyendo la velocidad espacial.

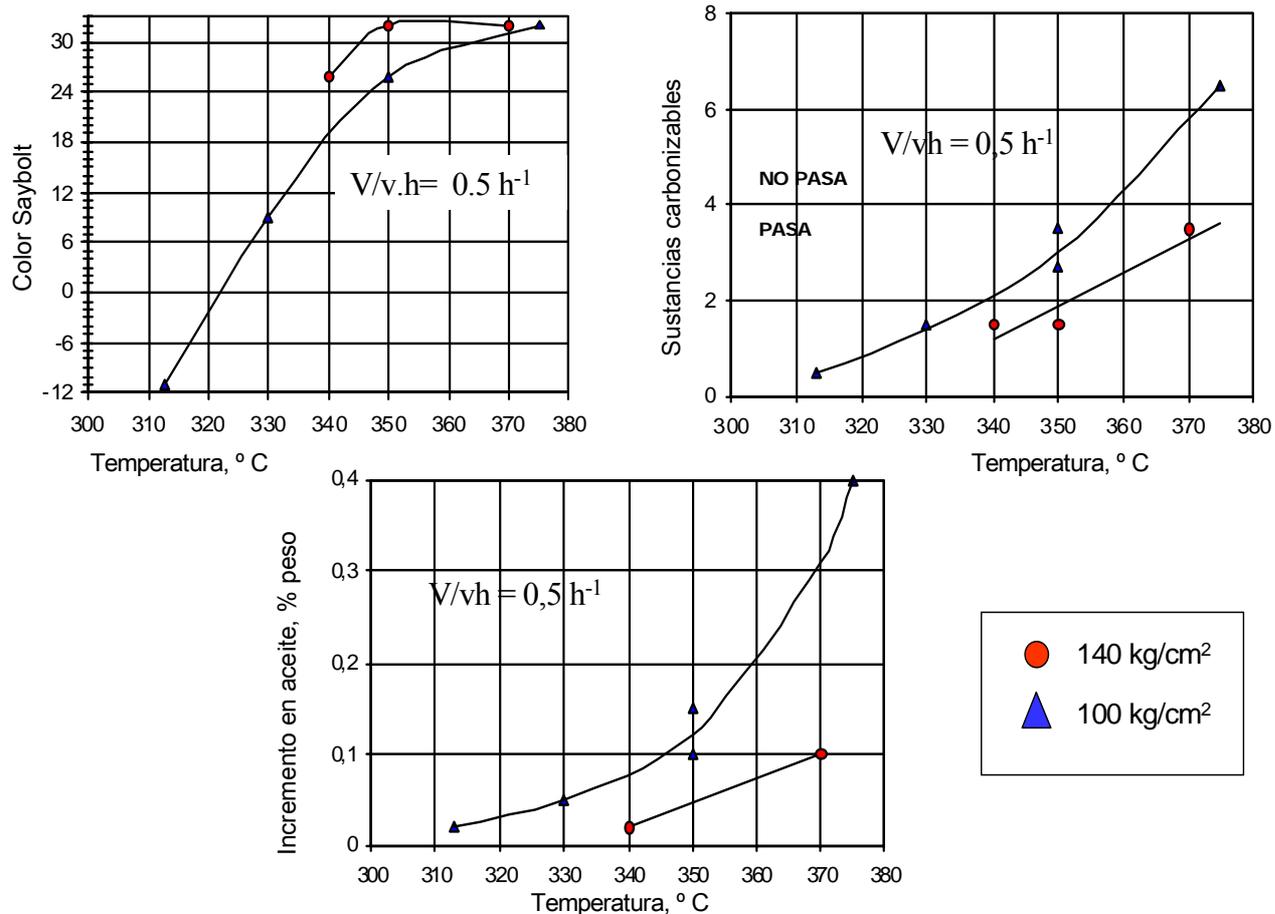


Fig. 4.36.- Hidrogenación de parafinas PWH con catalizador N-220. Efecto de la temperatura.

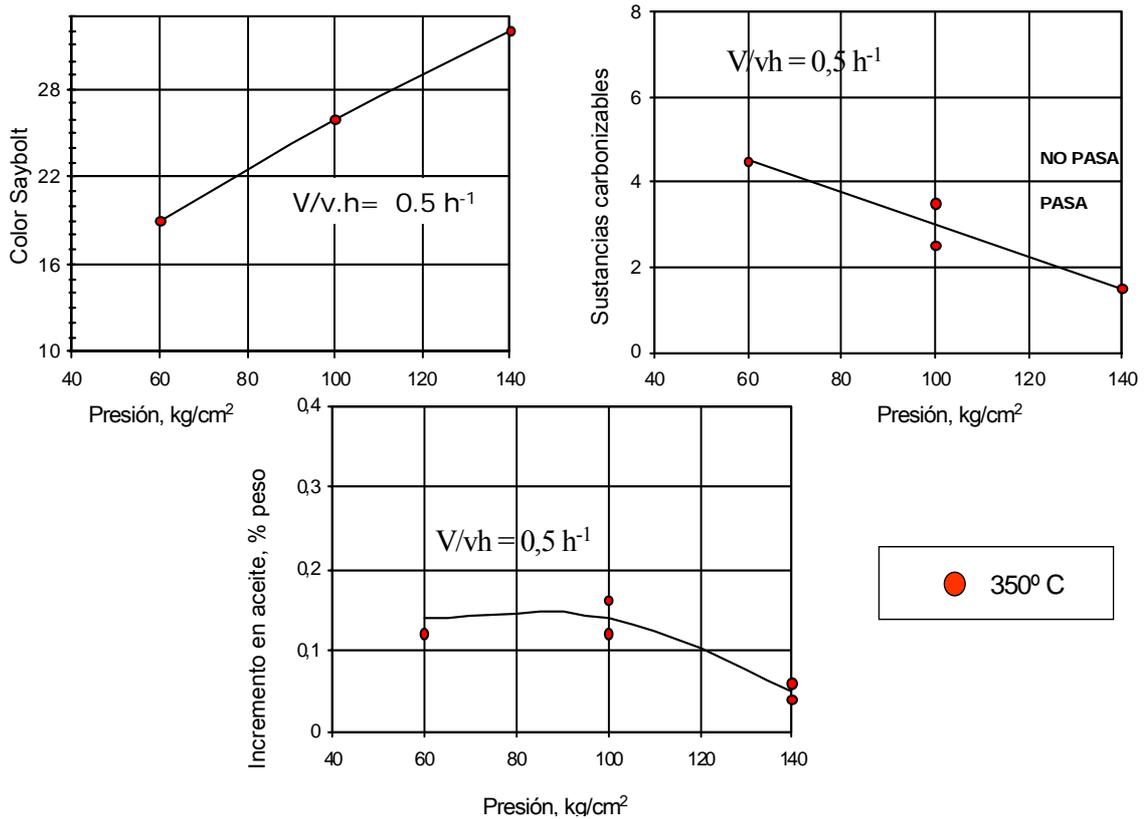


Fig.4.37.- Hidrogenación de parafina PWH con catalizador N-220. Efecto de la presión.

Destaca el hecho de que para una temperatura de 350 °C, operando a 140 kg/cm² y 0,5 h⁻¹, el resultado del ensayo de carbonizables toma el valor de 2, es decir un 50 % inferior al especificado, mientras que el incremento de aceite es sólo un 30 % del límite máximo tolerado (0,25 %).

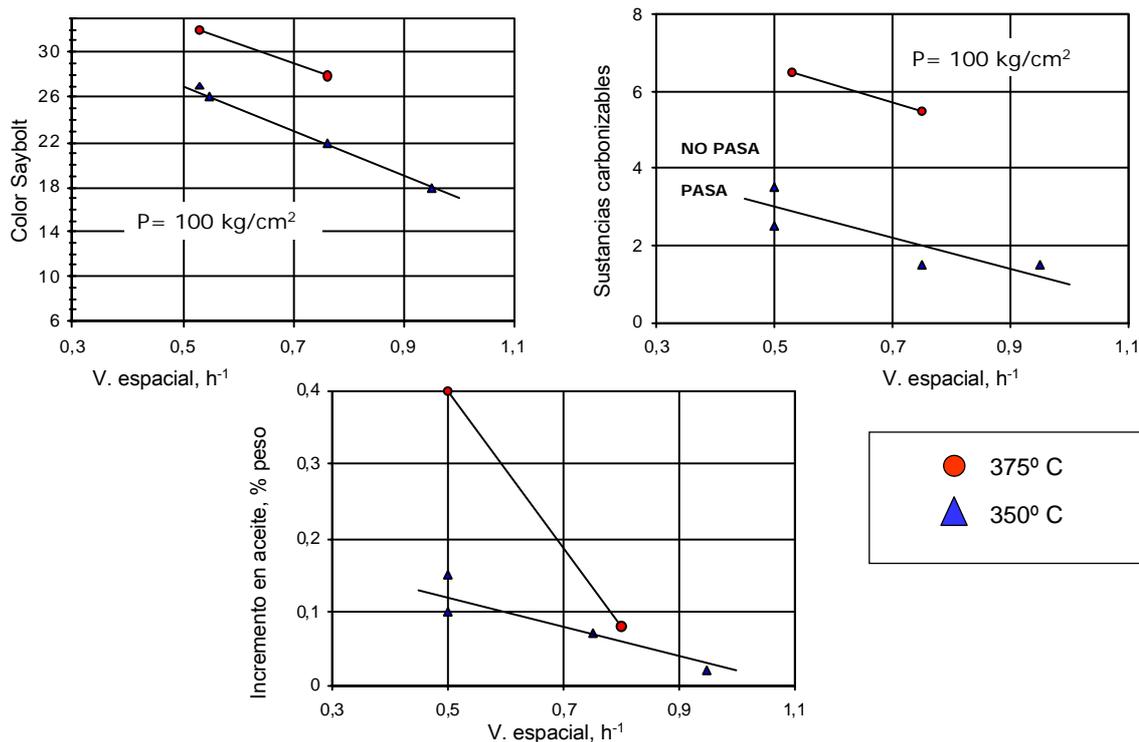


Fig. 4.38.- Hidrogenación de parafina PWH con catalizador N-220. Efecto de la velocidad espacial.

4.2.1.5.- Parafina de “Bright Stock” (PWB).

Como alimentación se han utilizado muestras de distinta procedencia: la primera se recibió de Puertollano y posteriormente se desaceitó en la planta piloto de desparafinado hasta niveles de 1,0-1-2 %. La segunda muestra procede de Cartagena y posee un contenido de aceite comprendido entre el 0,7 y el 1,1 %. Sus características se recogen en las tablas 4.30 y 4.31 y los resultados de la influencia de la temperatura sobre sus principales propiedades en la figura 4.39.

Tabla 4.30.- Parafinas microcristalinas sin refinar, PWB.

Alimentación:	BSL Desaceitado en P.P (Puertollano)	PWB (Cartagena)
Color, ASTM-D-1500	Mayor 8	L 7
Punto de fusión, ASTM-D-938, °C	72	79
Viscosidad a 210 °F, cSt	15,71	17,12
Densidad 90/4 °C	0,802	0,801
Indice de refracción, 90 °C	1,444	1,444
Penetración a 25 °C, ASTM-D-1321, 1/10 mm	21	17
Contenido de aceite en % en peso, ASTM-D-721	1,06	1,21
Absortividad UV a 290 nm, l/g.cm, ASTM-D-2008	0,64	0,57
Azufre, % peso	0,39	0,31

Ambas parafinas son de color negro y tienen un contenido de azufre superior a 3.000 ppm. Por otro lado, su contenido de aceite está próximo al 1%. Esta es la alimentación típicamente microcristalina de una refinería y constituye el producto más difícil de hidrogenar. Debido a esta dificultad, todas las experiencias se han llevado a cabo a la máxima presión (140 kg/cm²), bajas velocidades espaciales (iguales o menores de 0,5 h⁻¹), altas temperaturas y elevados caudales de hidrógeno.

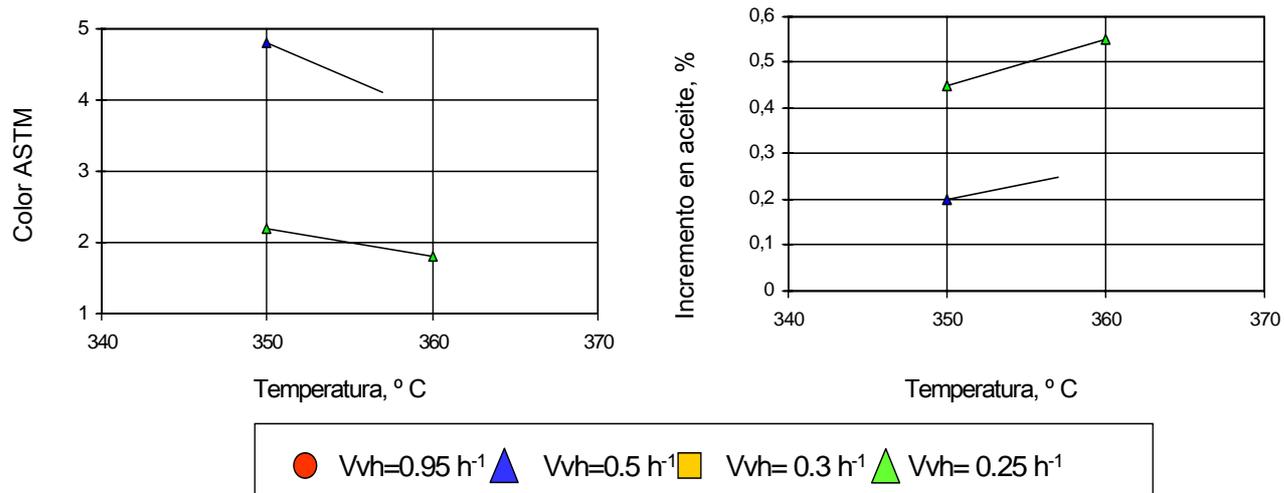
Tabla 4.31.-Hidrogenación de parafina PWB con cat. N-220.

Experiencia.	1-2	3-4	5-6	1-2	3-5
Condiciones experimentales					
Presión, kg/cm ²	140	140	140	140	140
Temperatura, °C	351	350	361	360	359
Velocidad espacial, h ⁻¹	0,5	0,25	0,28	0,30	0,52
Caudal H ₂ , vol/vol	436	1.031	876	794	473
Edad catalizador, kg parafina/kg cat.	3.176	3.185	3.202	3.208	3.259
Edad catalizador, h	5.480	5.515	5.581	5.603	5.710
Análisis:					
Color, ASTM-D-1500	< 5	< 2,5	2	< 1	< 1
Viscosidad a 210 °F, cSt	14,51	14,17	14,67	15,23	16,12
Penetración a 25 °C, ASTM-D-1321	22	25	26	25	18
Contenido de aceite en % en peso ASTM-D-721	1,27	1,61	1,60	1,14	0,81
Análisis de alimentación. Bidón número	BS de Puertollano			BS de Cartagena	
Color, ASTM-D-1500	> 8	> 8	> 8	7,5	< 8
Contenido de aceite en % en peso, ASTM-D-721	1,07	1,08	0,8	0,86	0,49

Tabla 4.31.- (Continuación).

Experiencia. Referencia n°:	6-7	8-9	10-11	12-13
Condiciones experimentales				
Presión, kg/cm ²	140	140	140	140
Temperatura, °C	370	372	350	369
Velocidad espacial, h ⁻¹	0,49	0,94	0,50	0,33
Caudal H ₂ , vol/vol	462	483	466	598
Edad catalizador, kg parafina/kg cat.	3.280	3.312	3.383	3.407
Edad catalizador, h	5.754	5.802	5.874	5.916
Análisis:				
Color, ASTM-D-1500	0,5	< 1	< 1	< 0,5
Viscosidad a 210 °F, cSt	15,6	15,95	16,38	15,37
Penetración a 25 °C, ASTM-D-1321	23	21	17	24
Contenido de aceite en % en peso ASTM-D-721	1,31	1,21	1,08	1,89
Análisis de alimentación.	B. Stock de Cartagena			
Color, ASTM-D-1500	< 8	< 8	< 8	< 8
Contenido de aceite en % en peso, ASTM-D-721	1,07	1,07	1,0	0,96

ALIMENTACION DE PUERTOLLANO



ALIMENTACION DE CARTAGENA

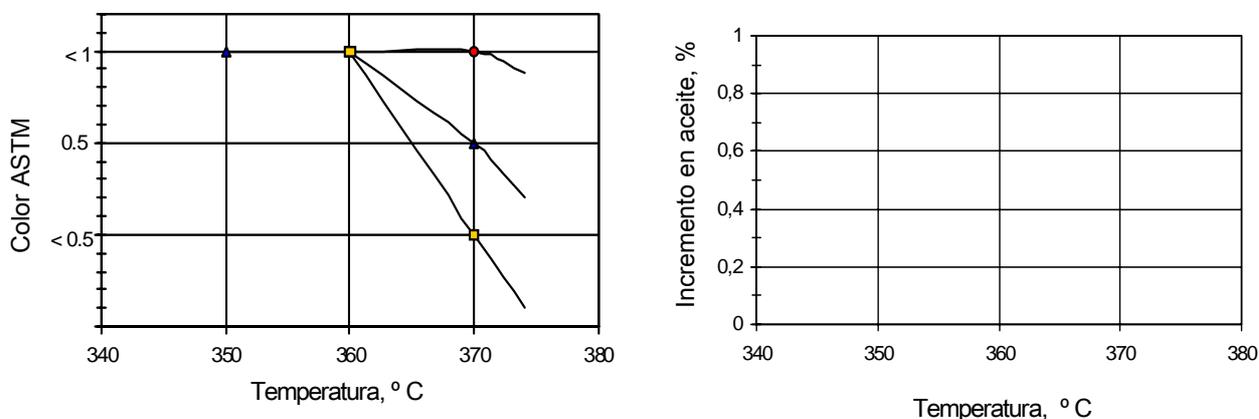


Fig. 4.39.- Hidrogenación de parafina PWB con catalizador N-220. Efecto de la temperatura (Presión 140 kg/cm²).

De los resultados se desprende que, como en las restantes parafinas estudiadas, junto con la hidrogenación, también se produce algo de craqueo, aunque con muy poca intensidad. Análogamente, al aumentar la temperatura, mejora la hidrogenación y se incrementa el contenido de aceite en las muestras refinadas, y viceversa.

La parafina de “Bright Stock” de Puertollano puede refinarse hasta conseguir un color inferior a 2 en la escala ASTM, lo que supone una mejora muy importante, teniendo en cuenta que su color original es mayor de 8 en la misma escala. La muestra de Cartagena alcanzó un mayor grado de refino, llegando hasta 0,5 unidades de color ASTM, debido a su menor coloración inicial. No obstante, si se desea, se pueden obtener parafinas microcristalinas de color blanco

(mayor de +26 en la escala Saybolt) sometiéndolas a un tratamiento de acabado con tierra adsorbente, como se verá en el apartado 4.3.2.2.

4.2.1.6.- Discusión.

En las figuras 4.40 y 4.41 se comparan las influencias de la temperatura y de la velocidad espacial sobre el color, carbonizables e incremento de aceite de las distintas alimentaciones estudiadas, exceptuando las parafinas de Bright Stock, cuya mayor coloración, debido a su naturaleza microcristalina, dificulta una comparación directa con las restantes parafinas (su coloración, como se ha indicado, se identifica en una escala diferente).

En la figura 4.40 se aprecia que, al aumentar la temperatura, hay una respuesta muy positiva en la mejora del color de las parafinas. También se observa que la facilidad de hidrogenación, de mayor a menor, sigue el orden siguiente:

Spindel > Light > Medium > Heavy

El análisis comparativo de los resultados correspondientes al ensayo de carbonizables y al incremento de aceite en función de la temperatura es difícil, ya que, como se indicó, durante el refinado coexisten las reacciones de hidrogenación y craqueo (aparte de otras secundarias como isomerización, hidrodealquilación, etc.), variando la extensión de cada una de ellas según la temperatura y el tipo de parafina. Resumiendo lo ya expuesto en apartados anteriores, se puede indicar que los resultados óptimos se obtienen para el ensayo de carbonizables entre 275 y 350 °C y 1 h⁻¹. A mayor temperatura, aumenta el craqueo, como puede comprobarse también en la figura 4.40.

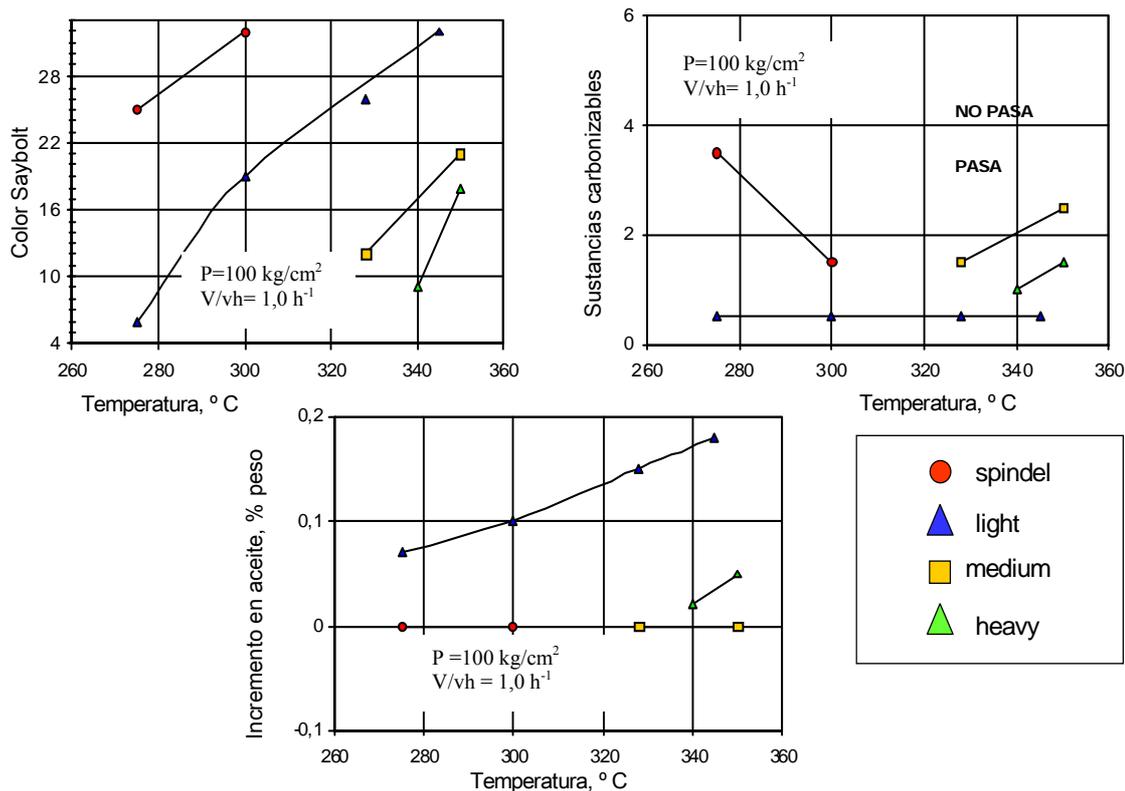


Fig. 4.40.- Comparación entre alimentaciones. Efecto de la temperatura.

Por último, en la figura 4.41 se correlaciona la velocidad espacial con las características de las parafinas refinadas. Para una misma velocidad espacial se observa, como se indicó al estudiar el efecto de la temperatura, que la facilidad de hidrogenación, de mayor a menor, se da en el siguiente orden: *Spindel*, *Light*, *Medium* y *Heavy*. La disminución de la velocidad espacial mejora el color y aumenta el craqueo, aunque tanto los resultados del ensayo de carbonizables como el incremento de aceite, en las condiciones citadas en la figura, pasan las especificaciones correspondientes a las parafinas hidrogenadas.

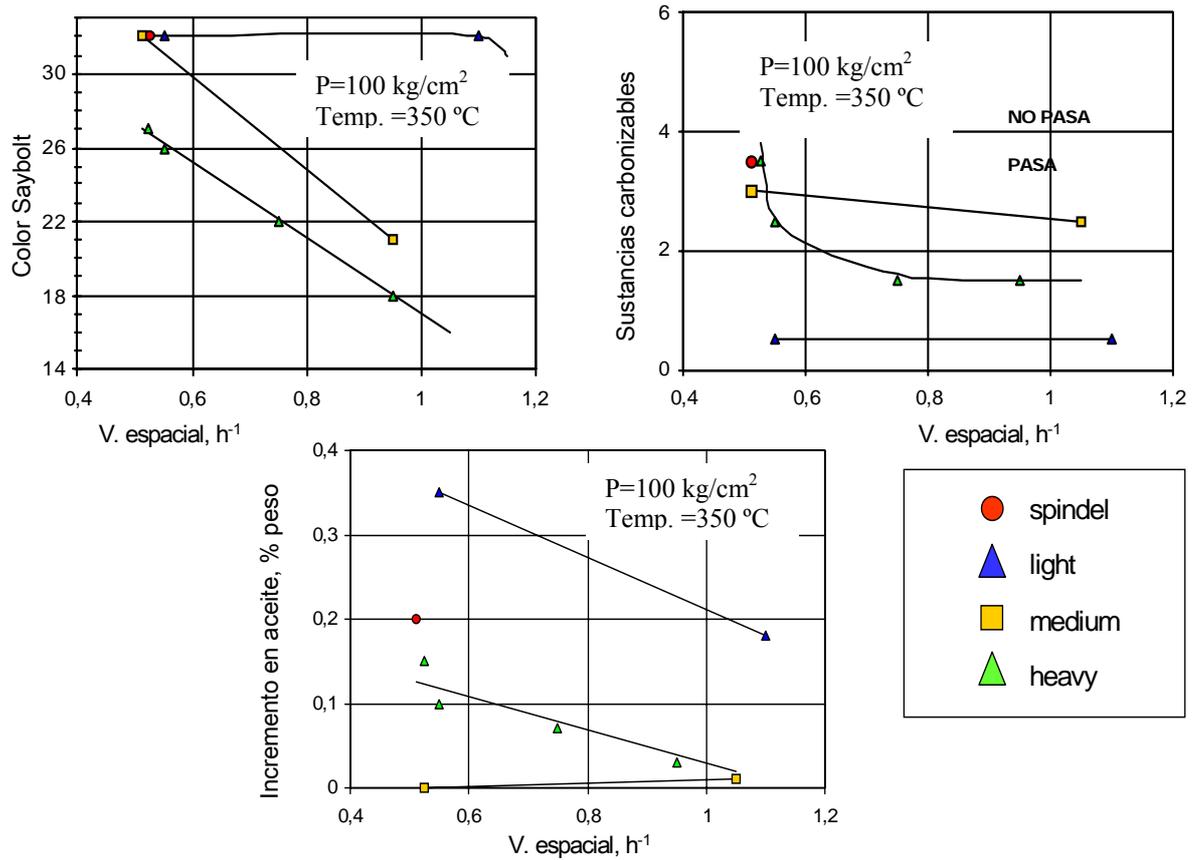


Fig.4.41.- Comparación entre alimentaciones. Efecto de la velocidad espacial.

A continuación se resumen los datos obtenidos en este estudio, que son la base para definir las condiciones de operación o de diseño de una planta industrial de hidrorrefino de parafinas.

Tabla 4.32.- Características de las alimentaciones tratadas y condiciones de refino.

Alimentación Carga/Refinado	PWS		PWL		PWM		PWH		PWB	
	C	R	C	R	C	R	C	R	C	R
Color ASTM-D-1.500	L1	-	L1	-	L2	-	L3,5	-	D8	-
Color Saybolt, D-156	-	+30	-	+30	-	+30	-	+30	-	+26 (1)
Densidad a 70/4 °C	0,768	0,767	0,776	0,775	0,783	0,782	0,793	0,793	0,802 (2)	0,799
P. Fusión °C, D-938,	50	50	58	58	61	61	65	65	72	72
Viscosidad a 210 °F, cSt	3,47	3,40	3,78	3,74	4,89	4,80	6,41	6,37	15,71	14,14
Penetración a 25 °C D-1.321, 0,1mm	13	15	11	12	15	17	19	20	21	27
Azufre en ppm UOP- 357	65	2	100	3	163	4	207	5	3900	40
S. Carbonizables, D- 612	No pasa	Pasa	No pasa	Pasa	No pasa	Pasa	No pasa	Pasa	-	-
Absortividad UV a 290 nm, l/g.cm	0,019	0,004	0,023	0,004	0,030	0,004	0,058	0,009	0,64	0,04
Ensayo USFDA (4)	No pasa	Pasa	No pasa	Pasa	No pasa	Pasa	No pasa	Pasa	No pasa	No pasa
Aceite en % en peso D-721	0,17	0,22	0,10	0,29	0,26	0,30	0,43	0,49	1,06	1,79
Condiciones de operación con el catalizador N-220										
Presión, kg/cm ²	100		100		100-140		100-140		140	
Temperatura, °C	250-350		275-350		300-350		350-370		350-370	
Vel. Espacial, h ⁻¹	0,5-1		0,5-1		0,5-1		0,5-0,7		0,25-0,50	
Relación H ₂ /carga, lN/l	500									
Condiciones de operación con el catalizador M-7/11 (3)										
Presión, kg/cm ²	-		-		-		100-140		-	
Temperatura, °C	-		-		-		290-370		-	
Vel. espacial h ⁻¹	-		-		-		0,5-1,7		-	
Relación H ₂ /carga, lN/l	-		-		-		500		-	

(1) Color de la parafina hidrogenada : 2 ASTM. Después de tratada con tierra: +26 Saybolt. (2) A 90 °C. (3) Solo para parafina PWH. (4) Los resultados se verán con posterioridad.

La facilidad de hidrogenación, sigue el orden siguiente: Spindel>Light> Medium>Heavy, de mayor a menor. Es decir, la severidad del proceso aumenta a medida que las parafinas proceden de un corte de destilación más pesado, caracterizándose por tener mayores punto de fusión, viscosidad, y contenido de azufre. En las alimentaciones PWM y PWH puede rebajarse la presión a 100 kg/cm², obteniéndose colores Saybolt del orden de +26, sin que se aprecie visualmente

oscurecimiento de las muestras. Para trabajar a velocidades espaciales superiores a $0,5 \text{ h}^{-1}$ hay que operar en un intervalo de temperaturas más elevado.

Las parafinas procedentes del aceite Bright Stock, refinadas en las condiciones que se indican en la tabla 4.31, poseen un color ASTM-D-1500 de 2 (Puertollano) y de 0,5 ASTM-D-1.500 (Cartagena). Estos colores no pueden alcanzarse por refino convencional, ya que el tratamiento con ácido sulfúrico de estas parafinas no es factible por su carácter microcristalino, y el refino con tierras decolorantes conduce a colores de 4-4,5 en la citada escala ASTM. Las dos parafinas PWB hidrogenadas pueden ser mejoradas por los siguientes métodos de refino adicionales: por tratamiento con ácido sulfúrico y tierras, el cual conduce a colores Saybolt superiores a +30 y calidad FDA, o por refino sólo con tierra decolorante (tipo sepiolita), que da lugar a colores Saybolt de +26 y +30, según la PWB proceda de Puertollano o Cartagena, respectivamente. Los detalles de estos tratamientos se verán en el apartado 4.3.2.2

4.2.2.- INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DEL PROCESO.

La influencia de la temperatura, presión y velocidad espacial sobre las características de la parafina hidrogenada ha sido ya mencionado con ocasión de los estudios de los efectos del tipo de catalizador y de la naturaleza de la carga sobre la calidad del producto obtenido. A continuación, se va a tratar este aspecto más sistemáticamente, tomando como referencia los resultados obtenidos con la parafina PWH y dos catalizadores de actividad muy diferente: M-7/11 y N-240, cuya discusión se efectúa atendiendo al color, carbonizables e incremento de aceite.

4.2.2.1.-Temperatura.

Color (catalizador M-7/11). Como puede observarse en la figura 4.42, si se opera a baja velocidad espacial, $0,5 \text{ h}^{-1}$, los resultados de color obtenidos son muy similares para los intervalos de temperatura y presión de $300\text{-}310 \text{ }^\circ\text{C}$ y de 40 a 140 kg/cm^2 . La importancia de la temperatura sólo se pone de relieve cuando se trabaja a altas velocidades espaciales, de $1,0$ a $1,5 \text{ h}^{-1}$, figuras 4.43 y 4.44 respectivamente.

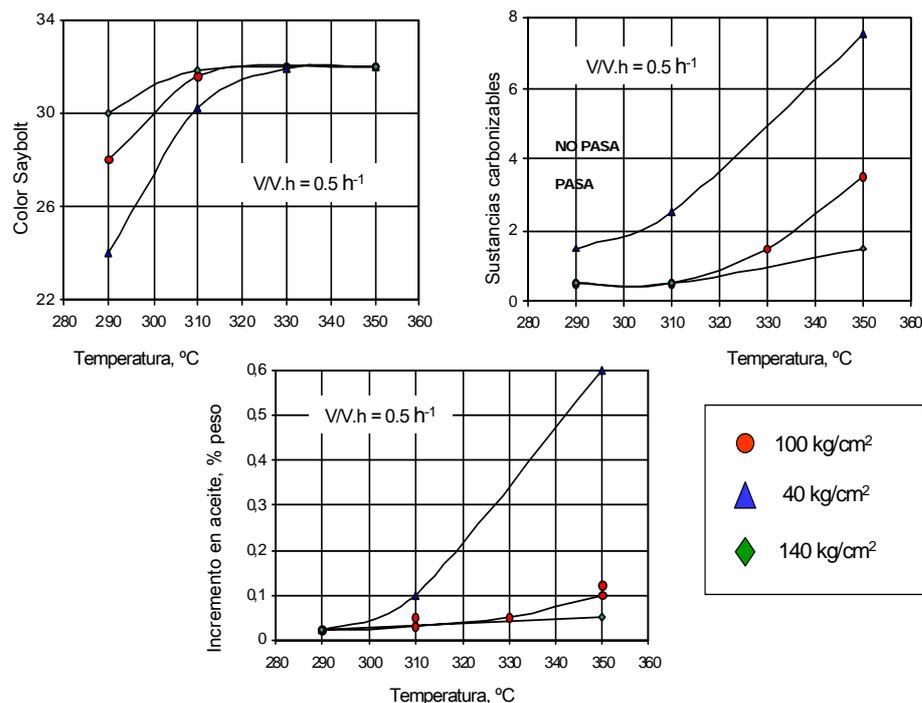


Fig. 4.42.- Influencia de la Temperatura. Cat. M-7/11.

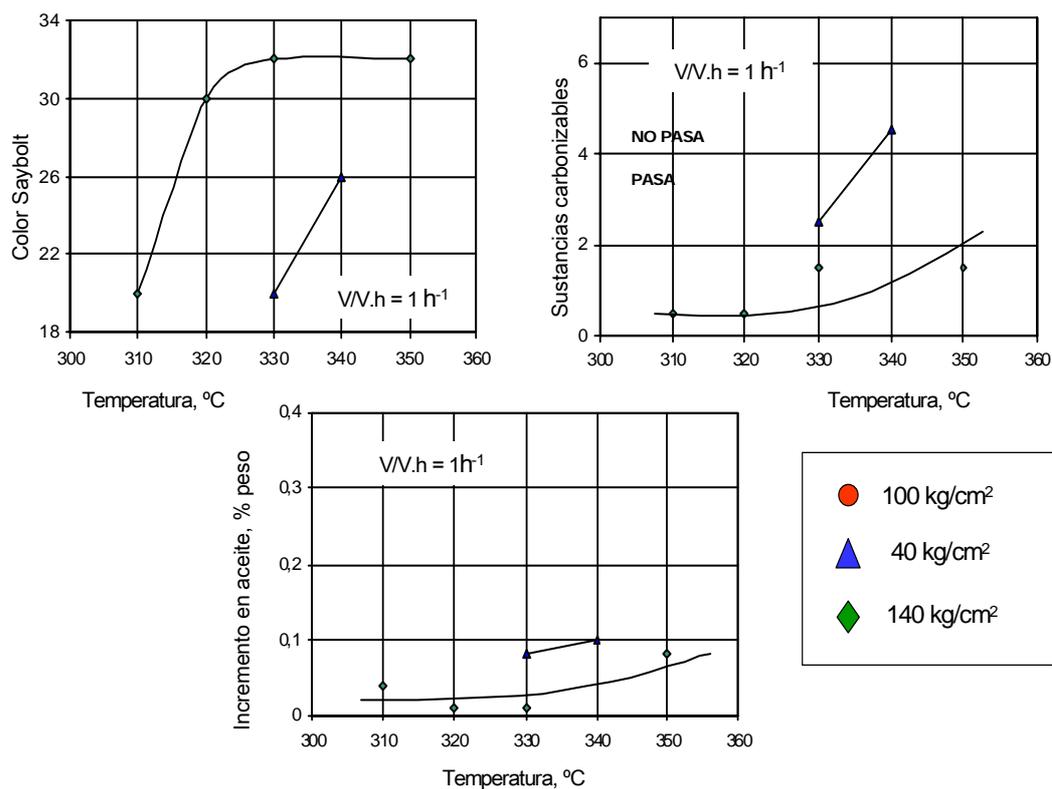


Fig. 4.43.- Influencia de la temperatura. Cat. M-7/11.

Sustancias carbonizables (catalizador M-7/11). Esta característica del producto hidrogenado viene determinada por el grado de hidrodesulfuración e hidrodesaromatización producido y por la intensidad del craqueo. A bajas temperaturas, las reacciones de hidrogenación indicadas no son suficientes para eliminar aquellos componentes que reaccionan con el ácido sulfúrico, produciendo un deficiente resultado del ensayo de carbonizables. A altas temperaturas, la hidrodesulfuración e hidrodesaromatización son prácticamente completas, pero los productos del craqueo en esas condiciones, aun siendo muy bajo su porcentaje, son susceptibles al ataque ácido y, en consecuencia, las parafinas no satisfacen el citado ensayo.

Cuando se trabaja a altas presiones, 100-140 kg/cm², el efecto de la temperatura sobre las sustancias carbonizables y el incremento de aceite no es muy acusado, por encontrarse muy limitadas las reacciones de craqueo. Por el contrario, dichas propiedades varían entre límites muy amplios cuando se trabaja a bajas presiones y velocidades espaciales, pues en estas condiciones la temperatura ejerce una gran influencia sobre los grados de isomerización y craqueo producidos (figura 4.42)

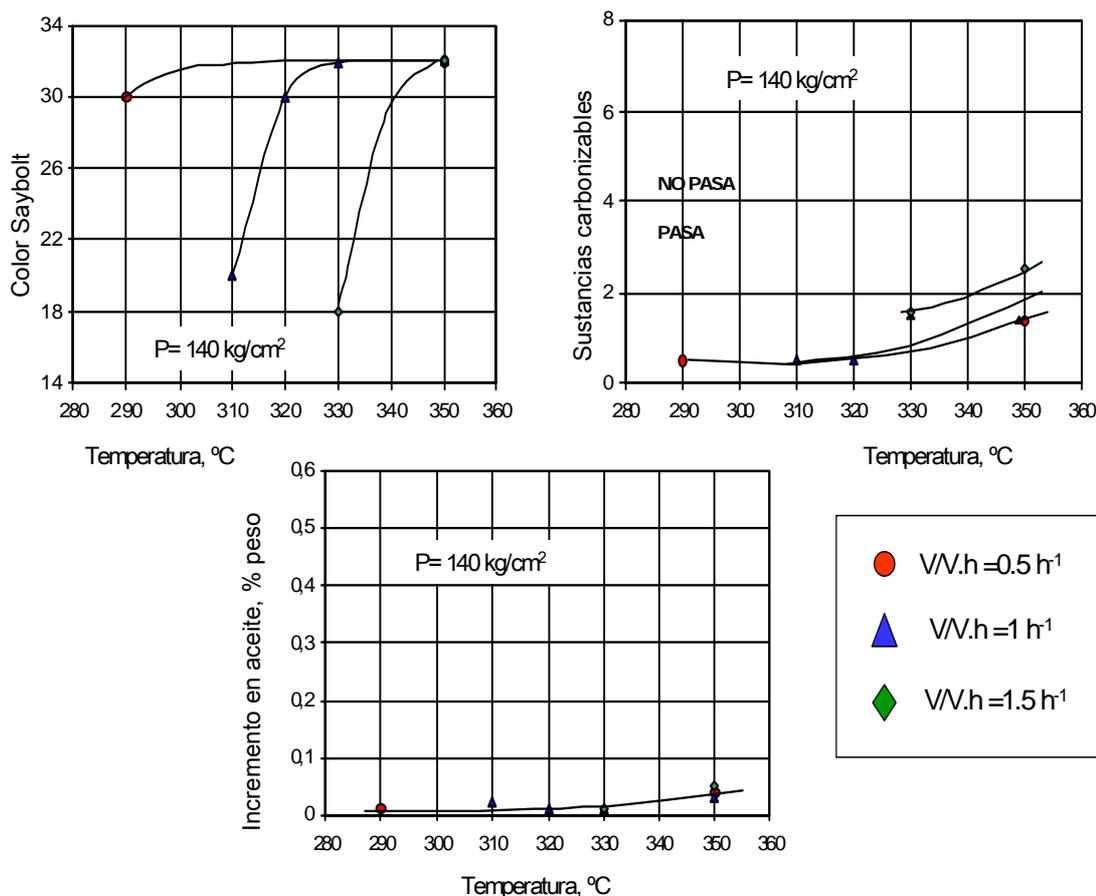


Fig. 4.44.- Influencia de la temperatura, cat M-7/11, P= 140 kg/cm².

Color (catalizador N-240). Como puede observarse en la figura 4.45, el efecto de la temperatura sobre el color en los intervalos de 300-350 °C y de 40-140 kg/cm² es más acusado con este catalizador. El paso de 300 a 330 °C a 100 kg/cm² supone una mejora de 26 unidades de color en la escala Saybolt, mientras que antes (catalizador M-7/11) este incremento de temperatura sólo supuso, en las mismas condiciones de operación, una mejora de 2-3 unidades. También resulta más acusado el efecto de la temperatura sobre los carbonizables y el incremento de aceite con el N-240 que con el M-7/11.

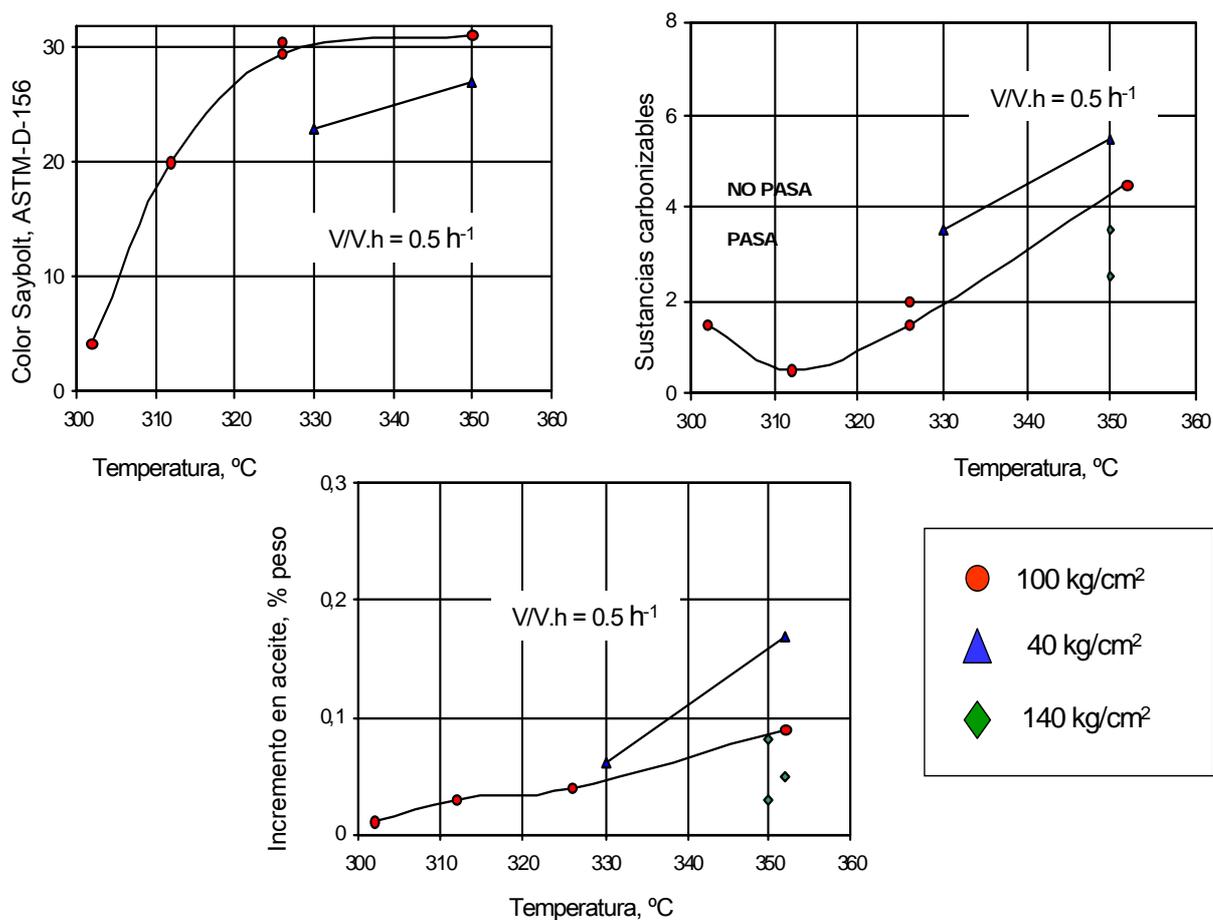


Fig. 4.45.- Influencia de la temperatura, cat. N-240.

Sustancias carbonizables (catalizador N-240). La menor actividad de este catalizador, con respecto al M-7/11, provoca que el efecto de la temperatura sea más acusado. Existe una zona óptima de temperatura perfectamente delimitada, que se sitúa entre los 300 y 350 °C para una presión de 100 kg/cm² y una velocidad espacial de 0,5 h⁻¹.

Así pues, puede afirmarse que la temperatura es la variable que mayor influencia ejerce sobre el color del producto hidrogenado, siendo ésta tanto más acentuada cuanto menor es la actividad del catalizador empleado. La temperatura tiene también una gran influencia sobre las sustancias carbonizables y el incremento de aceite en el producto hidrogenado, función a su vez, de la presión y velocidad espacial empleadas. La influencia de la actividad del catalizador sobre estas dos propiedades no es tan determinante; incluso a la misma temperatura y bajas presiones (40 kg/cm²) los resultados son mejores con el catalizador menos activo, el N-240.

4.2.2.2.- Presión.

En las figuras 4.46 y 4.47 se observa que un aumento de la presión conduce a resultados satisfactorios en los ensayos de sustancias carbonizables e incremento de aceite. Cuando se trabaja a presiones bajas, 40 kg/cm², la temperatura de operación se encuentra limitada a una estrecha franja, ya que a 350 °C se favorecen las condiciones de craqueo (resultados deficientes en carbonizables y aceite) y a bajas temperaturas el grado de hidrogenación es inadecuado (color y refino insuficientes). A 0,5 h⁻¹ el intervalo de temperaturas pasa a 310-330 °C, mientras que con 1h⁻¹, siempre a 40 kg/cm², es imposible conseguir un producto de calidad.

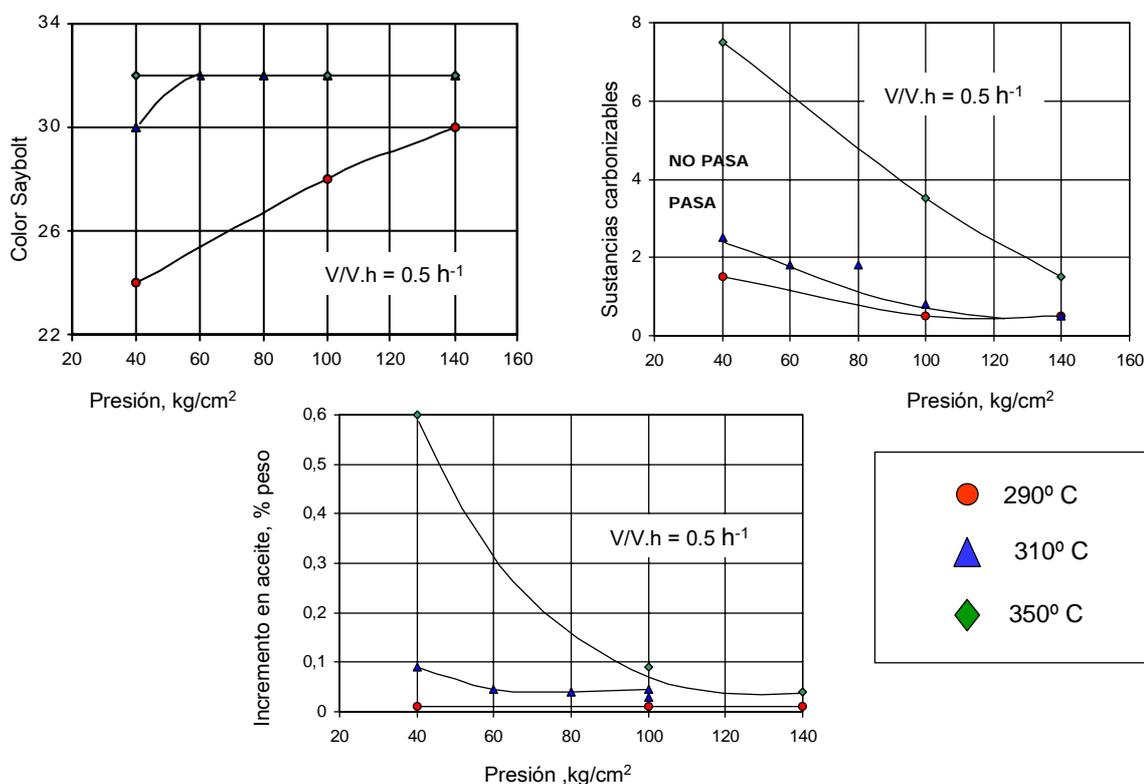


Fig. 4.46.- Influencia de la presión, cat. M-7/11.

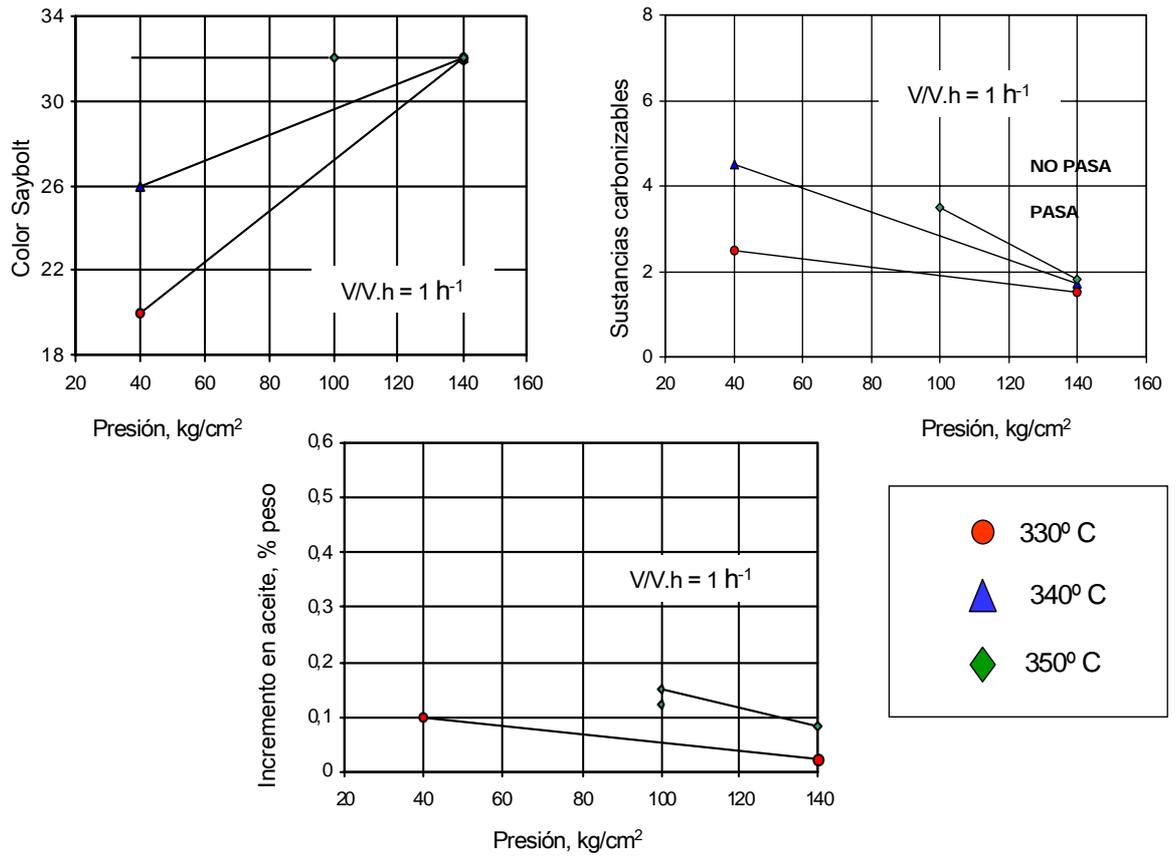


Fig. -4.47. Influencia de la presión, cat. M-7/11.

En la figura 4.48 se pueden apreciar los efectos ya comentados para el catalizador M-7/11, con diferencia de que a 40 kg/cm² no existe, ni siquiera a 0,5 h⁻¹, ninguna temperatura capaz de satisfacer las especificaciones exigidas en color, carbonizables y aceite.

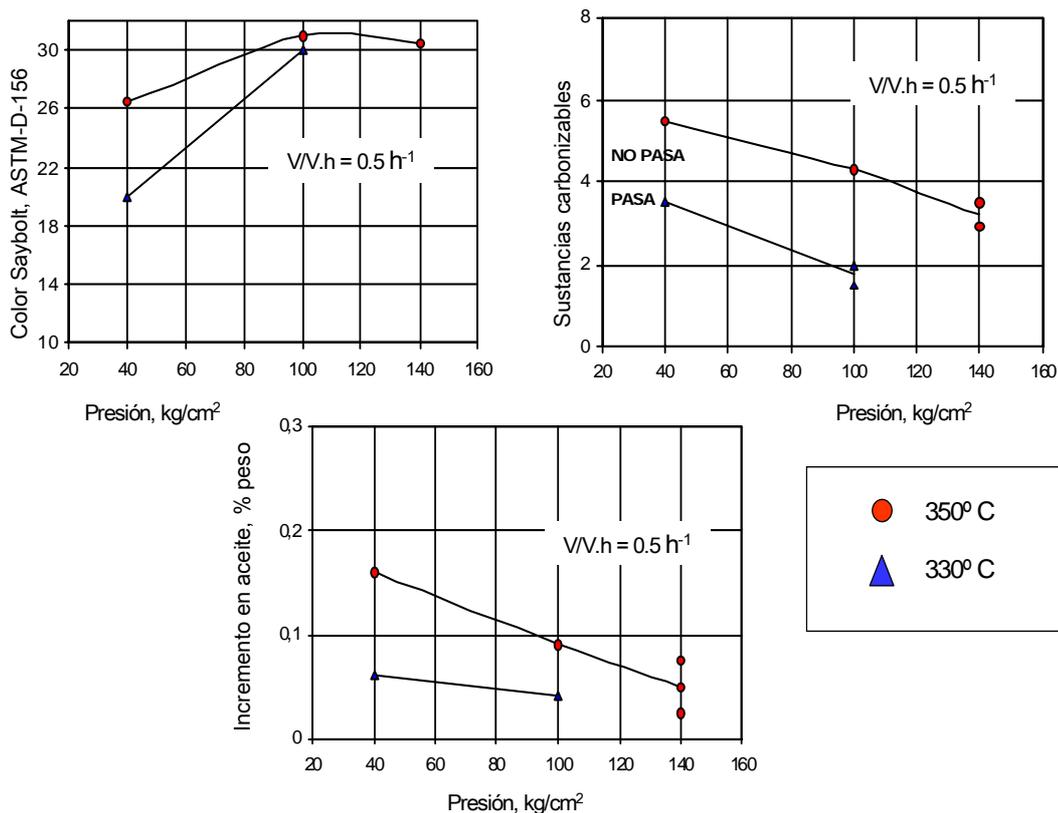


Fig. 4.48. Influencia de la presión, cat. N-240.

Se puede concluir que la influencia de la presión es mayor sobre las propiedades que dependen del craqueo que sobre aquellas que están asociadas a la hidrogenación. A bajas presiones se encuentran favorecidas las reacciones de craqueo, por lo que, para una temperatura determinada, esto supone un mayor incremento del contenido de aceite, y un resultado deficiente en el ensayo de carbonizables. A la inversa, una presión elevada permite operar a una temperatura mayor, mejorándose así la calidad del producto hidrogenado.

4.2.2.3.- Velocidad espacial.

Al aumentar la velocidad espacial disminuyen las reacciones de isomerización y craqueo, mejorando en consecuencia los resultados de carbonizables y contenido de aceite, tal como se desprende de las figuras 4.49 y 4.50. El grado de hidrogenación es también inferior a altas velocidades espaciales, sin embargo, dada la elevada actividad de este catalizador (M-7/11), es posible obtener un producto en especificaciones incluso con 1,5 h⁻¹ y unas condiciones de presión y temperatura en las que otros catalizadores no se pueden ensayar, ni siquiera por encima de 1 h⁻¹.

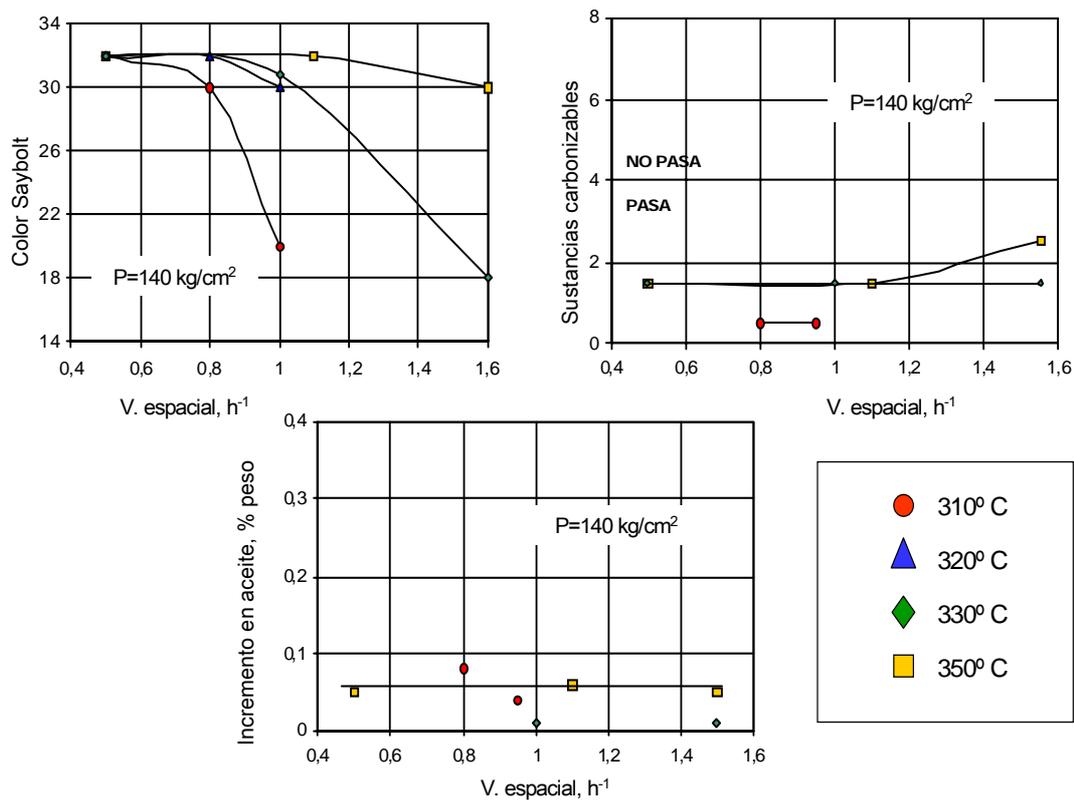


Fig. 4.49.- Influencia de la velocidad espacial, cat M-7/11.

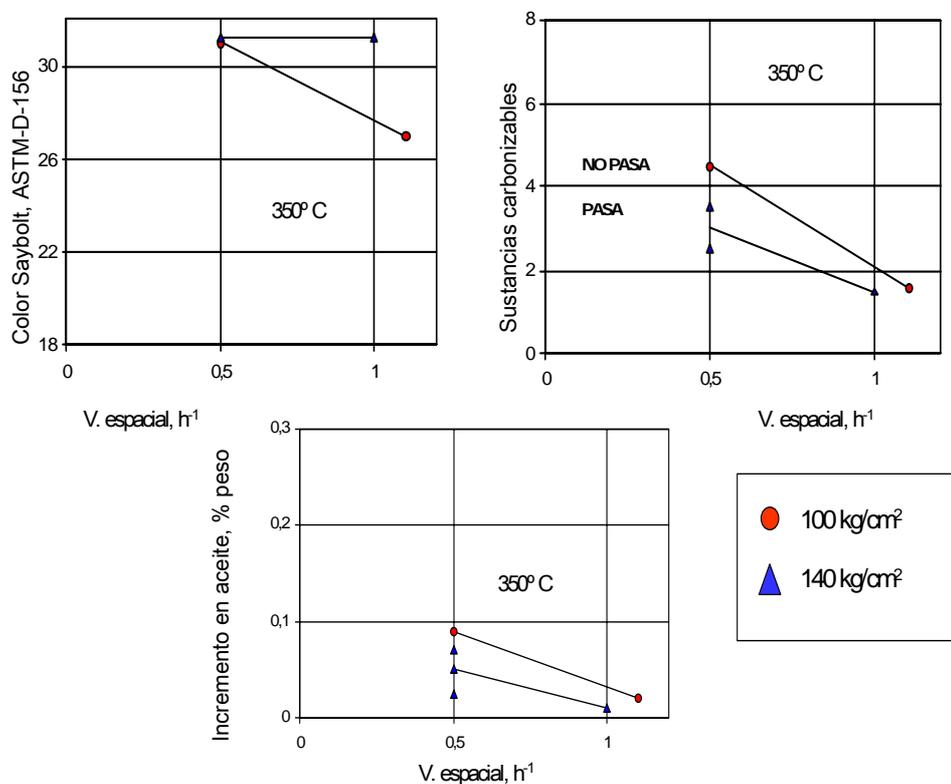


Fig.4.50.- Influencia de la velocidad espacial, catalizador N-240.

4.3.- CALIDAD DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS.

En secciones previas se ha estudiado la selección del catalizador, la influencia de la carga sobre las condiciones de operación y el efecto de éstas sobre algunos parámetros de los productos obtenidos.

En este apartado se van a analizar otras propiedades de las parafinas obtenidas por hidrogenación, sólo citadas en los capítulos anteriores, cuales son sus propiedades de absorción al Ultravioleta, su aptitud para el uso en contacto con sustancias alimentarias, su estabilidad a la luz UV y otros ensayos que dan idea del grado de refino alcanzado. Muchas de estas características serán comparadas con las obtenidas por refino ácido. Aspectos tales como color, y contenido de aceite no van a tratarse aquí por haber sido ampliamente discutidos con anterioridad. Otras propiedades, como la densidad, el punto de fusión, la viscosidad y la penetración no experimentan alteración por los procesos de refino. Las transformaciones debidas a los procesos de refino afectan solamente a componentes de las parafinas que se encuentran en muy pequeña proporción, tales como compuestos aromáticos y polares. Si bien su influencia sobre las características químicas de las parafinas (FDA, absortividad, color, azufre, etc.) es considerable, su eliminación no altera sensiblemente las propiedades anteriormente mencionadas.

En la tabla 4.33 se recogen las características de las parafinas refinadas por ácido e hidrogenación junto al tipo de carga y a las especificaciones a satisfacer.

Tabla 4.33.- Características de las parafinas refinadas, de la carga y especificaciones a cumplir.

	PWS				PWL			
	Especificación	Carga	R. ácido	Hidrog.	Especificación	Carga	R. ácido	Hidrog.
Color Saybolt ASTM-D-156	+30	0,5-2,5 (1)	+30	+30	+30	0,5-2,5 (1)	+30	+30
Índice refracción a 80 °C	-	1,420	1,420	1,420	-	1,428	1,428	1,428
Densidad a 70 °C	-	0,768	0,767	0,768	-	0,776	0,776	0,775
Punto fusión en °C	50±2	51±2	51±2	50±2	57±2	58±2	58±2	57±2
Viscosidad a 210 °F, cSt	3,40±0,20				3,80±0,20			
Penetración a 25 °C, 0,1 mm	20 máx.	18 máx.	18 máx.	20 máx.	15 máx.	13 máx.	13 máx.	15 máx.
Cenizas, % peso	-	0,01 max	Exenta	Exenta	-	0,01 máx	Exenta	Exenta
Azufre, ppm	-	100 máx	5	5	-	200 máx	5	5
Sustancias carbonizables	Pasa	No pasa	Pasa	Pasa	Pasa	No pasa	Pasa	Pasa
Absortividad UV a 290 nm l/g.cm	0,01 máx.	0,023	0,012	<0,01	0,01 máx.	0,023	0,018	<0,01
Ensayo FDA	Pasa	No pasa	Pasa	Pasa	Pasa	No pasa	Pasa	Pasa
Olor	Nulo	Huele	Huele	Nulo	Nulo	Huele	Huele	Nulo
Contenido de aceite, % peso	0,5 máx.							

(1) Color ASTM-D-1500

Tabla 4.33.- Características de las parafinas refinadas, de la carga y especificaciones a cumplir (continuación).

	PWM				PWH			
	Especificación	Carga	R. ácido	Hidrog.	Especificación	Carga	R. ácido	Hidrog.
Color Saybolt ASTM-D-156	>+30	0,5-2,5 (1)	>+30	>+30	>+30	0,5-4,5 (1)	>+30	>+30
Índice refracción a 80 °C	-	1,431	1,431	1,431	-	1,439	1,439	1,439
Densidad a 70 °C	-	0,783	0,781	0,782	-	0,791	0,791	0,791
Punto fusión en °C	62±2	63±2	63±2	62±2	66±2	67±2	67±2	66±2
Viscosidad a 210 °F, cSt	5,10±0,25				6,60±0,25			
Penetración a 25°C, 0,1 mm	15 máx.	13 máx.	13 máx.	15 máx.	20 máx.	18 máx.	18 máx.	20 máx.
Cenizas, % peso	-	0,01 máx.	Exenta	Exenta	-	0,01 máx.	Exenta	Exenta
Azufre, ppm	-	200 máx.	5	5	-	300 máx.	5	5
Sustancias carbonizables	Pasa	No pasa	Pasa	Pasa	Pasa	No pasa	Pasa	Pasa
Absortividad UV a 290 nm l/g.cm	0,01 máx.	0,012	0,019	<0,01	0,01 máx.	0,046	0,031	<0,01
Ensayo FDA	Pasa	No pasa	Pasa	Pasa	Pasa	No pasa	Pasa	Pasa
Olor	Nulo	Huele	Huele	Nulo	Nulo	Huele	Huele	Nulo
Contenido de aceite, % peso	0,5 máx.							

(1) Color ASTM-D-1500

4.3.1.- PARAFINAS MACRO Y SEMIMICROCRISTALINAS: CAMBIOS EXPERIMENTADOS DURANTE SU HIDROGENACION.

4.3.1.1.- Olor.

Las parafinas hidrogenadas en la planta piloto carecen de olor, siempre que hayan sido sometidas a un “stripping” final. Esto representa una significativa ventaja con relación a las parafinas procedentes del refino ácido, que en ocasiones presentan un olor típico desagradable y las hace inutilizables en aplicaciones alimentarias tales como envoltura de quesos, parafinado de

papel, etc. El olor se determinó merced a un panel de expertos, que actuaron de acuerdo con los principios establecidos en la norma ASTM-D-1.833, comentados en el apartado 2.4.1.3.

4.3.1.2.- Azufre.

El bajo contenido de azufre en la alimentación (300 ppm como máximo en parafinas macro y semimicrocristalinas con contenidos de aceite inferiores al 0,5 %) conduce a muestras hidrogenadas con valores inferiores a 5 ppm en todos los casos, para las condiciones seleccionadas para la obtención de parafinas con colores $>+30$ Saybolt. El refino ácido también proporciona muestras de parafina con menos de 5 ppm de azufre.

4.3.1.3.- Carbonizables.

Cuando el contenido de aceite en las parafinas pasa de ciertos límites, éstas no pasan el ensayo de carbonizables aunque posean color Saybolt superior a $+30$. Este aumento del contenido en aceite se produce en las condiciones que más favorecen al craqueo, es decir, a altas temperaturas y bajas presiones y velocidades espaciales.

La justificación de este hecho puede encontrarse en que en cuando se favorece el craqueo se producen compuestos ramificados a partir de las n-parafinas. Estos compuestos, que presentan carbonos terciarios y cuaternarios, son líquidos a temperatura ambiente y se determinan como aceite. Por otra parte, estos compuestos, ramificados, son susceptibles de ser atacados por el ácido sulfúrico concentrado, dando lugar a coloraciones intensas, superiores al límite establecido para sustancias carbonizables.

En la tabla 4.34 se muestra si la eliminación del “stripping” final de la planta afecta a los resultados del ensayo de carbonizables y absortividad al UV de las parafinas obtenidas. La sustitución del “stripping” provoca la aparición del olor característico a H_2S . La presencia de H_2S , en las muestras hidrogenadas no produce alteración alguna en los análisis de sustancias carbonizables y absortividad al ultravioleta (Tabla 4.34). Esta experiencia se ha realizado para conocer las consecuencias que tendría un posible fallo durante la operación de “stripping”.

Tabla 4.34.-Influencia del “stripping” sobre las propiedades de las parafinas.

Planta piloto	H-1		H-2	
	1	2	1	2
Muestra				
Color Saybolt	+20	+20	+28	+28
Sustancias carbonizables, ASTM-D-612	Pasa	Pasa	No pasa	No pasa
Sustancias carbonizables, CFR-324 LN-67 T:				
a) Variante B	< n° 1	< n° 1	5	5
b) Variante C, densidad óptica	0,15	0,16	0,50	0,48
Transmitancia de la capa ácida a 580 nm	78	79	53	53
Absortividad al ultravioleta a 290 nm l/g.cm	-- Menor de 0,01 --		---Menor de 0,01---	

Muestra n° 1: con “stripping”

Muestra n° 2: sin “stripping”

Ya se ha mencionado que el ensayo de carbonizables no es muy selectivo y que, aunque indica el grado de refinado de una parafina, no es concluyente en cuanto a poder definir si una parafina que pase este ensayo es apta para ser utilizada con fines alimentarios. El único ensayo que puede dictaminar acerca de esta última cualidad de las parafinas es el FDA. Entre ambos ensayos no existe una correlación, por lo que hay muestras que pasan uno y no el otro.

El ensayo FDA es muy riguroso y su sensibilidad acusa concentraciones de productos cancerígenos inferiores a 1 ppm. Esto se ha demostrado añadiendo 1 ppm de productos cancerígenos (fenantreno, benzopireno, derivados del colantreno, etc.) a una parafina que pasaba el ensayo FDA. Después de esta adición la parafina dista mucho de pasar el ensayo FDA, aunque siga pasando el ensayo de carbonizables. La no correspondencia entre ambos métodos estriba en las acusadas diferencias en cuanto a su principio

4.3.1.4.- Absorción directa a la luz ultravioleta.

El ensayo consiste en la disolución de la parafina en isooctano y medida de la absortividad frente a isooctano como blanco a 290 nm. El método resulta inadecuado para estimar la concentración total de hidrocarburos poliaromáticos (HPA) a nivel de ppm. Además, las bandas de absorción en el intervalo 250-300 nm se deben fundamentalmente a hidrocarburos mono y diaromáticos; en el intervalo 300-400 nm las bandas, representativas de los PAHs, son mucho

menos intensas y de ahí la falta de sensibilidad del método. Resulta sin embargo obligatoria su realización por figurar en las especificaciones de algunas farmacopeas europeas, siendo también interesante como método para comparar el efecto de las variables de operación sobre la hidrogenación alcanzada.

Cuando se aplica este método a las parafinas PWS y PWM, los valores de absorptividad disminuyen con la severidad de las condiciones de la hidrogenación (figuras 4.51 y 4.52). En las parafinas PWH no puede observarse el citado efecto, pues al realizarse la hidrogenación a temperaturas superiores a 300 °C, el grado de saturación de los aromáticos es tan elevado que no pueden resolverse los espectros de absorción.

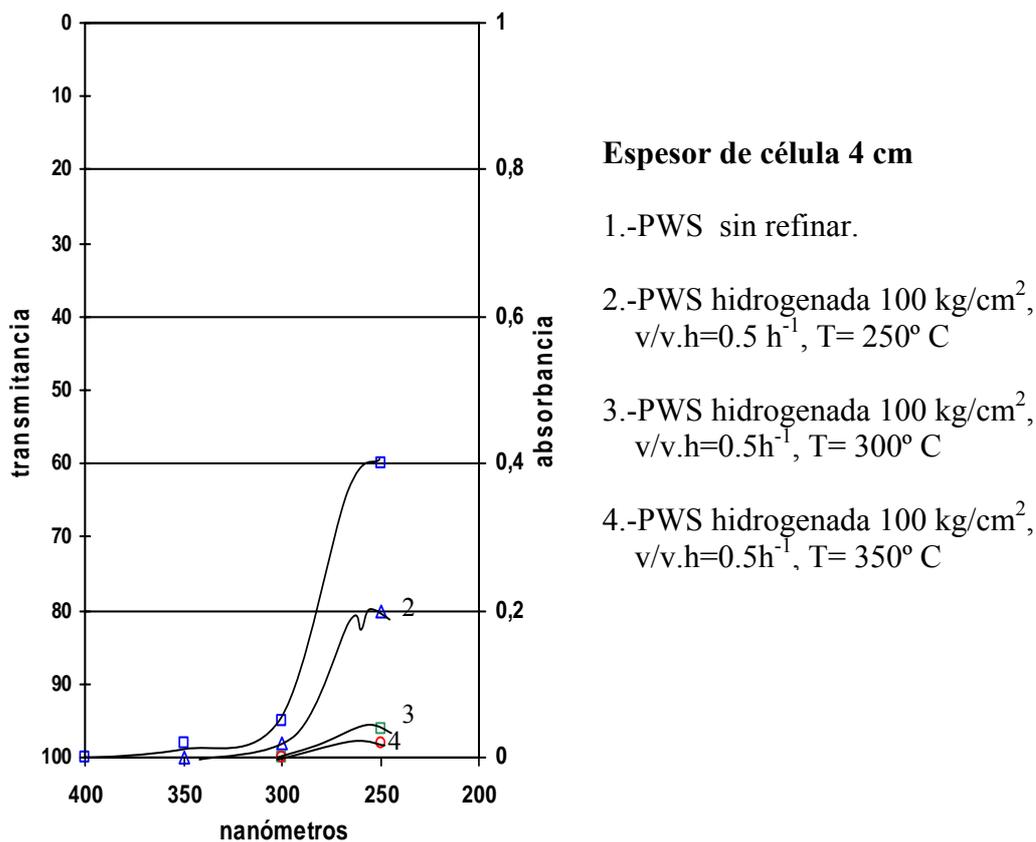


Figura 4.51.- Absorbancia de la parafina PWS.

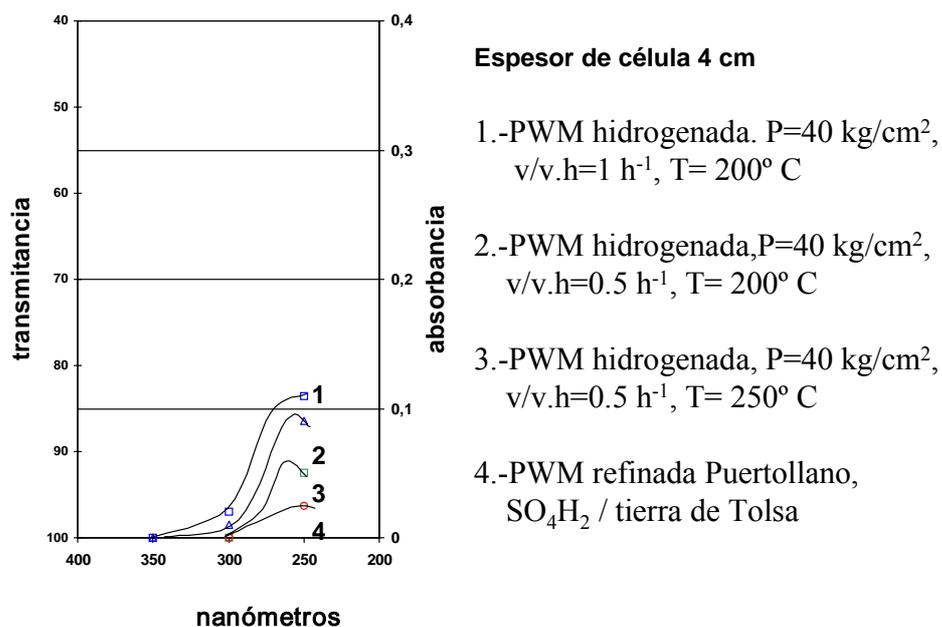


Figura 4.52.- Absorbancia de la parafina PWM.

En la figura 4.53 pueden verse los espectros ultravioletas de las diferentes alimentaciones y en la tabla 4.35 las absorbancias determinadas en cada caso. La parafina PWC-II procede de Cartagena siendo equivalente a la PWH de Puertollano.

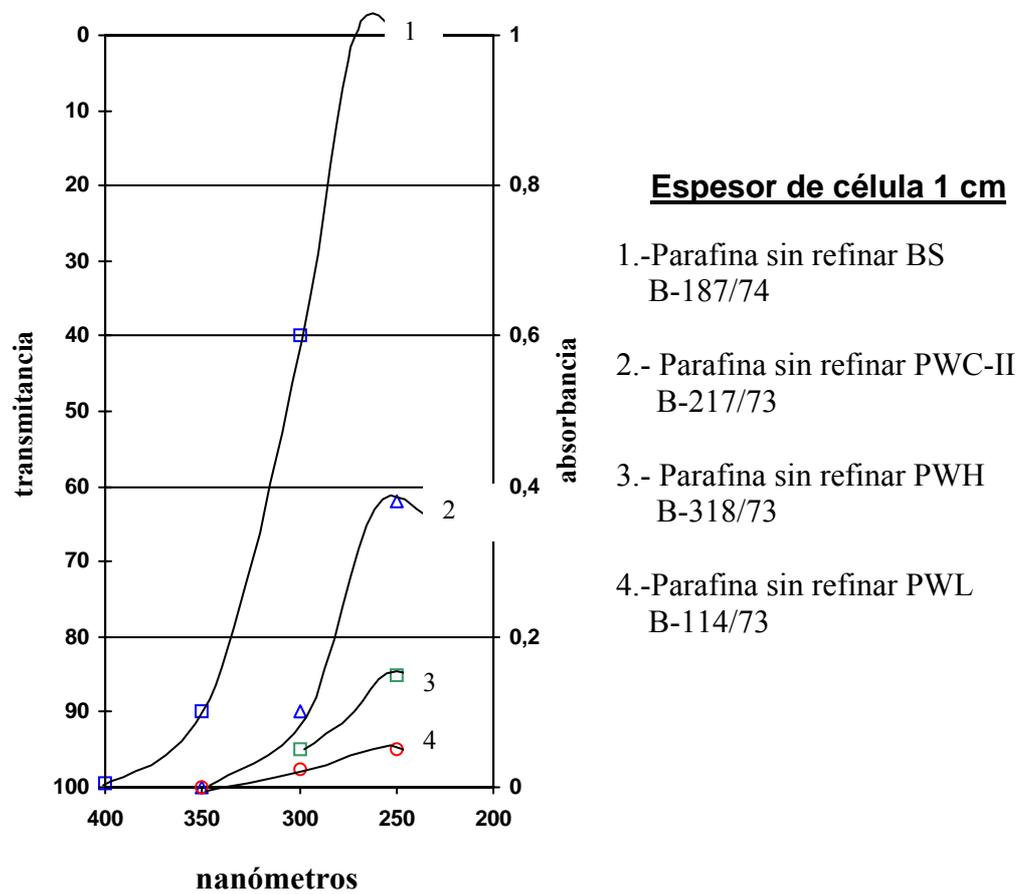


Figura 4.53.- Absorbancias de parafinas sin refinar.

Tabla 4.35.- Absortividad al ultravioleta de parafinas, ASTM-D 2008.

MUESTRA	Condiciones de refino por hidrogenación			Absortividad	
	P. Kg/cm ²	T. °C	v/v x h	290 nm	260-270 nm
PWS	Parafina	Sin refinar	B-179/74	0,023	0,076
PWS	100	250	0,5	Menor 0,01	0,046
PWS	100	300	0,5	Menor 0,01	0,008
PWS	100	350	0,5	Menor 0,01	0,005
PWM	Parafina	Sin refinar	B-155773	0,012	0,022
PWM	40	200	1,0	Menor 0,01	0,016
PWM	40	250	0,5	Menor 0,01	0,010
PWM	40	300	0,5	Menor 0,01	0,004
PWH	Parafina	Sin refinar	B-138/73	0,046	0,137
PWH	60	350	0,5	Menor 0,01	0,027
PWH	100	350	0,5	Menor 0,01	0,020
PWH	150	300	0,5	Menor 0,01	0,025
PWL	Parafina	Sin refinar	B-114/73	0,023	0,034
PWC-II	Parafina	Sin refinar	B-217/73	0,112	0,331
PWBSL	Parafina	Sin refinar	B-187/74	0,608	Mayor 1

Como puede observarse en la tabla 4.35, en todas las muestras de parafinas macrocristalinas y semimicrocristalinas refinadas por hidrogenación la absorptividad a 290 nm es inferior a 0,01, siendo éste el valor especificado por las farmacopeas europeas.

4.3.1.5.- Ensayo FDA

El principio de este ensayo y su descripción fueron detallados en el punto 3.4.6. Añadir que, si la absorbancia por cm de longitud de célula, excede de los siguientes límites, se pasa a una segunda fase:

Absorbancia máxima por cm en nm:

* 280-289	0,15 máx.
* 290-299	0,12 máx.
* 300-359	0,08 máx.
* 360-400	0,02 máx.

En la segunda fase del método los PAH se concentran en disolución de isooctano con borohidruro sódico y se eluyen en una columna rellena con óxido de magnesio y celita. Si de nuevo se superan los límites anteriores la parafina se rechaza definitivamente para fines alimentarios.

En las tablas 4.36 y 4.37 se recogen los resultados obtenidos para las parafinas PWM y PWH, después de la hidrogenación. Ambas parafinas pasan el ensayo FDA en su primera fase, al igual que las refinadas con ácido y tierras. Los espectros de absorción del extracto que contiene los PAH pueden verse en las figuras 4.54 y 4.55

Tabla 4.36.- Parafinas PWM, análisis y ensayos FDA.

Muestra n°		1	2	3	4
Condiciones de refino		-----Hidrogenación -----			SO ₄ H ₂ /Tierra Puertollano
Presión, kg/cm ²		40	40	40	-
Temperatura, °C		200	200	250	-
V. espacial, h ⁻¹		1	0,5	0,5	-
Caudal H ₂ , lNH ₂ /l Parafina		500	500	500	-
Absorbancia/cm. 1^a	Valor máx.				
Etapa (FDA)					
280-289 nm	0,15	0,140	0,093	0,029	0,055
290-299 nm	0,12	0,109	0,077	0,029	0,038
300-359 nm	0,08	0,074	0,049	0,017	0,026
360-400 nm	0,02	0,007	0,008	0,001	0,001
Conclusiones ensayo FDA	-	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa
Análisis					
Color Saybolt, ASTM-D-156		+27	+30	+30	+30
Viscosidad a 210 °F, ASTM-D-445		4,82	4,89	4,85	4,91
Aceite, en % en peso, ASTM-D-721		0,08	0,05	0,04	0,11
Penetración a 25 °C, ASTM-D-1321		12	12	12	11
Punto de fusión en °C		63	63	63	62
Absortividad U.V a 290 mm, l/g.cm, ASTM-2008		----- Menor 0,01 -----			0,019
Sustancias carbonizables, ASTM-D-612		No pasa	Pasa	Pasa	Pasa
Sustancias carbonizables, CFR-LN-67T		7	1	1	2
a) Variante B		0,65	0,23	0,20	0,23
b) Variante C, densidad óptica					

En la tabla 4.36 puede observarse cómo a medida que las condiciones de hidrogenación son más severas se obtienen menores valores de absorbancia en todo el intervalo estudiado, alcanzándose para 40 kg/cm², 250 °C y 0,5 h⁻¹ resultados mejores que los debidos al refino ácido.

Tabla 4.37.- Parafinas PWH, análisis y ensayos FDA.

Muestra n°		1	2	3	4
Condiciones de refinó					SO ₄ H ₂ /Tierra Puertollano
Presión, kg/cm ²		60	100	100	-
Temperatura, °C		350	350	350	-
V. espacial, h ⁻¹		0,5	0,5	0,7	-
Caudal H ₂ , lNH ₂ /l parafina		500	500	500	-
Absorbancia/cm. 1^a Etapa (FDA)	Valor máx.				
280-289 nm	0,15	0,088	0,036	0,028	0,02
290-299 nm	0,12	0,089	0,048	0,038	0,01
300-359 nm	0,08	0,078	0,066	0,060	0,01
360-400 nm	0,02	0,018	0,008	0,009	0,00
Conclusiones ensayo FDA	-	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa
Análisis					
Color Saybolt, ASTM-D-156		+27	+30	+28	+30
Viscosidad a 210 °F, ASTM-D-445		6,44	6,40	6,42	6,50
Aceite, en % en peso, ASTM-D-721		0,38	0,51	0,55	0,39
Penetración a 25 °C, ASTM-D-1321		19	20	20	15
Punto de fusión en °C		66	66	66	67
Absortividad U.V a 290 nm, l/g.cm, ASTM-2008		----- Menor 0,01 -----			0,03
Sustancias carbonizables, ASTM-D-612		No pasa	Pasa	Pasa	Pasa
Sustancias carbonizables, CFR-LN-67T					
a) Variante B		4-5	2-3	2-3	2-3
b) Variante C, densidad óptica		0,45	0,30	0,31	0,29

En la tabla 4.37 puede comprobarse que la parafina semimicrocristalina PWH, la más representativa de la producción, y para la que se diseñará la planta industrial, pasa el ensayo FDA en su primera etapa cuando se hidrogena, con el catalizador N-220, a 100 kg/cm², 350 °C y 0,5 h⁻¹. El resto de los resultados, muy satisfactorios, son: color > +30 y absortividad a 290 nm <0,01.

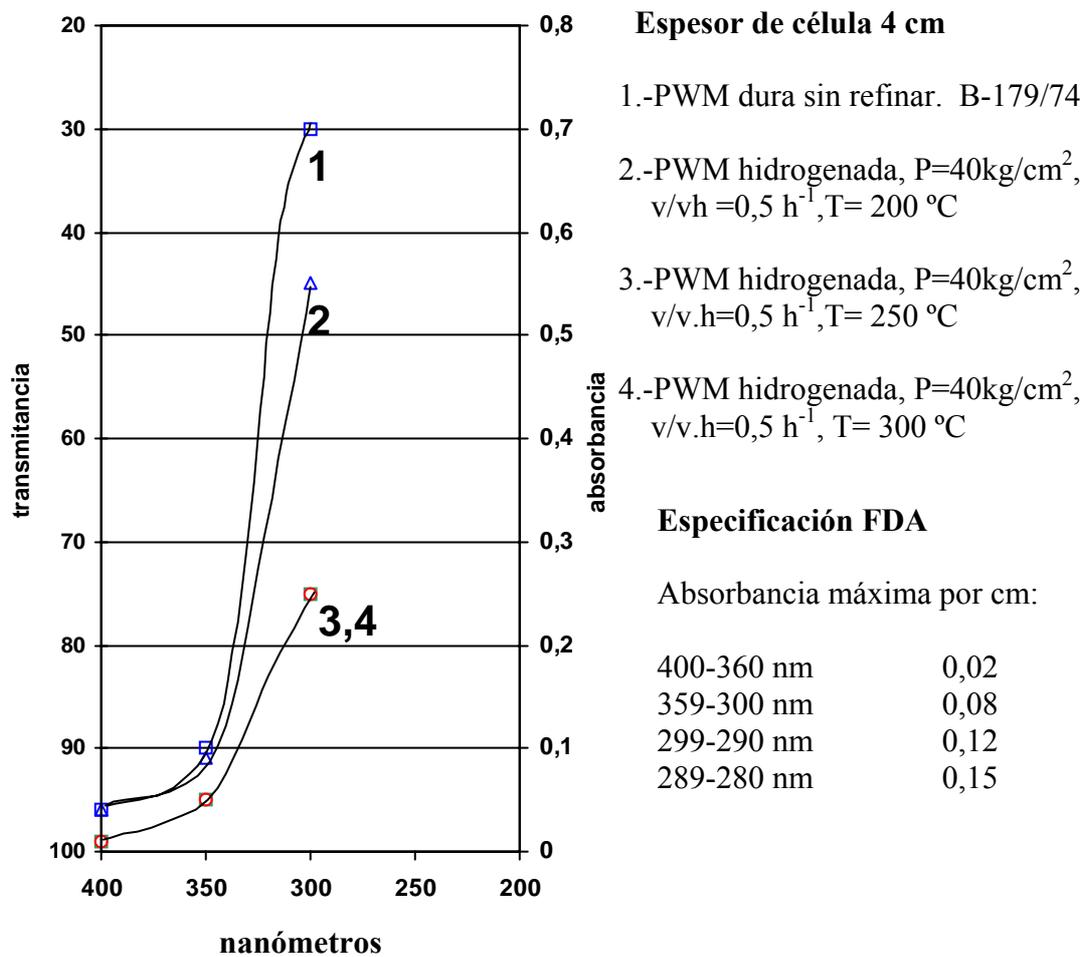


Figura 4.54.- Parafinas PWM. Ensayo FDA, primera fase.

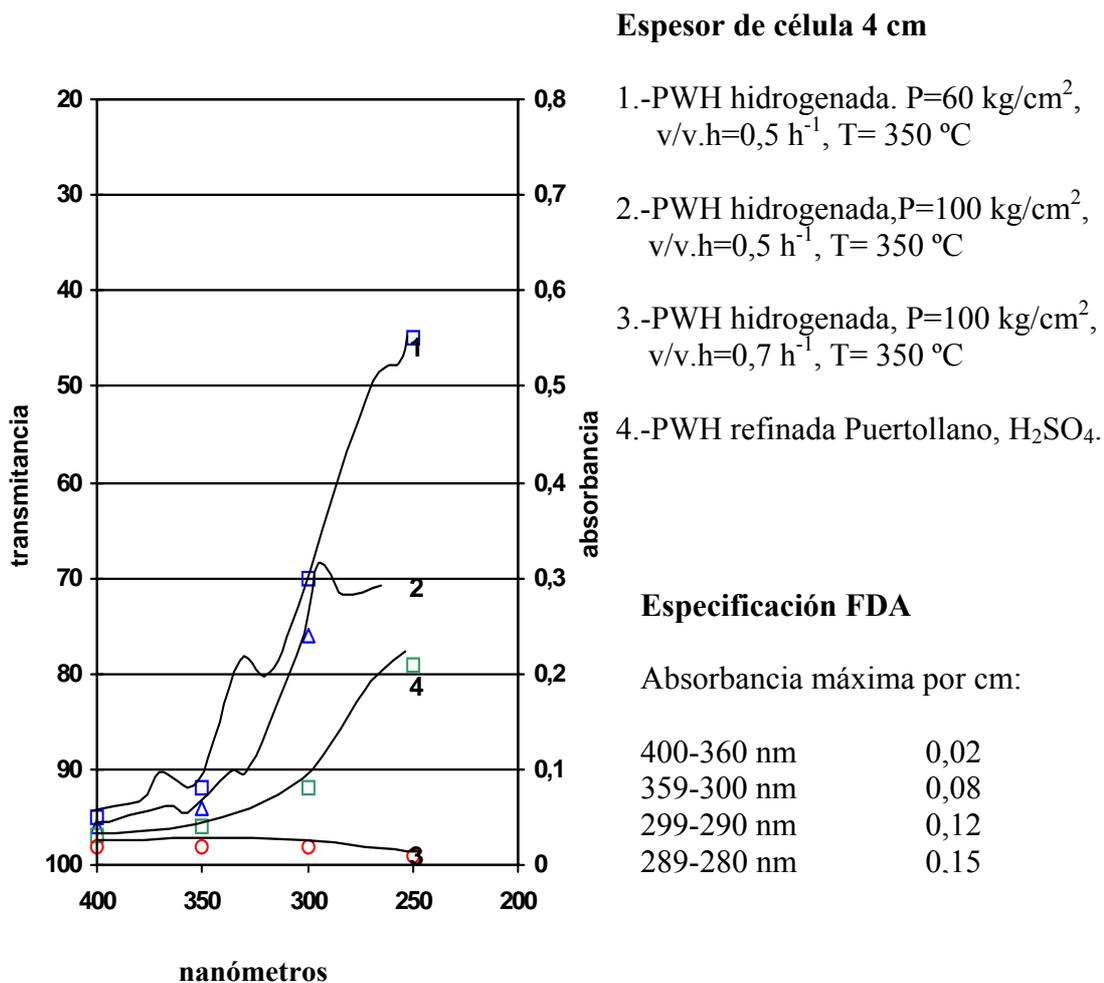


Figura 4.55.- Parafinas PWH. Ensayo FDA, primera fase.

4.3.1.6.- Estabilidad térmica.

Con este estudio se pretende conocer el comportamiento del color de las parafinas hidrogenadas frente al calor, comparándose con las parafinas refinadas con ácido-tierras en Puertollano. En las experiencias realizadas las muestras se sometieron a un tratamiento térmico en estufa a varias temperaturas y tiempos diferentes. En la tabla 4.38 se recogen los resultados obtenidos con los diferentes tipos de parafinas tratadas

Tabla 4.38.- Estabilidad térmica de las parafinas PWS y PWH.

Muestra	Temperatura, °C	Tiempo, h	Color Saybolt	
			Inicial	Final
PWS Hidrogenada	100	74	+30	+26
PWH Hidrogenada B 165/73 (1)	100	144	+30	+27
Idem	100	288	+30	+22
PWS sin refinar	100	144	0,5 (2)	1 (2)
PWH, Puertollano Acido-tierras	130	2	>+30	+20
PWH, hidrogenada (1)	130	2	>+30	+21
PWH Puertollano Acido-tierras	200	1	>+30	-13
PWH, Hidrogenada (1)	200	1	>+30	-15

(1) Refinada en planta piloto con catalizador N-198 a 60 kg/cm^2 , 310°C , $0,5 \text{ h}^{-1}$, y $500 \text{ IN H}_2/\text{l}$ parafina.

(2) ASTM-D-1500

Como puede observarse, la variación del color a 100°C de la parafina PWH hidrogenada es de tan sólo 3 unidades Saybolt a las 144 h y de 8 unidades a las 288 h. El cambio es más acusado para la PWS hidrogenada, donde el color disminuye 4 unidades en 74 h.

Los cambios son más acusados a temperaturas superiores: a 130°C y 2 h de tratamiento la parafina PWH hidrogenada tiene una caída de color similar a la experimentada a 100°C después de 288 h. La degradación del color es muy similar, tanto a 130°C como a 200°C , para las parafinas PWH hidrogenadas o refinadas con ácido sulfúrico y tierras. En la figura 4.56 se ha representado la estabilidad del color de las parafinas PWH hidrogenadas y sin refinar a diversas temperaturas y tiempos.

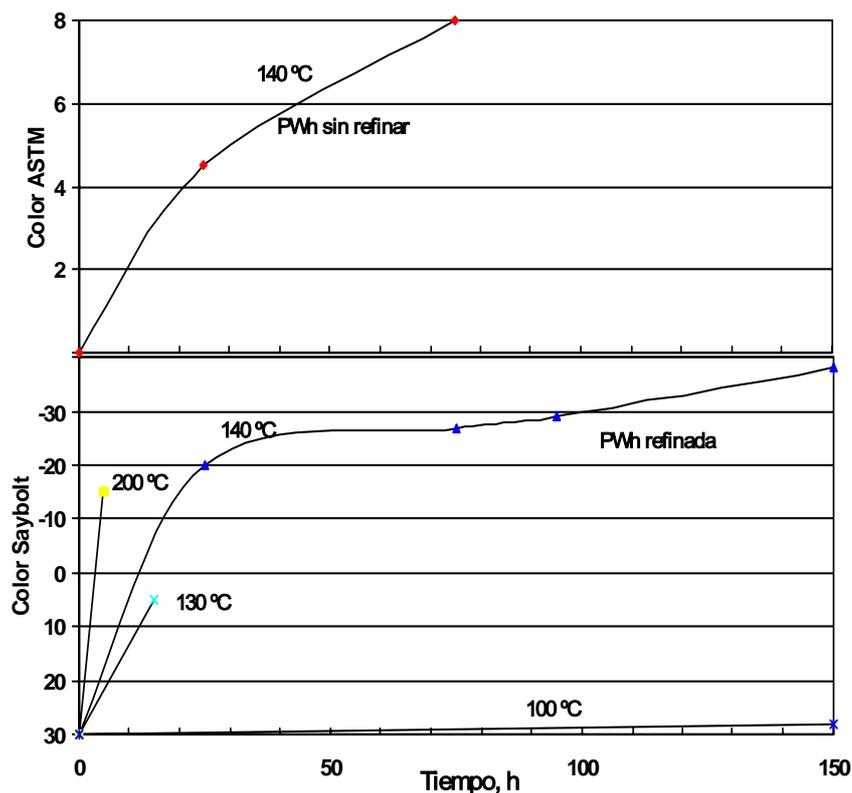


Figura 4.56.-Estabilidad térmica de la parafina PWH

A 140 °C y con 24 h de tratamiento las muestras con color $> +30$ se salen fuera de la escala Saybolt. En cuanto a la parafina PWH sin refinar, calentada a 140 °C se degrada lentamente al principio, pasando en las primeras 24 h de $< 4,5$ a 4,5 en la escala ASTM, saliéndose de la escala ASTM ($>$ de 8) a partir de las 72 h.

Dado que en la oxidación de las parafinas se producen peróxidos, se ha analizado su evolución en la parafina PWH hidrogenada y sin refinar. Los resultados obtenidos se recogen en la figura 4.57. Como puede observarse, el contenido inicial de peróxidos es nulo en ambas muestras, aumentando más rápidamente en el intervalo 0-24 h en la parafina sin refinar. A partir de las 24 horas el contenido en peróxidos crece más lentamente, aminorándose las diferencias entre ambas muestras hasta prácticamente coincidir a las 144 h.

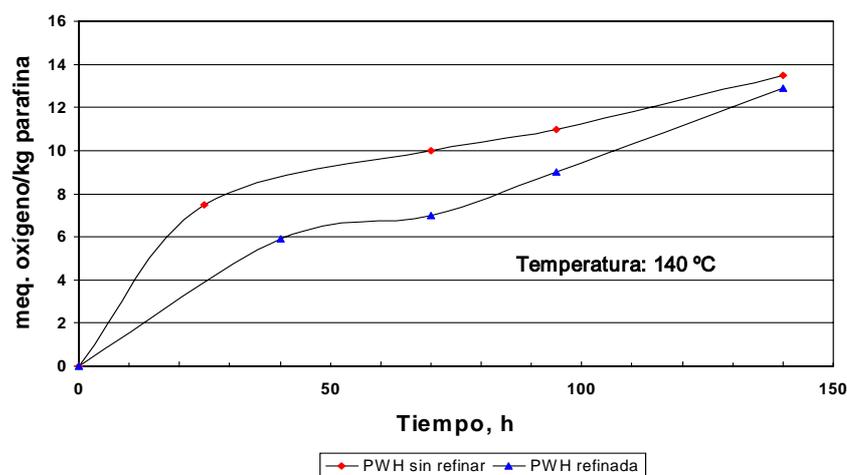


Figura 4.57.- Estabilidad a la oxidación de la parafina PWH. Formación de Peróxidos.

Respecto al contenido en aceite, se comprobó que a 100 °C permanece inalterable después de 288 h, para las muestras hidrogenadas de PWH y PWS e incluso en la muestra de PWS sin refinar. Estos análisis se efectuaron por partida doble, en muestras contenidas en recipientes metálicos y en vasos de vidrio, obteniéndose los mismos resultados en ambos casos. También se observó que la evolución del color era independiente de la naturaleza del recipiente.

De lo expuesto anteriormente se deduce que tanto la temperatura como el tiempo de calentamiento influyen sobre la estabilidad del color, y especialmente a partir de los 130-140 °C. También se deduce que a temperaturas de 100 °C o inferiores la parafina refinada es bastante estable; a 100 °C después de 50 h el color solo disminuye en 2 unidades Saybolt. Debe procurarse no sobrepasar esta temperatura durante el almacenamiento de la parafina hidrogenada para mantener las propiedades alcanzadas en el refino.

4.3.1.7.- Estabilidad a la luz Ultravioleta.

Los compuestos polares y los hidrocarburos con carácter aromático pronunciado son inestables a los rayos UV. Si estos compuestos no se eliminan en el transcurso del refino, la parafina oscurece ante las radiaciones ultravioleta.

Para medir este comportamiento, las parafinas PWH hidrogenadas y refinadas con ácido se sometieron durante 30 h a la intensidad de la luz emitida por una lámpara de 1500 Lux. Su color evolucionó desde +30 Saybolt a +10/+12, por lo que la estabilidad que le confieren ambos refinados frente a este tipo de alteración es muy similar.

4.3.2.-CALIDAD DE LAS PARAFINAS MICROCRISTALINAS.

En las refinerías de Puertollano y Cartagena se dispone de materias primas adecuadas para obtener parafinas microcristalinas, aunque éstas no se fabrican ya que no admiten el refino ácido y, el tratamiento con tierras decolorantes, al que también son muy refractarias, no mejora su color sensiblemente.

4.3.2.1.- Propiedades de las parafinas hidrogenadas.

Durante este estudio, se han hidrogenado dos parafinas microcristalinas con catalizador N-220 de Ni-W en las condiciones recogidas en el apartado 4.2.1.5 (tabla 4.31). De las diferentes muestras obtenidas en planta piloto se seleccionaron dos, una de cada materia prima, para realizar ensayos complementarios de azufre, absortividad, FDA, etc. Los resultados de los mismos se recogen en la tabla 4.39

Color. La hidrogenación permite obtener una amplia gama de colores en la escala ASTM-D-1500, aunque difícilmente puede conseguirse que las parafinas microcristalinas hidrogenadas posean un color capaz de medirse en la escala Saybolt, salvo una hidrogenación a elevada temperatura, que lógicamente repercute en un importante incremento en el contenido en aceite, en un acusado descenso de la viscosidad y, en general, en una pérdida esencial de las propiedades físicas. La hidrogenación permite pasar de colores superiores a 8 en la escala ASTM a colores comprendidos entre 0,5 y 2, según la severidad del tratamiento, lo que significa pasar de productos de aspecto pardo-negruzco a otros de color blanco-marfil.

Contenido en aceite. Para mantener esta propiedad por debajo del 2 %, que se considera un límite aceptable para este tipo de productos, caben dos opciones:

- Partir de contenidos próximos al 1,5 % y controlar la severidad para que no produzcan incrementos superiores al 0,5 %.
- Bajar el contenido de aceite durante el desaceitado de la gacha de Bright Stock a niveles inferiores al 1 %, pudiéndose trabajar en este caso en condiciones mas severas. Contra esta opción está el bajo rendimiento que se alcanza en la operación industrial cuando se pretende bajar en la misma del 1 % de aceite

Tabla 4.39.- Características analíticas de las parafinas microcristalinas obtenidas por hidrogenación.

Muestra n°:	PWB sin refinar	4/95-F sin refinar	PWB hidrogenada (1)		4/95-F hidrogenada (1)	
Color, ASTM-D-1500	> 8	L 7	2		L 1,5	
Punto de fusión en °C	72,2	79,4	72,2		79,4	
Viscosidad a 210 °F, cSt	15,71	17,12	14,14		16,16	
Densidad 90/4, °C	0,802	0,801	0,799		0,799	
Indice de refracción, 90 °C	1,445	1,445	1,443		1,443	
Penetración a 25 °C, ASTM-D-1321	21	17	27		21	
Aceite en % en peso, ASTM-D-721	1,06	1,21	1,79		1,33	
Azufre Lecco, ppm	3900	3100	Menor 50			
Absortividad al ultravioleta, a 290 nm, ASTM-2008, l/g.cm	0,64	0,57	0,04		0,05	
Estabilidad térmica a 140 °C en 1 h, Color ASTM-1500	-	L 7,5	L 2,5		L 2	
Ensayo FDA						
Federal Register, 8-7-1.964						
<u>Absorbancia</u>	<u>valor máx. especific.</u>		<u>1ª Etapa</u>	<u>2ª Etapa</u>	<u>1ª Etapa</u>	<u>2ª Etapa</u>
280-289 nm	0,15	-	∞	0,57	∞	0,61
290-299 “	0,12	-	∞	0,65	∞	0,61
300-359 “	0,08	-	∞	1,01	∞	0,90
360-400 “	0,02	-	0,20	0,12	0,15	0,10
Conclusiones ensayo FDA		-	No pasa	No pasa	No pasa	No pasa

(1)140 kg/cm², 360 °C, 0,3 h⁻¹, 875 vol/vol alim.

Azufre. Como puede verse, se produce una gran disminución del mismo como consecuencia de la hidrodesulfuración de los compuestos polares sulfurados.

Absortividad al ultravioleta. Puede observarse que se produce una notable disminución de la misma como consecuencia de la hidrogenación de los compuestos aromáticos. Esta propiedad no es exigida a las parafinas microcristalinas como criterio de aptitud para uso alimentarios.

Calidad FDA. De todas las muestras hidrogenadas se seleccionaron dos, obtenidas en condiciones especialmente severas, no superando ninguna de ellas los límites de absorbancia del ensayo, por lo que los tipos microcristalinos estudiados no son, en consecuencia, aptos para ser empleados en contacto con sustancias alimentarias, si en la aplicación final a la que se destinan entran como componente único, caso que no suele darse en la práctica.

4.3.2.2.-Susceptibilidad de las parafinas microcristalinas hidrogenadas al refino con ácido y tierras.

Generalmente, las parafinas microcristalinas no admiten un refino con ácido sulfúrico concentrado, por atacar éste, no sólo a sus compuestos aromáticos, fácilmente sulfonables, sino también a sus estructuras parafínicas muy ramificadas. Por otro lado, al ser alto el punto de fusión de estas parafinas debe elevarse la temperatura de tratamiento, intensificándose así el ataque ácido. Se produce en consecuencia una carbonización parcial del producto con formación de barros ácidos, solubles en la propia parafina, que no se separan fácilmente por decantación.

Después de la hidrogenación, sin embargo, las parafinas sí pueden ser refinadas por el ácido sulfúrico concentrado, aun cuando la decantación siga siendo difícil. El tratamiento con ácido y tierras se aplicó a las dos muestras a las que se había realizado el ensayo FDA y a otras dos obtenidas en condiciones algo más severas (10 °C más de temperatura) y que daban un color ASTM de partida más bajo. Después de la neutralización y tratamiento con tierra se obtienen productos con color Saybolt superior a +30 y que pasan los ensayos FDA y de sustancias carbonizables, realizado a temperatura de 85 °C (tabla 4.40). La razón de esta mejor susceptibilidad al refino ácido puede encontrarse en la cantidad de compuestos polares y aromáticos eliminados durante la hidrogenación, que se cifra en un 5 % respecto al valor inicial. El rendimiento de esta operación es bajo (88-90 % en peso), debido en parte a la abundante cantidad de barros formados y a su difícil decantación, que determina pérdidas de producto. En la tabla 4.41 se recogen las condiciones de tratamiento con ácido y tierras.

Tabla 4.40.- Refino adicional por ácido y tierras adsorbentes de las parafinas microcristalinas hidrogenadas.

Muestra n°:	PWB sin refinar	4/95-F sin refinar	PWB Hidrogenada (1)	4/95-F Hidrogenada (1)	BSL Hidrogenada (2)	4/95-F Hidrogenada (2)
Color original, ASTM-1500	Mayor 8	L 7	2	L 1,5	L 0,5	L 0,5
Tratamiento ácido y tierras	-- No lo admiten --		---- Dificil decantación de barros ácidos ----			
Color Saybolt, ASTM-156, después del tratamiento	-	-	----- Mayor de +30 -----			
Ensayo FDA:	Valor					
Absorbancia/cm	Máx. especific.		-	-	1ª Etapa	1ª Etapa
280-289 nm	0,15				0,12	0,11
290-299 “	0,12				0,09	0,10
300-359 “	0,08				0,06	0,07
360-400 “	0,02				0,01	0,01
Conclusiones ensayo FDA					Pasa	Pasa

(1)140 kg/cm², 360 °C, 0,3 h⁻¹ y 875 H₂ l/l

(2)140 kg/cm², 370 °C, 0,3 h⁻¹ y 600 H₂ l/l

Tabla 4.41.- Condiciones del refino ácido/tierras.

Condiciones del tratamiento	PWB
Temperatura de refino, °C	85±5
Acido sulfúrico concentrado, % peso	1
Tiempo de agitación, min	8
Tiempo de decantación, min	20
Neutralización, % en peso de Ca(OH) ₂	2
Tierra de Tolsa, % en peso	4
Tiempo de tratamiento, cal más tierra, min	20
Temperatura de tratamiento, cal y tierras, °C	110
Atmósfera	N ₂
Rendimiento, % en peso	88-90

4.3.2.3.-Susceptibilidad de las parafinas microcristalinas hidrogenadas al refino con tierras.

Las parafinas microcristalinas sin refinar, debido a su elevado contenido en compuestos polares y color, son muy refractarias al tratamiento con tierras adsorbentes. En contacto con un 4 % sepiolita activada, no puede conseguirse un color inferior a 3,5 en la escala ASTM-D-1500.

En cambio las parafinas PWB hidrogenadas son más susceptibles a este tratamiento habiendo sido sometidas dos de ellas a dos procesos distintos:

- Tratamiento en continuo, mediante percolación, a través de sepiolita (Tolsa 30/60). El color de la parafina original (1-3 en la escala ASTM-D-1500) logra reducirse hasta un valor inferior a 0,5, sin embargo, la capacidad adsorbente de la tierra es muy limitada: sobre los 100 kg de parafina/kg de tierra.
- Tratamiento en discontinuo, con agitación en atmósfera de nitrógeno. Mediante un tratamiento con un 4 % de tierra, las parafinas hidrogenadas adquieren un aspecto transparente, en estado fundido, con un color Saybolt que varía desde +26 a >+30, dependiendo de su color original. En la tabla 4.42 donde se recogen los resultados obtenidos se observa que en ninguno de los casos se satisface el ensayo FDA. En la tabla 4.43 se dan las condiciones de este tratamiento.

Tabla 4.42.- Refino adicional con tierras adsorbentes de las parafinas microcristalinas hidrogenadas.

Muestra nº:	PWB sin refinar	4/95-F sin refinar	PWB Hidrogenada (1)	4/95-F Hidrogenada (1)	BSL Hidrogenada (2)	4/95-F Hidrogenada (2)
Color original, ASTM-1500	Mayor 8	L 7	2	L 1,5	L 0,5	L 0,5
Tratamiento con sepiolita de Tolsa						
Color ASTM-1500	L 4,5	L 4	-	-	-	-
Color Saybolt, ASTM-156	-	-	+26	+28	-- Mayor de +30 --	
Ensayo FDA	-	-	No pasan			

(1)140 kg/cm², 360 °C, 0,3 h⁻¹ y 875 H₂ l/l

(2)140 kg/cm², 370 °C, 0,3 h⁻¹ y 600 H₂ l/l

Tabla 4.43.- Condiciones del tratamiento con tierras adsorbentes.

Condiciones de refino	Tierra de Tolsa
Temperatura de tratamiento, °C	110
% en peso de sepiolita	4
Tiempo de agitación, min	20
Atmósfera inerte	N ₂
Rendimiento en % en peso	92-94

4.3.2.4.- Calidades posibles a obtener en función del grado de refino.

En la tabla 4.44 se indican las distintas opciones que, en función de los trabajos realizados, se presentan para la fabricación de parafinas de Bright Stock de Puertollano.

Tabla 4.44.- Calidades posibles de las parafinas microcristalinas en función del tipo de refino.

TIPO:	A	B	C	D	E	F
Color, ASTM-1500	> 8	L 4,5	L 2,5	L 0,5	-	-
Color Saybolt, ASTM-156	-	-	-	-	+28 min	+30 min
Ensayo FDA	No pasan					Pasa
Viscosidad a 210 °F, cSt	15-16	15-16	----- 14-15 -----			
Aceite en % en peso	----- 1-2 -----					
Penetración a 25 °C	20±5	20±5	----- 25±5 -----			
Punto de fusión en °C	----- 72±2 -----					

REFINO APLICADO :

Tipo A: Parafina sin refinar

Tipo B: Refinada con un 4% de sepiolita de Tolsa

Tipo C: Hidrogenada, sin tratamiento posterior

Tipo D: Hidrogenada y percolada sobre sepiolita de Tolsa 30/60

Tipo E: Hidrogenada y tratada al 4% con sepiolita de Tolsa

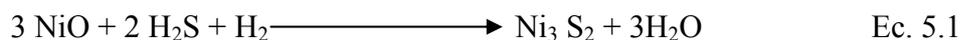
Tipo F: Hidrogenada y refinada con ácido/tierras

5.- DESARROLLO DE UN PROCESO INDUSTRIAL.

5.1.- SULFURACIÓN DE CATALIZADORES.

En este apartado se va a describir el método seguido en la sulfuración de catalizadores. Muchos catalizadores, por razones de estabilidad, se suministran bajo una forma inactiva, siendo necesario la transformación de los óxidos metálicos en sus sulfuros correspondientes. Esta sulfuración se realiza en presencia de hidrógeno, conteniendo una cierta proporción de H₂S, o bien utilizando cualquier otro tipo de compuesto sulfurado, capaz de descomponerse con facilidad para producir H₂S, como por ejemplo el dietil disulfuro, que presenta la ventaja de ser inodoro y líquido a temperatura ambiente y presión atmosférica.

Las reacciones de transformación de los óxidos en sus sulfuros son las siguientes:



A partir de estas fórmulas y conociendo la composición metálica y el peso del catalizador, se calcula la cantidad teórica de azufre que puede fijarse sobre el mismo.

Como ejemplo, la cantidad teórica de azufre necesaria para la sulfuración del catalizador N-151 (3,8 % NiO/8,4 % MoO₃) soportado sobre alúmina será la siguiente:

Base:	100 g de catalizador
Peso de Ni, g.....	3,0
Peso de Mo, g.....	5,6
Peso atómico del Ni.....	58,71
Peso atómico del Mo.....	95,94
Peso atómico del S.....	32,0

A partir de la estequiometría de la reacción 5.1, los gramos de S necesarios para sulfurar son:

- Ni = $2 \cdot 32 / 58,71 = 1,1$
- Mo = $5,6 \cdot 2 \cdot 32 / 95,94 = 3,75$.

En total el peso de azufre asciende a 4,85 g lo que representa, aproximadamente, un 5 % en peso respecto al catalizador. Si como agente sulfurante se utiliza el dietil disulfuro (DEDS) en presencia de hidrógeno, que a 250 °C se descompone sobre el catalizador según la reacción:



Conociendo la proporción de azufre en el DEDS y suponiendo su total descomposición se puede calcular la cantidad teórica necesaria de DEDS para la sulfuración completa del catalizador. Debido a la pequeña cantidad de catalizador utilizado en los ensayos en planta piloto resulta difícil realizar un buen control del caudal de bombeo del agente sulfurante, siendo aconsejable utilizar un diluyente tipo gas oil por ejemplo.

La velocidad espacial del agente sulfurante, DEDS diluido en gas oil, y el caudal de hidrógeno utilizado en la sulfuración del catalizador han de ser tales que el contenido de H₂S en la corriente de hidrógeno esté comprendido entre el 2-2,5 % en volumen. Esta proporción se puede disminuir en el caso de que la exotermicidad de la reacción dé lugar a temperaturas superiores a 400 °C en el interior del lecho catalítico, bien aumentando el caudal de hidrógeno o preferiblemente disminuyendo el caudal de agente sulfurante. La presión del reactor se regulará a 11 kg/cm², mientras que la temperatura óptima será de 300-320 °C.

El fin de la reacción de sulfuración viene dado, por una parte, por la desaparición de la exotermicidad en el interior del lecho catalítico y, por otra parte, cuando la concentración de H₂S en el gas de salida se mantenga constante. Para ello, se realizan análisis de H₂S en el efluente gaseoso cada dos horas, representándose estos resultados frente al tiempo de sulfuración en horas. La integración gráfica de la curva obtenida proporciona la cantidad de azufre, bajo la forma de H₂S, depositada sobre el catalizador.

5.2.- INFLUENCIA DE LA PRESIÓN PARCIAL DEL H₂S EN EL HIDRORREFINO DE PARAFINAS Y EVALUACIÓN DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO.

Una de las variables de interés a estudiar en aquellos procesos en los que interviene el H₂S, bien como aporte, bien como producto de las reacciones catalíticas que se llevan a cabo en el hidrot ratamiento, es la influencia que su presencia ejerce sobre la actividad, la selectividad y la vida del catalizador. Como el contenido de azufre en las parafinas a refinar con hidrógeno es tan pequeño, la cantidad de H₂S originado por el mismo sería despreciable.

Los objetivos principales de este estudio son dos: por una parte, el estudio de la influencia de la presión parcial del H₂S sobre la actividad y selectividad del catalizador y, por otra, la medida experimental de la constante de equilibrio para dicho gas, cuyo valor se contrasta con la bibliografía al respecto.

Para el estudio de la influencia de la presión parcial del H₂S se ha utilizado la planta piloto H-1 y el catalizador M-7/11 (N-142) de Ni-W, y para la determinación de la constante de equilibrio se ha empleado la planta piloto H-2 y el catalizador N-220. Como alimentación se ha usado siempre PWH, por ser la parafina con más posibilidades con vistas a su refino industrial.

Se ha utilizado H₂ del 99,5 % de riqueza mínima y botellas, preparadas por una firma industrial, conteniendo mezclas de H₂ y distintos porcentajes de H₂S. El análisis del contenido de H₂S en gases se ha realizado por volumetría. También se han efectuado análisis por cromatografía en el gas de salida. El H₂S en la parafina se ha determinado por valoración con acetato de cadmio del gas desorbido de la parafina mediante un stripping con nitrógeno durante dos horas.

Como se muestra en la tabla 5.1, las características del producto hidrogenado son independientes de la presión parcial de H₂S en el gas de aporte, al menos en el intervalo ensayado: 0,05-3,7 kg/cm². Tampoco se ha observado efecto alguno sobre la actividad de craqueo del catalizador, obteniéndose contenidos de aceite en el producto similares a los obtenidos cuando no se emplea H₂S.

Aunque estos resultados son concluyentes en lo que respecta a la actividad y selectividad del catalizador, hay que hacer notar que la presión parcial de H₂S puede ser un factor importante a considerar en la evaluación de la vida del catalizador. La duración del catalizador en este tipo de

tratamientos está relacionada esencialmente con la deposición sobre su superficie de coque y sulfuros de los metales contenidos en la carga, por lo que al aumentar la presión de H₂S, en una hipotética planta industrial, la formación de estos últimos se verá más favorecida que en los ensayos de vida de planta piloto, efectuados con hidrógeno exento de este componente.

Tabla 5.1.-influencia de la presión parcial del H₂S en el hidrorrefino de parafinas.

Experiencia N°	76-SH ₂	77-SH ₂	79-SH ₂	81-SH ₂		82-SH ₂	
Hora muestra				10	13	9	12
Presión total, kg/cm ²	40	40	40	40		40	
Temperatura media lecho, °C	310	290	290	289		289	
Velocidad espacial, h ⁻¹	0,51	0,50	0,53	0,51		0,49	
Relación H ₂ /carga, lN/l.	497	514	458	481		503	
Presión parcial H ₂ S, kg/cm ² (3)	≈ 0,05		0,86	2,02		2,06	
Temperatura separador alta, °C	-	-	75	70		-	
H ₂ S en H ₂ de aporte, % Vol.(1)	-	-	2,16	5,04		5,14	
Carga							
Color ASTM-1500	<2,5	<2,0	<2,0	<2,5		<2	
Viscosidad a 210 °F cSt	5,87	5,90	5,90	-		-	
Penetración a 25 °C, 0,1 mm	17	17	17	18		17	
Contenido de aceite, %	0,78	0,53	0,59	0,58		-	
Gas de salida							
H ₂ S, % Vol. (1)	-	-	2,17	4,29	4,21	4,38	4,24
H ₂ S, % Vol. (2)	-	-	-	4,86	-	-	-
H ₂ , % Vol. (2)	-	-	-	94,57	-	-	-
CH ₄ , % Vol. (2)	-	-	-	0,00	-	-	-
Producto							
Color Saybolt	>+30	>+30	+26	+22		+21	
Viscosidad a 210, °F cSt	5,90	5,88	5,87	-		-	
Penetración a 25 °C, 0,1 mm	19	18	18	17		17	
Carbonizables, ASTM-D-612	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa		Pasa	
Carbonizables, CTR-324-LN-64T	2-3	1-2	1-2	1-2		1-2	
Contenido de aceite, % en peso	0,81	0,51	0,59	0,56		-	
H ₂ S, % peso en la parafina (1)	-	-	0,089	0,28	0,23	0,124	0,29
Rendimiento en parafina, % en peso	101	98	94	93		100	
Rendimiento en azufre, % en peso (3)	-	-	100	85	84	85	83
Constante equilibrio H ₂ S, separador alta (3)	-	-	1,68	1,06	1,26	2,44	1,01

Catalizador: M-7/11. Volumen inicial: 700 cm³. Peso inicial: 432 g

(1) Valoración con Acetato de Cd. (2) Cromatografía. (3) Basado en análisis (1) en gas y parafina

Tabla 5.1. influencia de la presión parcial del H₂S en el hidrorrefino de parafinas (cont.).

Experiencia N°	83-SH ₂		84-SH ₂		85-SH ₂		86-SH ₂
	10	12	17	19	10	12	11
Presión total, kg/cm ²	40		40		40		40
Temperatura media lecho, °C	288		292		293		295
Velocidad espacial, h ⁻¹	0,58		0,54		0,45		0,43
Relación H ₂ /carga, lN/l.	411		448		544		430
Presión parcial H ₂ S, kg/cm ² (3)	2,36		2,51		3,77		3,60
Temperatura separador alta, °C	73	72	-	-	-	-	-
H ₂ S en H ₂ de aporte, % Vol. (1)	5,90		6,28		9,42		9,0
Carga							
Color ASTM-1500	<2,5		<2,0		<2,0		-
Viscosidad a 210 °F, cSt	-		5,85		-		-
Penetración 25 °C, 0,1 mm	17		17		17		-
Contenido de aceite, %	-		0,61		-		-
Gas de salida							
H ₂ S, % Vol. (1)	5,90	5,31	5,09	4,77	7,88	7,86	7,77
H ₂ S, % Vol. (2)	4,19	-	-	-	-	-	-
H ₂ , % Vol. (2)	95,7	-	-	-	-	-	-
CH ₄ , % Vol. (2)	0,00	-	-	-	-	-	-
Producto							
Color Saybolt	+22		+27		+26		+27
Viscosidad a 210 °F, cSt			5,83		-		5,86
Penetración, 0,1 mm	17		18		17		16
Carbonizables ASTM-D-612	Pasa		Pasa		Pasa		Pasa
Carbonizables, CTR-324-LN-64T	1-2		2-3		1-2		1-2
Contenido de aceite, % en peso	-		0,63		-		0,66
H ₂ S en parafina, % en peso (1)	0,28	0,27	0,26	0,13	0,27	0,42	0,196
Rendimiento en parafina, % en peso	100		95		100		98
Rendimiento en azufre, % en peso (3)	100	90	81	76	84	83	86
Constante equilibrio H ₂ S, separador alta (3)	1,46	1,36	1,35	2,53	1,99	1,3	2,73

Nota: Ver significado de las llamadas al comienzo de la tabla.

Para medir la constante de equilibrio se han utilizado, además de los resultados de la tabla 5.1, obtenidos trabajando a 40 kg/cm², temperaturas de 290-310 °C y 65-75 °C en el separador de alta, que corresponden a las condiciones más suaves posibles de proceso, datos adicionales operando a las máximas presiones y temperaturas previstas, es decir a: 140 kg/cm² y 350 °C, correspondiendo en este caso una temperatura en el separador de alta de 135-145 °C. Se parte de la base de que prácticamente todo el gas disuelto en la parafina es eliminado en este primer separador. En la tabla 5.2 se recogen los resultados obtenidos en estas nuevas condiciones.

Tabla 5.2.- Evaluación de la constante de equilibrio a alta severidad.

Experiencia N°	1	2	3	4	5	6		7	
Hora muestra	11	11	11	9	9	9	11	9	11
Presión total, kg/cm ²	140	140	140	140	140	140		140	
Temperatura media lecho, °C	352	350	350	350	350	350		350	
Velocidad espacial, h ⁻¹	0,54	0,56	0,57	0,58	0,52	0,50		0,47	
Relación H ₂ /carga, lN/l.	468	441	393	398	437	501		520	
Temperatura separador alta, °C	145	137	138	136	137	137	137	142	144
Gas de salida									
H ₂ S en gas de salida, % Vol (1)	0,06	0,08	0,07	0,06	0,10	0,087	0,075	0,093	0,077
Producto									
Color Saybolt	+28	+20	+21	+28	+21	+27		+28	
Viscosidad a 210°F, cSt	5,72	5,81	-	5,88	5,87	5,94		5,98	
Penetración a 25 °C, 0,1 mm	21	21	-	17	19	21		18	
Carbonizables, ASTM-D-612	Pasa	Pasa	-	Pasa	Pasa	Pasa		Pasa	
Carbonizables, CTR-324-LN-64T	1-2	1-2	-	1-2	1-2	1-2		3-4	
H ₂ S, % peso en la parafina (1)	0,0047	0,0057	0,0067	0,0069	0,0068	0,0086	0,0073	0,010	0,009
Rendimiento en parafina, % Peso	95	95	93	90	92	99		98	
Constante equilibrio H ₂ S, separador alta	0,88	0,97	0,72	0,60	0,92	0,70	0,71	0,64	0,63

(1) Valoración con acetato de cadmio

En la tabla 5.3 se reflejan los valores de la constante de equilibrio determinados a partir de los datos recogidos en las tablas 5.1 y 5.2

Tabla 5.3.- Valores de la constante de equilibrio.

CONDICIONES			
Presión, kg/cm ²	Temperatura °C	K teórica	K experimental
140	135-145	1,40	1,12
40	65-75	1,40	1,94

5.3.- INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD LINEAL DEL GAS.

Durante el ensayo de vida del catalizador N-220 se realizaron una serie de experiencias con PWH, en las que se varió la relación H₂/carga, observándose que esta variable influye favorablemente sobre la calidad del producto, especialmente en el ensayo de sustancias carbonizables; este hecho puede ser debido a cualquiera de los dos fenómenos siguientes:

1.- Influencia de la relación H₂/carga como tal. Es decir, como una variable independiente, como puede ser la temperatura, presión, etc.

2.- Influencia de la velocidad lineal del gas debido a un control de la velocidad de reacción por parte de la difusión externa de los reactantes a través de la película que rodea la partícula de catalizador.

Es conocido que solamente con velocidades de reacción elevadas (es decir con catalizadores muy activos y/o temperaturas altas) y con bajas velocidades de gas puede darse este tipo de limitación cinética, que lógicamente será tanto menor cuanto mayor sea la velocidad lineal del gas.

El método experimental más adecuado para el estudio del posible control cinético de la hidrogenación por la difusión de los reactantes a través de la capa superficial que recubre el catalizador, para reactores tubulares, consiste en medir las transformaciones obtenidas, en unas condiciones determinadas, pero utilizando diferentes velocidades de gas.

Dado que la velocidad lineal del gas viene expresada como:

$$V_L = \frac{\text{Caudal H}_2}{\text{Sección del reactor}} \quad \text{Ec.5. 5}$$

Su valor se puede modificar por dos procedimientos:

- Empleando diferentes volúmenes de catalizador (método preferible).
- Manteniendo constante el volumen de catalizador y aumentando la relación H₂/carga.

El estudio tiene que reflejar únicamente variaciones de la V_L, de forma que actúe como variable independiente, manteniendo el resto de las variables de operación fijas. En el trabajo realizado se han desarrollado ambas posibilidades, empleando para ello dos plantas piloto y dos catalizadores, el N-228 y el N-220. En la tabla 5.4 y en la figura 5.1 se recogen los resultados obtenidos.

En las experiencias realizadas, el aumento de la relación H₂/carga proporciona una mejora del contenido de compuestos carbonizables en la parafina, mientras que el color permanece prácticamente constante. Este hecho puede ser debido a una influencia de la relación H₂/carga como tal o a que la velocidad de reacción pase a estar controlada por una etapa física

Los resultados obtenidos en las experiencias realizadas con la misma relación H₂/carga y distinta velocidad lineal (tabla 5b) indican, que en las condiciones de experimentación de planta piloto, y debido a las bajas velocidades lineales del gas, efectivamente existe un control físico de la velocidad de reacción, especialmente apreciable en lo que se refiere al contenido de sustancias carbonizables en la parafina y en menor medida sobre el color.

Extrapolando las curvas obtenidas (fig.5.1) se puede observar que para una V_L del gas de aproximadamente 0,5 cm/s deja de controlar esta variable, obteniéndose valores constantes en las características del producto.

Tabla 5.4 a.- Experiencias con distinta relación H₂/carga.

Catalizador: N-220 (Edad 860-960 kg/kg)
 Planta Piloto: H-2
 Sección Libre Reactor: 6,28 cm²

Exp N°	V. cat. cm ³	Presión kg/cm ²	v.espacial h ⁻¹	Temp. °C	H2/carga	V _L , cm/s	Color Saybolt	Carboni- zables
56	600	100	0,5	350	150	0,045	+24±3	5-6
61	600	100	0,5	350	500	0,15	+24±3	3-4
63	600	100	0,5	350	900	0,27	+24±3	2-3

Tabla 5.4 b.- Experiencias con distinto volumen de catalizador.

Catalizador: N-228 (Edad 370-520 kg/kg);
 Planta Piloto: H-1
 Sección Libre Reactor: 11,16 cm²

Exp. N°	V.cat. cm ³	Presión kg/cm ²	v.espacial h ⁻¹	Temp. °C	H2/carga	V _L cm/s	Color Saybolt	Carbonizables
20	700	60	0,5	350	1000	0,34	+12	5
35-36	350	60	0,5	350	1000	0,17	+4	7
23	700	100	0,5	350	500	0,10	+10	3-4
33-34	350	100	0,5	350	500	0,05	+9	5-6

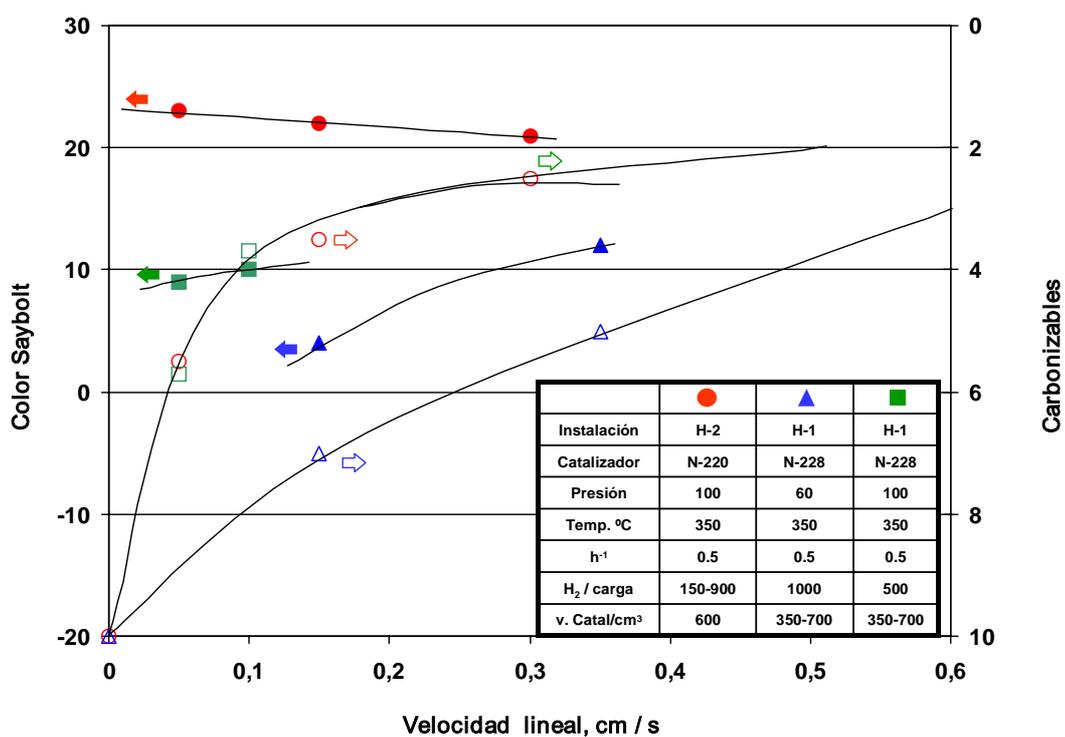


Figura 5.1.- Influencia de la velocidad lineal del gas.

De estos resultados se deduce que en planta piloto es necesario extrapolar los resultados obtenidos en aquellas experiencias en las que la velocidad lineal del hidrógeno sea inferior a 0,5 cm/s. Si tenemos en cuenta que para las condiciones de diseño de la planta industrial, 150 kg/cm², 350 °C,

0,5 h⁻¹, relación de H₂/carga de 500 lN/l, y geometría del reactor (ver 5.9.3), la V_L será del orden de 2,0, el contenido en sustancias carbonizables pasará holgadamente la especificación exigida (aproximadamente 2 en la norma CFR-LN- 67T, variante B)

Dada la influencia ejercida por la velocidad lineal del gas sobre la velocidad de reacción, se ha consultado la bibliografía al respecto (**A.P.I.,1971; Espino, 1.970; Perry, 1.973; Petrovic, 1.968; Wilkins, 1.969 y Wilson, 1.966**). De acuerdo con los estudios citados, el control por difusión externa de la velocidad de reacción puede estar limitado por cualquiera de los siguientes fenómenos:

- Difusión del H₂ en la película del gas.
- Difusión del hidrógeno en la película del líquido.
- Difusión de las sustancias a hidrogenar en la película del líquido.

Los bajos valores obtenidos para la ΔP_H en la película de gas ($1,234 \cdot 10^{-4}$ - $2,39 \cdot 10^{-4}$) indican que la presión del H₂ en la misma no es la etapa controlante de la velocidad de reacción. Los moles de hidrógeno transferidos en la película de líquido son mucho mayores, tanto en planta industrial como en planta piloto, que el consumo real en ambos casos ($8,28 \cdot 10^{-5}$ kmoles/h en PP y 0,5067 kmol/h en PI), por lo que tampoco la difusión del H₂ en la película del líquido es el factor controlante de la velocidad de reacción. La transferencia de las sustancias carbonizables a través de la película de líquido que rodea a las partículas de catalizador es la etapa controlante de la velocidad de reacción. Este paso se da cuando el número de Reynolds está comprendido entre 0,1 y 1, como es el caso de la planta piloto, pero no se dará en la planta industrial, donde es 30 veces superior

5.4.- ESTUDIO DE VIDA.

El ensayo de vida se ha realizado con el catalizador N-220 de Ni-W, preparado para este caso sobre un soporte comercial de alúmina. Las características de este catalizador se recogen en la tabla 4.16. El ensayo ha totalizado 3.500 kg de parafina/kg de catalizador, y ha supuesto 8.000 horas de trabajo. Como alimentación se han utilizado cinco tipos de parafinas: Spindel, Light, Medium, Heavy y Bright Stock. Se ha procedido de esta forma para simular las condiciones de operación de una planta industrial que trabajará indistintamente con las parafinas citadas. En todos los casos se ha estudiado la influencia de la presión, temperatura y velocidad espacial sobre la calidad de la parafina obtenida.

Simultáneamente a los ensayos efectuados con las diferentes alimentaciones, periódicamente se ha comprobado el nivel de actividad del catalizador con la parafina Heavy Neutral como referencia, que es la que presenta mayores dificultades de hidrogenación, exceptuando la Bright Stock, y es la de mayor consumo. Esta comprobación periódica se ha efectuado en las siguientes condiciones experimentales, que aseguran un color mínimo de + 26, valor con el que se comercializan:

- Presión.....100 kg/cm²
- Temperatura.....350 °C
- Velocidad espacial.....0,5 h⁻¹
- Caudal de H₂.....500 lN/l de carga

Los resultados obtenidos se indican en la tabla 5.5 y la figura 5.2, en las que se aprecia que la actividad del catalizador se mantiene estable. Dicha estabilidad se extiende al color Saybolt, que permanece en 26 ± 1 , al ensayo de carbonizables, que pasa con suficiente margen la especificación (< 4), y al contenido en aceite, cuyo incremento medio es de sólo un 0,10 % respecto a la alimentación.

Tabla 5.5.- Hidrogenación de parafina PWH con el catalizador N-220. Resumen del ensayo de vida.

Condiciones experimentales							
Presión, kg/cm ²	100	100	100	100	100	100	140
Temperatura, °C	350	350	351	350	350	349	350
Velocidad espacial, h ⁻¹	0,57	0,55	0,52	0,51	0,53	0,50	0,53
Caudal H ₂ , vol/vol	538	488	515	464	444	474	446
Edad catalizador, kg parafina/kg cat.	837	943	1.932	2.399	3.152	3.452	3.477
Edad catalizador, h	1.685	1.905	3.519	4.460	5.437	6.022	6.092
Análisis producto refinado							
Color Saybolt, ASTM-D-156	+26	+27	+25	+26	+27	+26	> +30
Viscosidad a 210 °F, cSt	6,40	6,46	6,65	5,91	5,88	5,89	5,89
Penetración a 25 °C, 0,1 mm	20	20	19	19	18	19	19
Contenido de aceite, en % en peso	0,46	0,58	0,41	0,87	1,05	1,02	1,04
Sustancias carbonizables, ASTM-D-612	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa
Sustancias carbonizables, CFR-LN-67T, V.B.	2-3	2-3	2-3	3-4	2-3	2-3	2
Sustancias carbonizables, CFR-LN-67T, V.C.	0,31	0,29	0,33	0,36	0,31	0,30	0,28
Análisis carga. Bidón n°	320/73	324/73	172/74	281/74	283/74		
Color, ASTM-D-1500	< 3	< 3	< 3	< 4	< 4	< 4	< 4
Viscosidad a 210°F, cSt	6,50	6,50	6,70	5,93	5,91	5,91	5,91
Penetración a 25°C, 0,1 mm	19	19	20	20	17	17	17
Contenido de aceite, % en peso	0,36	0,47	0,33	0,80	0,89	0,89	0,89

En la planta industrial está previsto trabajar a 140 kg/cm², 350 °C, 0,5 h⁻¹ y 500 IN H₂/l de alimentación, es decir, con una presión de 40 kg/cm² superior a la de comprobación de la actividad del catalizador. En la tabla 5.5 se observa que, a 140 kg/cm², el catalizador al final del ensayo de vida todavía da lugar a parafinas con color superior a +30, y que cumplen el resto de la especificaciones.

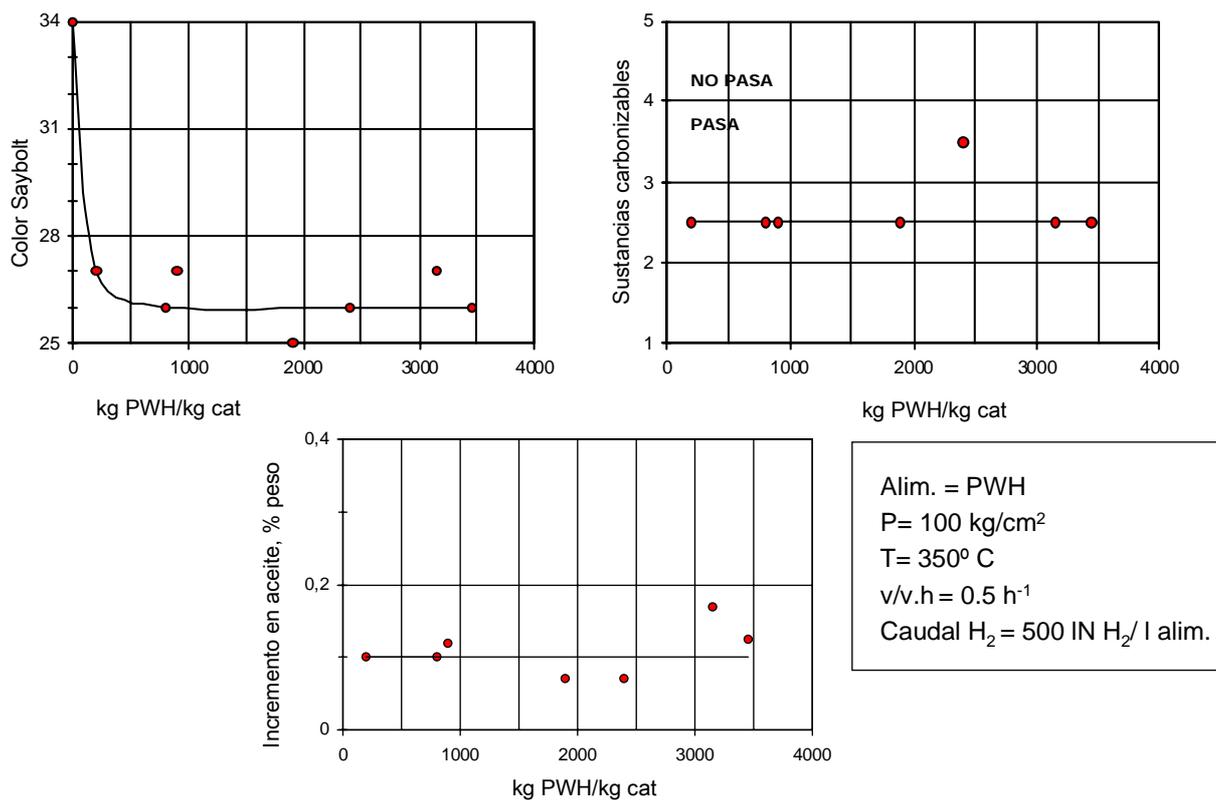


Figura 5.2.- Ensayo de vida. PWH y catalizador N-220.

La capacidad catalítica, 3.500 kg de parafina /kg de catalizador, es de toda garantía, ya que al finalizar el trabajo experimental el nivel de actividad del catalizador está prácticamente estabilizado y las parafinas refinadas pasan fácilmente todas las especificaciones.

Se ha comprobado que es posible tratar, indistintamente y en orden aleatorio, cualquiera de los tipos de parafinas contempladas en el trabajo, sin afectar a la vida del catalizador. Solo cambian las variables de operación.

Considerando que el volumen de catalizador en el reactor industrial será de 5,74 m³, equivalentes a 4760 kg, la cantidad mínima de parafina a tratar, sin necesidad de regeneración, será de 16,6 t.

5.5.- REGENERACION DEL CATALIZADOR N-220.

La regeneración con vapor y aire del catalizador N-220 (Ni-W), usado también en el estudio de vida, se ha abordado en planta piloto tras 1.120 h de operación. El catalizador sin regenerar, tras este tiempo, presenta un volumen de poros nulo, debido a la oclusión de los mismos por parafinas sólidas; la superficie específica resultó ser también prácticamente nula. El contenido en carbono de esta muestra fue del 17 % en peso

Una vez se trata la muestra con tolueno en un extractor soxhlet hasta extracción total de la parafina, su análisis posterior muestra la recuperación de sus propiedades texturales originales al reducirse su contenido en carbono hasta el 1,45 %, valor excepcionalmente bajo, que indica que el catalizador es muy selectivo. (véase la tabla 5.9)

5.5.1.- CONDICIONES DE LA REGENERACIÓN.

En la primera etapa de la regeneración el precalentador de la planta piloto es capaz de producir vapor a 150 °C, con un caudal uniforme, sin pasar por el reactor. A continuación se conecta al reactor, donde se sobrecalienta el vapor hasta 250 °C con el fin de arrastrar la parafina retenida en el catalizador. El paso de vapor se interrumpe cuando el agua de condensación recogida a la salida de la planta llega a estar exenta de parafina. Durante esta operación, que suele durar unas tres horas, se mantiene constante la relación $\text{kg vapor}/(\text{kg catalizador}\cdot\text{hora})$ en $0,6 \text{ h}^{-1}$.

Finalizada la extracción de la parafina del catalizador, se comienza a pasar aire, diluido con vapor a 250 °C, observándose un aumento de las temperaturas en el lecho catalítico. El caudal inicial de aire en el reactor se calcula para una relación $\text{l aire}/(\text{l catalizador}\cdot\text{hora})$ de 50 h^{-1} .

Cuando la temperatura en el reactor empieza a decaer, ésta se aumenta progresivamente, actuando sobre los hornos calefactores, hasta alcanzar los 380 °C, momento en el que se pasa a incrementar paulatinamente la proporción de oxígeno diluido en el vapor, según la secuencia expuesta en la tabla 5.6.

Tabla 5.6.- programa seguido para el enriquecimiento progresivo del Aire.

Caudal aire (l. aire /l. cat x h)	Caudal oxígeno (l/h x l. cat)
50	10,50
70	14,70
100	21,00

Por último, cuando el aire alcanza su nivel máximo de enriquecimiento, se sube la temperatura del lecho a 420 °C, temperatura que al mantenerse constante, permite dar por finalizada la regeneración. Debe procurarse que en ningún caso se sobrepasen los 450 °C para evitar la alteración de las propiedades texturales del catalizador. La fase final de la regeneración corresponde a la subida de temperatura en el lecho catalítico hasta los 420 °C, ya que la ausencia de calor de reacción, parece indicar que la regeneración total se consigue en la fase anterior, a 380 °C, o que la cantidad residual de carbono para eliminar a 420 °C es ínfima.

5.5.2.- CONTROL DE LA REGENERACIÓN.

El dióxido de carbono contenido en los gases originados en la regeneración del catalizador ha sido determinado por cromatografía de gases, obteniéndose los valores que se indican en la tabla 5.7. Hay que indicar que en los análisis realizados a los gases liberados durante las reacciones de combustión se detectaron H₂S y SO₂.

Tabla 5.7.- Análisis de gases producidos en la regeneración del catalizador.

Muestra	Hora	Componentes (%)		
		CO ₂	H ₂ S	SO ₂
M-1	4	0,08	0,47	0,33
M-2	7	7,72	0,58	0,42
M-3	13	2,00	0,56	0,30
M-4	18	1,16	0,60	-
M-5	23	0,66	0,30	-
M-6	28	0,33	0,10	-
M-7	36	0,05	-	-
M-8	40	0,09	-	-
M-9	47	0,08	-	-

Del análisis de los datos se deduce que la eliminación del azufre durante la regeneración del catalizador tiene lugar a través de la formación de H₂S y SO₂. Igualmente se puede apreciar que la eliminación de azufre bajo la forma de H₂S, vía predominante, es más lenta que bajo la forma de SO₂. De la tabla 5.8 se deduce también que la regeneración puede darse por finalizada a las 60 h.

Después de terminada la fase de combustión, se extrae el catalizador del reactor, separándose en tres partes, según que pertenezca a la zona superior, central e inferior del lecho catalítico. El objeto de esta separación es conocer si la regeneración ha sido homogénea a lo largo de toda la altura del reactor. En la tabla 5.8 se recogen las características mecánicas y la composición química del catalizador fresco y regenerado, así como la de la muestra extraída antes de su regeneración, la cual se trató con tolueno hasta la eliminación de su fracción parafínica.

Tabla 5.8.- Análisis de los catalizadores fresco, usado sin regenerar y regenerado.

	N-220	M-69*	M-69**	M-77/1	M-77/2	M-77/3
Catalizador	Fresco	Usado sin regenerar	Usado sin regenerar	Regenerado parte alta	Regenerado parte media	Regenerado parte baja
Soporte	Alúmina Basf-III					
Ni, % m/m	5,35					
W, % m/m	15,50					
Superficie específica m ² /g	94	0	116	122	123	96
Volumen poros, cm ³ /g	0,28	0	0,30	0,28	0,29	0,30
Presión ruptura, kg	7,3	-	-	3,4	5,7	5,2
Resistencia mecánica, kg/cm ²	4,4	-	-	5,17	6	5,5
Densidad, g/cm ³	-	-	-	1,04	0,98	0,97
C, % m/m	-	17,10	1,45	0	0	0
H, % m/m	-	0,48	0,60	0	0	0
N, % m/m	-	0	0	0	0	0
S, % m/m	-	4	3,5	0,97	0,82	0,90

(*) Secado en planta. (**) Extraído con tolueno

A partir de los datos de la tabla 5.8 se puede establecer que el contenido de carbono en las tres zonas del catalizador regenerado (superior, media e inferior) es nulo, frente al 17 % obtenido en el catalizador usado y frente al 1,45 % que tenía ese mismo catalizador, una vez extraída la parafina con tolueno. La regeneración planteada es pues viable y muy eficaz.

Del contenido de azufre existente en el catalizador antes de proceder a su regeneración (3,5% en peso) se elimina durante ésta un 75 %, bajo la forma de H_2S y SO_2 , como ya se comentó. Por ello, los catalizadores regenerados, deben ser sulfurados siempre antes de volver a ser utilizados.

Las propiedades mecánicas del catalizador regenerado son mejores que las del catalizador original, lo que indica que su tratamiento térmico a 420 °C resulta beneficioso, lo que puede interpretarse como una consolidación estructural de sus interacciones soporte-metales activos, sin detrimento de sus características texturales. Los porogramas obtenidos, confirman que las tres partes del lecho tienen el mismo volumen total de poros y análoga distribución que el catalizador original, lo que avala la consideración anterior.

5.6.- ANALISIS DE LOS CATALIZADORES USADOS.

La deposición de coque o materiales carbonosos sobre el catalizador es la causa más común de su pérdida de actividad, aunque si éste es altamente selectivo, permite periodos de trabajo entre regeneraciones lo suficientemente elevados como para no afectar considerablemente a la economía del proceso.

Durante este estudio se han ensayado numerosos catalizadores, realizándose en algunos casos análisis químicos del carbono depositado a lo largo de su actividad. En la tabla 5.9 se recogen los resultados obtenidos con dos de los catalizadores más estudiados en este trabajo: el N-217, de Ni-Mo, cuyos resultados fueron recogidos y analizados en los apartados 4.1.2 y 4.1.3 y que presenta los mejores resultados para este tipo de composición, y el M-7/11, de Ni-W, que es el catalizador que ha proporcionado las mejores prestaciones de todos los ensayados (epígrafe 4.1.4.3.).

En la figura 5.3 se puede observar que durante las primeras horas es cuando se produce una acumulación más rápida del carbono. Por otra parte, la acumulación de carbono es mayor para los catalizadores de la serie Ni-Mo que para los de la serie Ni-W, fenómeno relacionado con la menor selectividad del primero.

En cuanto a las propiedades mecánicas del catalizador usado, éstas se reducen con relación al catalizador original, tal y como puede observarse en la tabla 5.9, si bien se ha comprobado, que después de la regeneración estas propiedades mejoran (presión de ruptura y resistencia mecánica), por lo que pueden seguir utilizándose a escala industrial.

Tabla 5.9.- Análisis de los catalizadores usados.

Catalizador	N-217		M-7/11	
	Nuevo	Usado	Nuevo	Usado
1.-Características				
Superficie total, m ³ /g	103	90	270	152
Volumen de poros, cm ³ /g	0,39	0,26	0,6	0,52
Densidad, g/cm ³	0,84	-	0,6	0,86
Presión de ruptura, kg	5,6	4,2	5,5	3,1
Resistencia mecánica(Ensayo Shell), kg/cm ²	5,8	-	3,2	2,3
% NiO	4,7	-	4,26	
% MoO ₃	12,6	-	-	-
% WO ₃	-	-	27,6	

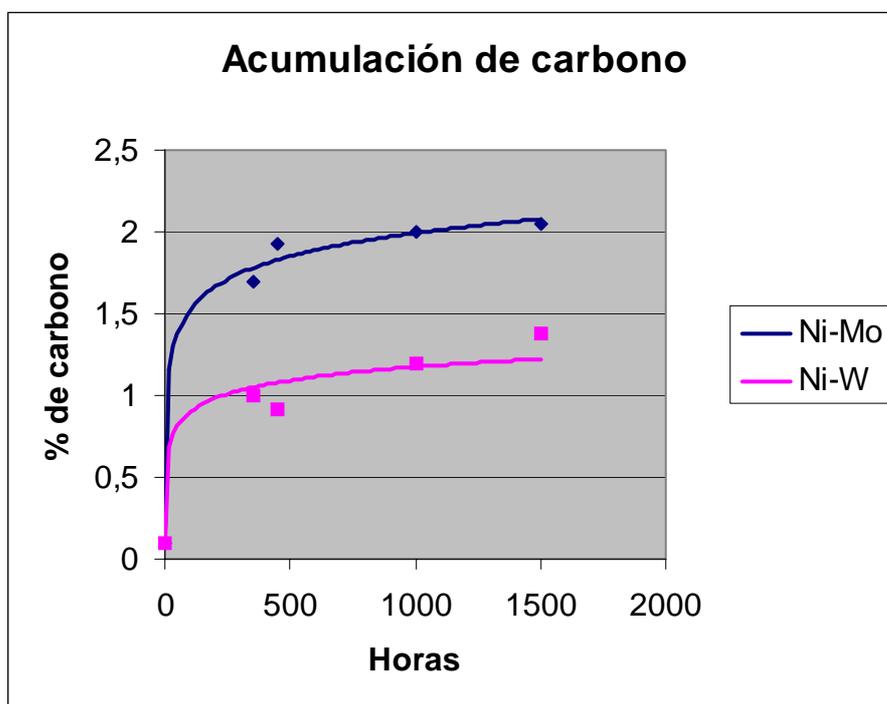


Figura 5.3.- Acumulación de carbono en catalizadores.

5.7.- INFLUENCIA DEL COLOR ORIGINAL DE LA PARAFINA SOBRE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN.

El color de la parafina sin refinar depende no solamente del corte de la misma, tanto más acusado cuanto más pesado sea éste, sino también de su historia térmica. El efecto combinado de la temperatura y el tiempo producen un deterioro del color de las parafinas hidrogenadas y también de las alimentaciones utilizadas en el proceso. En una parafina PWH refinada, los cambios de color en función de la temperatura y el tiempo, son los que se resumen en la tabla 5.10

Tabla 5.10.- Evolución del color frente a la combinación temperatura-tiempo.

PWH hidrogenada		Color saybolt	
Temperatura, °C	Tiempo, h	Inicial	Final
100	1	>+30	+27
100	288	>+30	+22
130	2	>+30	+20
200	1	>+30	-15

A este efecto debe sumarse el producido por la luz ultravioleta, que produce un deterioro del color de la parafina de +30 Saybolt a +10/+12 después de 30 horas de exposición a una luz de 1500 lux de intensidad.

En los trabajos llevados a cabo sobre la estabilidad térmica, pudo comprobarse que una parafina PWH sin refinar pasaba de un color ASTM-D-1500 de <4,5 a mayor de 8 cuando se calentaba a 140 °C durante 72 horas. Paralelamente, tenía lugar la formación de peróxidos, que alcanzaban un valor de 10 m.e.q.ox /kg de parafina.

Dado, pues, que el color de la alimentación puede variar, cabe preguntarse cómo afectarán tales variaciones, para unas condiciones de operación dadas, a la calidad de la parafina tratada. O lo que es lo mismo, ¿qué resultados se obtendrán según la parafina que se alimente a la planta proceda del principio o del final de un ciclo de almacenamiento? ¿variarán o serán reproducibles? ¿en que medida tendrán que variarse las condiciones de operación para mantener constante la calidad? Para contestar a estas cuestiones durante el estudio de vida del catalizador se trataron dos alimentaciones de PWM con colores muy diferentes, ASTM-D-1500 inferiores a 0,5 (bidón 156), y a 2,5 (bidón 278). En las figuras 5.4 y 5.5 pueden verse los resultados obtenidos con ambas alimentaciones.

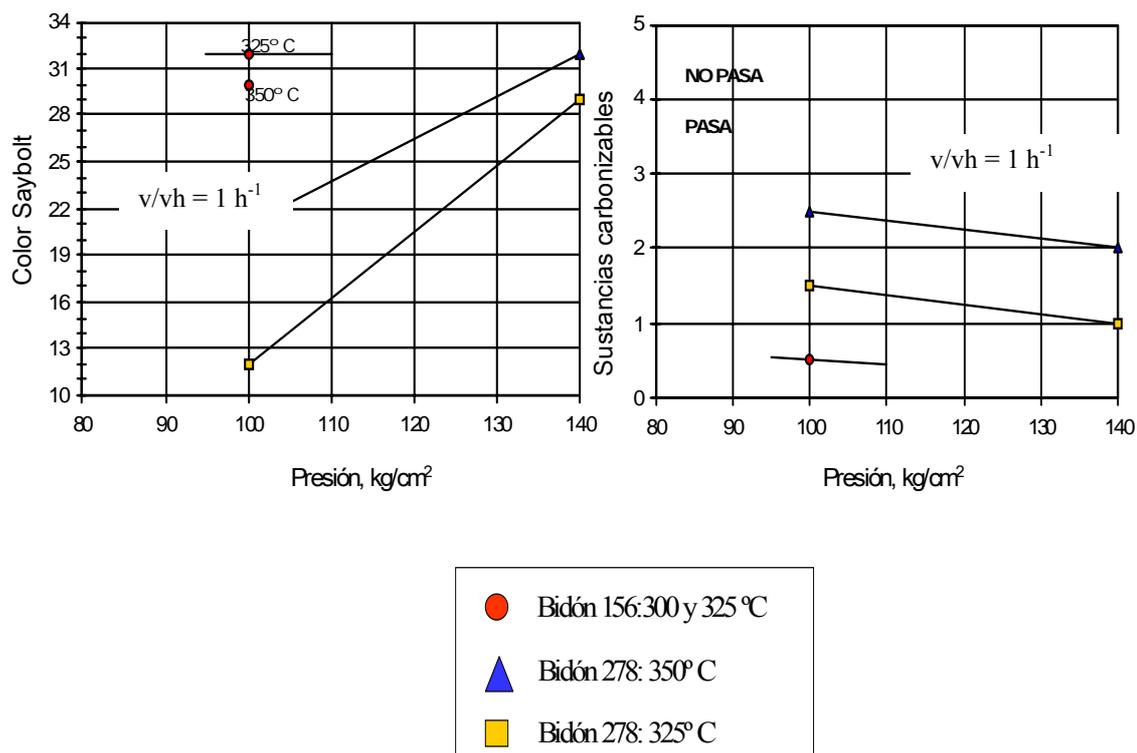


Fig. 5.4.- Hidrogenación de parafinas PWM con catalizador N-220. Efecto de la presión.

La influencia de la presión se ha estudiado fundamentalmente con el bidón 278 (color ASTM < 2,5), ya que la parafina del bidón 156 (color ASTM < 0,5) puede refinarse, cumpliendo con facilidad las especificaciones, a sólo 100 kg/cm², 1 h⁻¹ y 300 °C. De los resultados experimentales se deduce que para refinar las muestras más oscuras con el mismo color que las más claras, hay que aumentar la temperatura en 70 °C o la presión en 40 kg/cm² o reducir la velocidad espacial en un 50 %. En la tabla 5.11 se resume la interdependencia entre el color y las condiciones de operación.

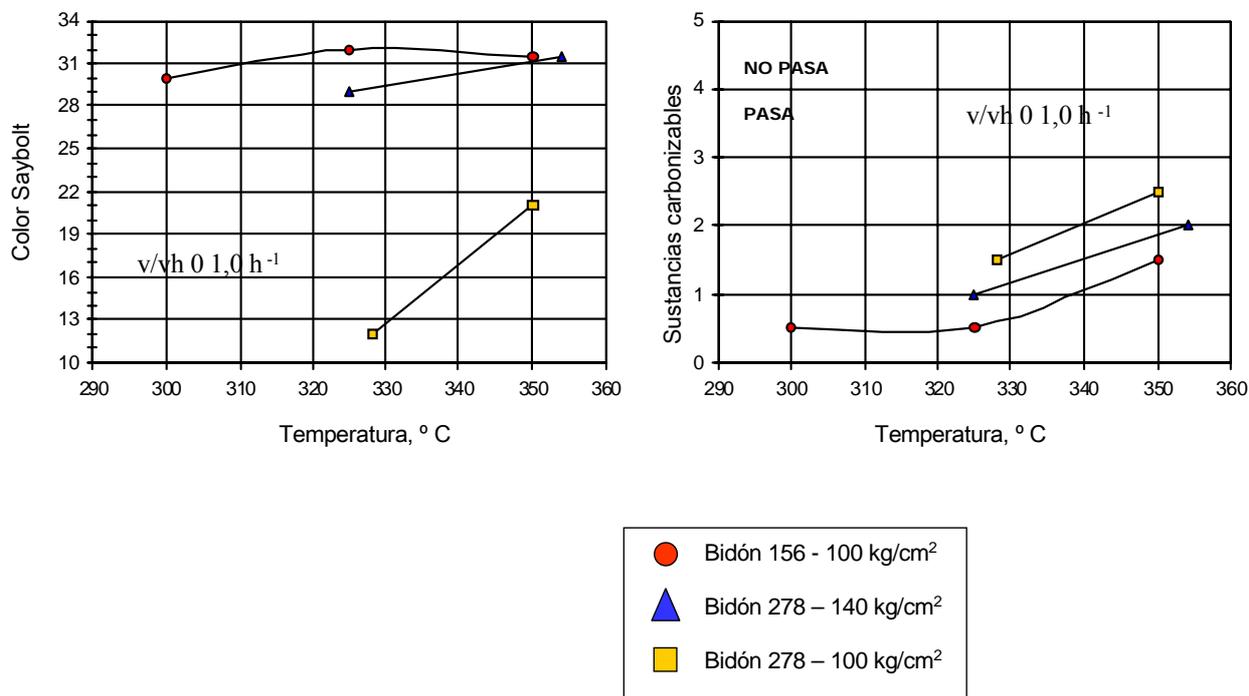


Fig. 5.5.- Hidrogenación de parafinas PWM con catalizador N-220. Efecto de la temperatura.

Tabla 5.11.- Condiciones de operación para alimentaciones con distinto Color.

Presión, kg/cm ²	100	100	100	100	140
Temperatura, °C	300	350	370	350	330
V. espacial, h ⁻¹	1	1	1	0,5	1
Color de la alimentación, ASTM-D-1500	L0,5	L2,5	L2,5	L2,5	L2,5
Color Saybolt, producto	+30	+21	+30	+30	+30

El aspecto estudiado no tiene tanta influencia cuando se trata de parafinas PWH, ya que en este caso, para alimentaciones con colores comprendidos entre 2,5 y 4,5, no ha sido necesario incrementar la severidad del proceso para obtener producto de igual calidad, salvo para situaciones extremas (colores > 8). No obstante, de todo lo anterior se deduce que las parafinas no deben almacenarse a temperaturas superiores a 100 °C y que los tanques al efecto deben estar inertizados.

5.8 .- FILTRACIÓN DE PARAFINAS.

Durante las experiencias de hidrogenación de PWH en planta piloto se ha observado que para unas mismas condiciones de operación las muestras de parafina tratada presentan, en estado sólido, distintas tonalidades, variables entre el blanco y el negro, con toda una gama intermedia de colores, predominantemente grisáceos. El seguimiento de las condiciones de proceso detecta alteraciones tan pequeñas de presión, velocidad espacial y caudal de hidrógeno, que no permiten justificar la aparición de las citadas anomalías cromáticas. Se ha comprobado, además, que el número de muestras de color negro por ensayo aumenta con el tiempo de funcionamiento de las plantas

Se realizaron, en consecuencia, lavados intensos de las plantas piloto con queroseno desaromatizado y “Petrepar” (n-parafinas líquidas del orden de C-12/C-14), que arrastraron una gran cantidad de materiales sólidos de color negro, procedentes de los circuitos de bombas, depósitos de alimentación, así como del resto de conducciones y accesorios posteriores al reactor. La presencia de la citada materia sólida, contaminante de las muestras, motivó la realización de una serie de ensayos de filtración de la alimentación. Los análisis de las muestras han permitido:

1.- Determinar la naturaleza química de los contaminantes existentes en las muestras hidrogenadas en la planta piloto.

2.- Comprobar si estos se deben al arrastre de partículas procedentes del catalizador o bien se encuentran en la parafina alimentada a la planta.

3.- Encontrar el medio adecuado para la eliminación de los mismos con objeto de evitar el elevado número de muestras de parafina hidrogenada que presentan coloración gris o negra y dificulta la selección de una muestra tipo para unas condiciones de operación dadas.

5.8.1.-FILTRACIÓN DE LA ALIMENTACIÓN.

En la tabla 5.12 se recoge la cuantificación de las cenizas presentes en la parafina utilizada como alimentación a la planta, sin filtrar y filtrada, así como las existentes en las parafinas hidrogenadas procedentes de las alimentaciones anteriores. También se recoge el análisis de los

metales contenidos en las citadas cenizas. Paralelamente se analizó el contenido de metales en las parafinas.

Figura 5.12.- Analisis de cenizas en la alimentación y en las muestras hidrogenadas.

	PWH Alimentación sin filtrar	PWH refinada sin filtrar (1)	PWH Alimentación filtrada	PWH refinada filtrada (2)
Procedencia	Bidón 315/73	H-2	Bidón 315/73	H-2
Color, ASTM-D-1500	7	-	2	-
Muestra, g	68	88	134	140
Cenizas, g	0,0051	0,0010	0,0023	0,000
Cenizas, % peso	0,0075	0,0011	0,0017	0,000
Fe, mg en cenizas	1,88	0,48	0,62	0,00
Cu, “ “ “	0,155	0,039	0,07	0,00
Ni, “ “ “	-----cero-----			
Mo, “ “ “	-----cero-----			
Co, “ “ “	< 0,002			
Análisis de la parafina				
Fe, ppm en parafina	27,64	5,56	4,62	0,00
Cu, ppm en parafina	2,3	0,44	0,52	0,00
Ni, ppm en parafina	Exento			
Co, ppm en parafina	Exento			

(1).- Pertenecientes a experiencias realizadas con alimentación sin filtrar.

(2).- Pertenecientes a experiencias realizadas con alimentación filtrada a través de papel de filtro de laboratorio.

Los datos obtenidos indican que las parafinas utilizadas como alimentación poseen un contenido en cenizas que oscila entre el 0,001 y el 0,0075 % en peso. El análisis de las cenizas de las muestras alimentadas a la planta y de las parafinas hidrogenadas indica la presencia de Fe fundamentalmente y de pequeñas cantidades de cobre. Los metales presentes en las parafinas hidrogenadas son siempre los mismos, y se encuentran en la misma proporción, que los existentes en las cenizas de la alimentación. Los metales presentes en las parafinas hidrogenadas no proceden, por lo tanto, de arrastres del catalizador por un posible desmenuzamiento por erosión de éste, dada la ausencia de Co, Ni y Mo, sino que obedecen a la alimentación, es decir, a la parafina PWH sin refinar.

Hay que destacar la gran mejora de color que experimenta la carga por el hecho de ser filtrada, ya que pasa de color 7 (ASTM-D-1500) a color 2, es decir, de pardo-negro a naranja.

Esto, en las parafinas hidrogenadas obtenidas a partir de ambas alimentaciones, se traduce en pasar de contenidos de hierro y cobre de 5,5 y 0,5 ppm, respectivamente, a carecer de metales, y en la desaparición de muestras oscuras a la salida de la planta, lo que permite mejorar sensiblemente la uniformidad de la producción. El hierro y el cobre, presentes en las parafinas alimentadas se debe a la corrosión de líneas y tanques de almacenamiento de la refinería de donde proceden.

Siguiendo con el análisis de la tabla 5.12, otro dato de interés surge de comparar el contenido de cenizas en la alimentación, antes y después de su filtración (0,0075 y 0,0017, respectivamente), que indica la operación permite eliminar el 78 % de aquellas. También hay que indicar, que la parafina PWH sin filtrar contiene un 0,0075 % de cenizas, y que a la salida de la planta, ya hidrogenada, este valor baja hasta el 0,0011 %. La diferencia viene dada por las cenizas que quedan en la instalación, que contaminan el catalizador, tanques, líneas etc. Es decir, que si no se filtra la alimentación, la planta actuará como un filtro.

Además de analizar las cenizas presentes en las parafinas de alimentación e hidrogenadas (tabla 5.12), se ha analizado también el residuo que se obtiene directamente de la filtración y que contiene, además de los metales, la materia orgánica contaminante presente en la carga. En la tabla 5.13 se muestran los análisis de metales, carbono e hidrógeno, de los residuos de filtración de la parafina alimentada y del queroseno desaromatizado con el que se realizó el lavado de las plantas piloto.

Los análisis de los residuos de los líquidos de lavado de las plantas piloto muestran los mismos elementos metálicos causantes de la fuerte coloración de las parafinas hidrogenadas, es decir, hierro y cobre, fundamentalmente. El análisis de la materia orgánica presente en el residuo proporciona una relación $C/H = 9-10$; esta relación, que es muy superior a la que contienen los hidrocarburos parafínicos (aproximadamente 5-6), indica que en los residuos de filtración existen estructuras hidrocarbonadas complejas, que junto con el hierro y el cobre son las causantes de la intensa coloración que presenta la alimentación

De la información obtenida se deduce que:

- La filtración de la alimentación permite reducir la contaminación a un 20 % de su valor inicial.

- La proporción de residuo a eliminar será siempre inferior al 0,01 % en peso.

Estas cifras suponen que en una planta industrial diseñada para tratar 20.000 toneladas/año, se reciben, junto con la carga, 1.500 kg de contaminantes metálicos y orgánicos, de los cuales, eliminando el 80 %, pasan a la instalación 300 kg/año, lo que puede afectar a los aproximadamente 5,7 m³ de catalizador.

Tabla 5.13.- Análisis de residuos de filtración de parafina sin refinar y del líquido de lavado de las plantas.

Muestra	PWH (Bidón 316/73)	Queroseno de lavado
Cantidad de muestra, g	1.580	-
Sistema de filtración	Millipore 0,8 µm	Papel
Cantidad de residuo, g	0,20	0,31
% Residuo	0,01	-
Análisis elemental		
% Carbono, sobre residuo	32,32	29,10
% Hidrógeno, sobre residuo	3,62	3,12
% Nitrógeno, sobre residuo	0,87	-
Análisis de metales		
Fe, % peso sobre residuo	27,03	21,05
Cu, % peso sobre residuo	0,68	1,08
Co, % peso sobre residuo	0,00	0,00
Ni, % peso sobre residuo	0,00	0,00

5.8.2.-FILTRACIÓN DE LA PARAFINA HIDROGENADA.

La parafina hidrogenada, antes de ser filtrada, puede variar su contenido de cenizas desde ser prácticamente nulo hasta el 0,0011%, según provenga, respectivamente, de una alimentación filtrada o no.

5.8.2.1.-Filtración con papel de filtro.

Las parafinas hidrogenadas que están contaminadas por proceder de alimentaciones no tratadas han sido filtradas a través de papel de filtro de transformadores. En la tabla 5.14 puede verse la influencia de los sucesivos filtrados, con papel de transformadores, sobre el color Saybolt de las parafinas hidrogenadas. La filtración a través de papel de filtro de las parafinas

hidrogenadas propicia la adsorción de impurezas solubles coloreadas, y en consecuencia, un mejor color del producto final.

- La mejora de color, asociada al primer filtrado a través de papel de transformadores es del orden de 2 a 17 unidades Saybolt de color, y es tanto menor, cuanto mejor es el color original (tabla 5.14 y figura 5.8)
- Como se puede apreciar en la tabla 5.14, los incrementos de color producidos por sucesivos filtrados (cambiando el papel) son cada vez menores, no existiendo en dichos filtros retención de partículas, sino una moderada adsorción de moléculas orgánicas. En cambio, los sucesivos filtrados a través de un mismo papel no introducen mejora alguna del color, ya que el fieltro se satura muy rápidamente, basta con algo menos de $0,4 \text{ g/cm}^2$ de papel.

Aunque la cantidad de impurezas eliminadas es muy pequeña (inferior a 0,0011 %), su presencia es suficiente para producir un fuerte oscurecimiento y enmascaramiento del color blanco de las parafinas hidrogenadas, ya en estado sólido. Las muestras de aspecto grisáceo o negro adquieren después de la filtración un aspecto incoloro, transparente. En la figura 5.6 se muestra la influencia del primer filtrado, a través de papel de filtro de transformadores, sobre el color Saybolt, de la parafina PWH hidrogenada.

Tabla 5.14.-Color Saybolt de muestras de parafina PWH hidrogenada y filtrada a través de papel filtro de transformadores.

Color original	1º Filtrado	2º Filtrado	3º Filtrado
-10	+6	+12	-
-9	+8	+11	-
-5	+7	+18	+21
-4	+9	+15	+20
-3	+11	+15	+15
+5	+13	+22	-
+6	+19	+27	-
+10	+20	+23	+25
+11	+21	+28	+28
+12	+21	+26	+27
+15	+22	+23	+23
+19	+27	+28	+28
+20	+28	+28	-
+21	+27	+28	+28
+22	+28	+30	-
+26	+30	+30	-
+27	+30	+30	-
+28	+30	-	-

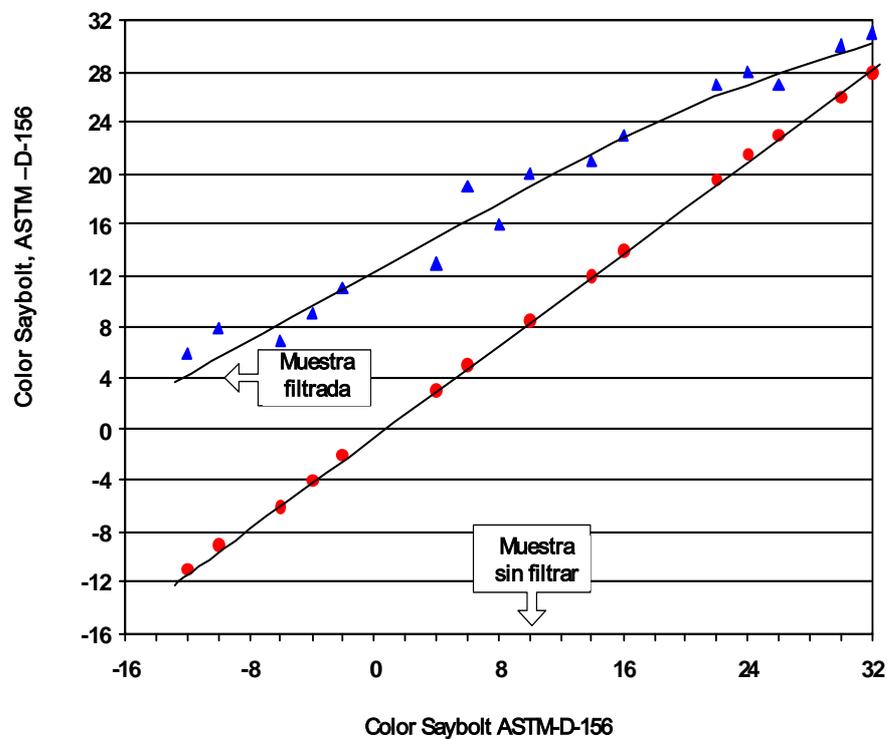


Figura 5.6.- Variación del color Saybolt de una parafina PWH hidrogenada mediante una etapa de filtración.

5.8.2.2.-Filtración con membranas de millipore.

Las experiencias realizadas con filtros millipore demuestran que tales membranas no propician ningún tipo de adsorción. Así pues, a partir del primer filtrado, las sucesivas etapas de filtración con la misma o diferente membrana no introducen ninguna mejora de color, tal como se comprobó (tabla 5.15). Por comparación entre los tres tipos de membranas se observa que la de 8 μm es la menos eficaz. Las de 0,8 y 3 μm mejoran el color en el mismo orden de magnitud que una etapa de filtrado a través de papel de filtro, siendo ligeramente mejor la de menor tamaño de poro.

En resumen, la filtración mediante membranas millipore no presenta ninguna utilidad práctica en el caso de las parafinas, pues agotan rápidamente su capacidad y son necesarios tiempos de filtración elevados, aun empleando una presión de nitrógeno de 3 kg/cm^2 (tabla 5.15).

Tabla 5.15.- Filtración de parafinas PWH hidrogenadas mediante membranas millipore.

Color Saybolt original	+3		-5		-4	
Sistema de filtración	Millipore 8 μm (1)	Papel Transfor- madores	Millip. 3 μm (1)	Papel Transf.	Millip. 0,8 μm (1)	Papel Transf.
Color Saybolt - 1º filtrado	+8	+16	+6	+9	+10	+9
Color Saybolt - 2º filtrado con el mismo sistema	+8	+16	+7	+9	+10	+10
Color Saybolt - 3º filtrado con diferente sistema	+9	+21	+8	+17	+12	+16

(1) Membranas de nitrato de celulosa con un 8 % de porosidad

5.9.- TRATAMIENTO DE ACABADO.

A lo largo de este estudio se han determinado las condiciones de operación necesarias para obtener parafinas hidrogenadas dentro de especificaciones, al margen del tipo de alimentación utilizado. También se ha detectado una serie de causas que, por afectar al color de la alimentación o al producto hidrogenado, puede hacer precisas condiciones más severas de las teóricamente previstas.

Por ello, se ha desarrollado un tratamiento de acabado final para mejorar el color de las parafinas hidrogenadas, basado en el tratamiento con tierras adsorbentes tales como bauxita, alúmina o sepiolita activada que, mejorando el color, no actúa sobre las demás características de las parafinas. Este tratamiento es especialmente útil en las siguientes circunstancias:

- Tratamiento de parafinas hidrogenadas procedentes de alimentaciones muy alteradas térmicamente.
- Parafinas contaminadas con hierro y cobre, no eliminados totalmente en la filtración de la alimentación.
- Parafinas obtenidas en las puestas en marcha y cambios de alimentación.

En las circunstancias citadas puede que, aun operando en las condiciones de proceso seleccionadas, no se alcancen colores Saybolt superiores a +30. El objetivo de este estudio es determinar la capacidad de tratamiento de una tierra cuando es alimentada con parafina PWH hidrogenada de color medio (+20/+25 en la escala Saybolt). Para ello, se han realizado una serie de ensayos de laboratorio en discontinuo. Se pretende, con ellos, determinar la influencia del tamaño de partícula sobre dicha capacidad de tratamiento.

Una vez seleccionado el tamaño de partícula del agente adsorbente, se aborda un ensayo de vida con la PWH hidrogenada para estimar la duración de la tierra. Este último ensayo se ha efectuado en dos fases: una primera en régimen discontinuo, en laboratorio, y una segunda, en continuo, en planta piloto. Para la realización del ensayo de vida se utilizó un percolador de laboratorio con una capacidad de 180 cm³ y una relación altura/diámetro de 2, provisto en su parte exterior de encamisado para vapor. La cantidad de tierra utilizada ha sido de 105 g, equivalentes a 150 cm³. En los ensayos efectuados en continuo, el percolador se acopló a la línea de salida de

producto hidrogenado en la planta piloto de hidrogenación. Como adsorbente se han empleado las sepiolitas de Tolsa cuyas características recogen en la tabla 5.16.

Tabla 5.16.-Características de las tierras.

Sepiolita	M-113	M-131
Forma física	Granulado	Granulado
Tamaño, mm	0,25-0,59	0,59-1,09
Soporte	Sepiolita	Sepiolita
Superficie total, m ² /g	175,2	189
Volumen total poros, cm ³ /g	0,50	0,45
Densidad aparente, g/cm ³	0,80	0,61
Densidad Mercurio, g/cm ³	1,13	-
Ensayo Shell. Atricción, kg/cm ²	7,5	-

5.9.1.- INFLUENCIA DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA.

La figura 5.7, donde se representan los resultados obtenidos con dos tamaños de partícula de una misma tierra y dos alimentaciones diferentes, pertenecientes al mismo tipo de parafina (PWH sin refinar), muestra que el color experimenta una variación muy similar en ambos casos. Este comportamiento obedece a que ambas parafinas han sido sometidas a los mismos tratamientos y proceden de una misma fracción original, es decir, son de la misma naturaleza.

Por el contrario, es muy notable la influencia del tamaño de partícula del adsorbente sobre el color de la parafina tratada. Si se opera con el tamaño de partícula menor, se puede llegar a tratar como tres o cuatro veces más cantidad de parafina por unidad de peso de tierra. Puesto que las características físicas, excepto la densidad aparente, son similares en ambas tierras (tabla 5.16), esta diferencia hay que atribuirle al control de la velocidad de adsorción, distinto según el tamaño de grano.

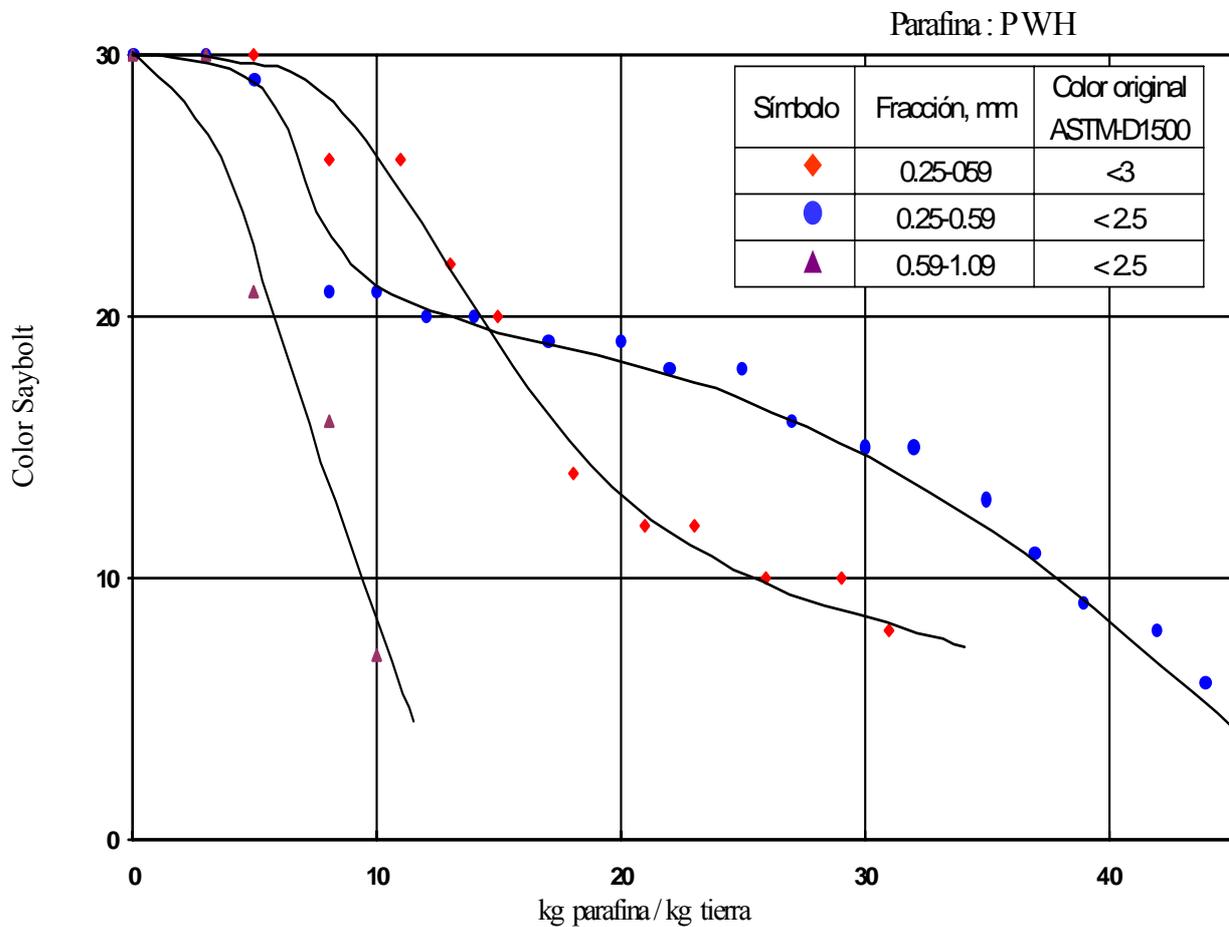


Fig. 5.7.- Influencia del tamaño de partícula del adsorbente sobre el color de la parafina tratada por percolación.

5.9.2.- ENSAYO DE VIDA.

Una vez seleccionado el tamaño de partícula de la tierra (0,25-0,59 mm), se ha llevado a cabo el ensayo de vida de la misma en las dos fases ya descritas. En la primera fase de este estudio, en discontinuo, se trataron, por kg de adsorbente, 311 kg de parafina con colores Saybolt entre -15 y +26. Los resultados se muestran en la tabla 5.17

Tabla 5.17.- Ensayo de vida en discontinuo de la tierra seleccionada.

Color muestra original	kg parafina/kg catalizador
-3	10
-5	20
+12	30
+21	40
+20	50
+21	60
+15	70
+20	80
+20	90
+20	100
+20	110
+21	120
+26	130
+21	140
0	150
-2	160
+2	170
-15	180
+2	190
+1	200
+9	210
+18	220
+8	230
+8	240
+12	250
+5	260
-3	270
-9	311

Sepiolita de Tolsa: 30/60 “mesh”(0,25-0,59 mm). Cantidad:105 g. Parafina: PWH Hidrogenada. Color medio del conjunto de alimentaciones: +6. Color de la muestra percolada >+30, excepto en la última muestra, que proporciona una parafina con +18.

En la segunda fase del ensayo, en continuo en planta piloto, se ha operado con una velocidad espacial referida a la tierra seleccionada de entre 1,15 y 2,30 h⁻¹ y con una carga con colores que van de -11 a + 30. En la tabla 5.18 y en la figura 5.8 se muestran los resultados obtenidos. Como puede observarse, el producto percolado cumple, en todas las experiencias realizadas, la especificación de color exigida (>+30 en la escala Saybolt). Se han llegado a tratar, en esta fase, 1.350 kg de parafina por kg de sepiolita, sin que en ningún momento se haya alcanzado la saturación del adsorbente.

Tabla 5.18.- Ensayo de vida en continuo de la tierra seleccionada.

Color muestra original	kg parafina/kg catalizador
+1	332
+21	356
+28	380
+19	413
+19	472
+1	519
+11	548
+7	594
+19	614
+21	634
+20	654
+9	687
+5	707
0	727
-9	744
-11	766
+19	782
+27	801
+29	814
+29	852
+30	874
+30	893
+26	1.044
+27	1.085
+29	1.127
+27	1.141
+21	1.185
+21	1.204
+20	1.226
+21	1.248
+20	1.273
+27	1.311
+26	1.329
+21	1.352
+26	1.373

Sepiolita de Tolsa: 30/60 “mesh”(0,25-0,59 mm). Cantidad:105 g. Parafina: PWH Hidrogenada.
 Color medio del conjunto de las alimentaciones +18. Color de la muestra percolada: >+30

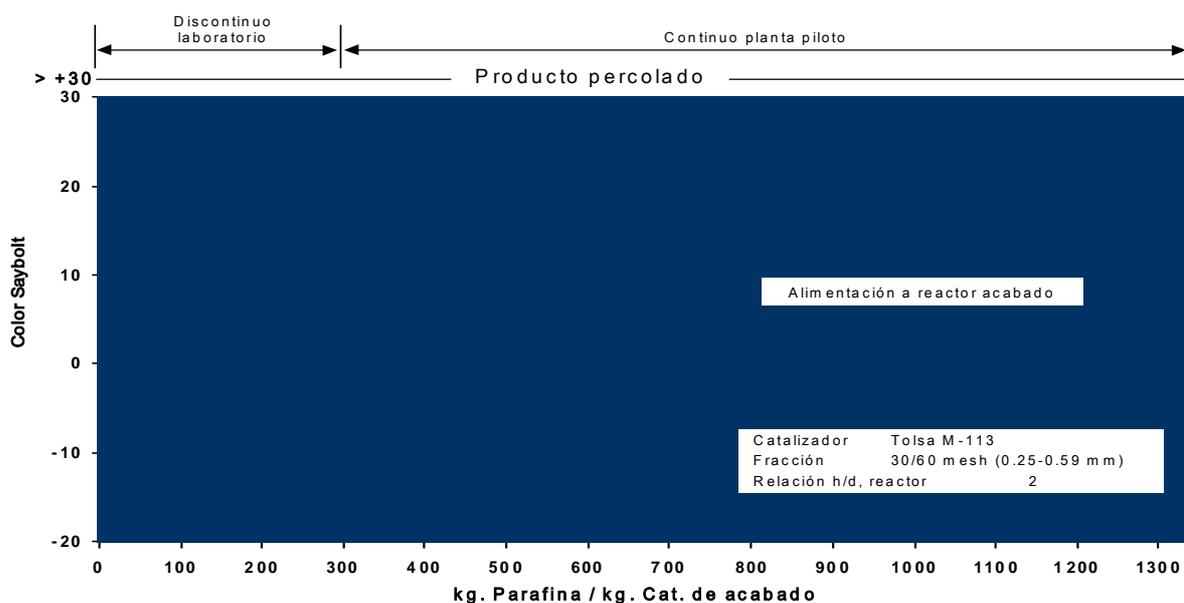


Fig. 5.8.- Ensayo de vida de la tierra de acabado de la parafina PWH hidrogenada.

En la tabla 5.19 se comparan las principales características de la parafina PWH sin refinar e hidrogenada, antes y después de ser sometidas al tratamiento de acabado. Como puede observarse, el tratamiento de acabado sólo afecta al color y a la absorptividad al ultravioleta de las parafinas estudiadas.

Tabla 5.19.- Color, absorptividad al UV-vis y sustancias carbonizables de parafinas hidrogenadas o no, antes y después de su percolación.

	Muestra 1		Muestra 2	
	Parafina hidrogenada	Percolada	Parafina dura sin refinar	Percolada
Color Saybolt	+9	Mayor +30	2,5 (1)	Mayor +30
kg parafina/kg tierra tratados en el percolador	-	700	-	2
Sustancias carbonizables, ASTM-D-612	Pasa	Pasa	No pasa	No pasa
Absorptividad a 290 nm, ASTM-D-2008	0,004	0,001	0,039	0,036

(1) Color ASTM-D-1500

5.9.3.- ESTIMACIÓN DE LA VIDA DE LA TIERRA DE ACABADO.

Para estimar la vida del adsorbente se parte de las siguientes consideraciones:

- El tratamiento mínimo será de 1.350 kg de parafina/kg de adsorbente, suficiente si se tiene en cuenta que industrialmente el color a tratar será superior al utilizado en este ensayo (color Saybolt de +20/+25 frente a +18).
- La cantidad de PWH hidrogenada a refinar será de 3.800 t/año.
- La posición industrial del filtro será la siguiente: Reactores de hidrogenación (dos en serie)→separadores de alta y baja presión→stripping→secado →filtros de acabado (dos en paralelo).

A partir de los datos siguientes, basados en las premisas citadas, se puede estimar que la vida del adsorbente alcanza los 1,16 años.

Volumen de catalizador en los reactores de hidrogenación (600 mm de Ø y 10.150 mm de altura en cada uno).....	5,74 m ³
v/vh de la parafina PWH.....	0,5 h ⁻¹
Densidad de la parafina PWH.....	0,791 g/cm ³
Rendimiento en la hidrogenación.....	100 %
Toneladas de parafina a filtrar.....	2,27 t/h
v/vh en el percolador del laboratorio.....	1,2 h ⁻¹
v/vh en el filtro industrial de acabado.....	0,7 h ⁻¹
Volumen necesario para el percolador.....	4,1 m ³
Densidad del adsorbente.....	0,80 g/cm ³
Cantidad de adsorbente necesaria.....	3.280 kg

$$1350 \text{ Tm de parafina/t de ads.} * 3,28 \text{ t de ads.}$$

$$\text{Duración del adsorbente} = \frac{1350 \text{ Tm de parafina/t de ads.} * 3,28 \text{ t de ads.}}{3.800 \text{ t de parafina /año}} = 1,16 \text{ años (Ec 5.6)}$$

Este consumo de 3,28 Tm de tierra cada 1,16 años es sumamente conservador, pues supone que toda la parafina PWH saldrá con color inferior a +30 y deberá ser filtrada, cuando realmente sólo se filtra la que está contaminada o las cantidades correspondientes a puestas en marcha.

Una característica interesante a tener en cuenta en este de proceso es la relación altura/diámetro del reactor, que determinará la velocidad lineal del producto a través del lecho y la posible formación de canales preferenciales.

En este punto existen notables diferencias ya que la relación altura /diámetro en el reactor de laboratorio es del orden de 2 y en el reactor industrial está próxima a 4, por lo que en este último caso la velocidad lineal será 40 veces superior, y el cambio de escala favorecerá los resultados.

Los limitados consumos de adsorbente y su bajo coste desaconsejan su regeneración.

5.9.4.- CAMBIOS DE ALIMENTACIÓN. HISTÉRESIS DE LA PLANTA.

Durante la hidrogenación en planta piloto, se ha comprobado que cuando se realizan cambios en los niveles de operación, no existe reproducibilidad alguna de los resultados, debido al tiempo que tarda en alcanzarse el régimen estacionario. Se ha determinado que el tiempo necesario para lograr un producto homogéneo y acorde con los resultados esperados es de 2-4 días, existiendo una abundante cantidad de muestra que debe desecharse por presentar calidades intermedias entre las correspondientes a los niveles experimentales pasados y a los actuales. Este hecho, que ha generado múltiples problemas cuando se pretende conocer el color correspondiente a unas determinadas condiciones experimentales, no ofrece grandes dificultades cuando se trabaja en condiciones tales que el color es siempre superior a + 30 Saybolt. Sin embargo, si será un inconveniente cuando se pase a tratar una parafina del tipo PWB, cuyo color final es menor de 0,5 ASTM-D-1.500. Por ello, si después de tratar una PWB, se hidrogena una PWS, esta nueva parafina lavaría y arrastraría todos los contaminantes dejados por la anterior, y tardaría un tiempo considerable en alcanzarse el color Saybolt deseado: > +30. Para minimizar este efecto se recomienda:

- Filtrar la alimentación PWB, con papel de transformadores a través de un filtro prensa o darle un tratamiento con tierras.

- Pasar la parafina PWS obtenida en estas circunstancias por el filtro de acabado.
- Organizar las campañas de forma que no se produzcan cambios tan acusados entre alimentaciones consecutivas. Se sugiere como orden más adecuado el siguiente: PWS→PWL→PWM→PWH→PWB→PWH→PWM→PWL→PWS y así sucesivamente.

6.- CONCLUSIONES

6.1.- CATALIZADOR

1.- Del estudio realizado sobre la influencia del **tamaño de partícula** en la actividad de los catalizadores de Ni-Mo se deduce que, de los tres tamaños estudiados (4, 2,5 y 1,5 mm de diámetro), los resultados óptimos se producen con el catalizador de 2,5 mm, que permite obtener parafinas refinadas con el mismo color que el de 4 mm a una temperatura de operación 20 °C inferior (fig. 4.4). La reducción de 2,5 a 1,5 mm de diámetro sólo mejora una unidad de color (tabla 4.5).

2.- El incremento del **volumen de poros** de 0,29 a 0,84 g/cm³ tiene un beneficioso efecto sobre la actividad del catalizador. Para la obtención del mismo color en el producto hidrogenado, el catalizador más poroso permite trabajar, para presiones de 100-140 kg/cm² y velocidad espacial 0,5 h⁻¹, a temperaturas inferiores en unos 20 °C. Para una temperatura de 350 °C y una presión de 100 kg/cm² éste catalizador puede operar a una velocidad espacial aproximadamente del doble. La mayor porosidad reduce la consistencia del catalizador un 40 %, aunque su valor absoluto es todavía suficiente para poder trabajar en una unidad industrial (tabla 4.16). Es conveniente que la mayor parte de los poros esté centrada en un intervalo de diámetros bien definido y muy selectivo, como se produce en el caso del catalizador más poroso, que tiene un 85 % de poros en el intervalo comprendido entre 0,003 y 0,005 µm de diámetro, mientras que el catalizador menos poroso solo tiene un 35 % en ese mismo intervalo (fig. 4.27). Igualmente se ha comprobado que los macroporos ($\varnothing > 0,05 \mu\text{m}$) favorecen la difusión interna y el transporte de las moléculas a los centros activos del catalizador; por ello, la disminución del tamaño de partícula más allá de un valor determinado, que conlleva una reducción del número de poros de mayor tamaño, no supone una mejora adicional de su actividad (fig. 4.6 y tabla 4.7).

3.- El aumento del **contenido de metales** en los catalizadores Ni-Mo se traduce en un incremento de su actividad, lo que permite trabajar, para un mismo grado de refino y en las concentraciones metálicas ensayadas, a menores temperaturas o presiones, 90 °C y 80 kg/cm² menos, respectivamente (figura 4.8). Este efecto puede minimizarse cuando un excesivo contenido en metales supone una significativa reducción del volumen de poros (fig. 4.20). Las variaciones del contenido en metales y del tamaño de partícula, en el intervalo estudiado, no influyen apreciablemente sobre el contenido de aceite de la parafina hidrogenada (fig. 4.9)

4.- La **comparación de los catalizadores de Ni-Mo y Ni-W**, para un contenido similar de metales y el mismo tamaño de partícula, pone de manifiesto una mayor actividad del segundo, que se traduce en que, para obtener la misma calidad en la parafina hidrogenada, permite trabajar a temperaturas 30-40 °C menores y presión inferior en 20-30 kg/cm² (figs. 4.18 y 4.19) con una mejor selectividad merced a la escasa extensión de las reacciones de craqueo e isomerización (fig. 4.19).

5.- El **efecto combinado del aumento del contenido de metales y de la porosidad del soporte** en la serie Ni-W da lugar a una mejora de la actividad del catalizador. Para el mismo color, el catalizador de mayor contenido en Wolframio y superior porosidad posee más capacidad de hidrogenación y permite trabajar a temperaturas inferiores en unos 50 °C, para presiones de 100-140 kg/cm² y velocidad espacial de 0,5 h⁻¹. Para una temperatura de 350 °C y una presión de 140 kg/cm², el catalizador más activo puede operar con una velocidad espacial unas tres veces superior. Las selectividades de ambos, medidas por la intensidad de craqueo y la extensión con que se producen las reacciones de isomerización, son muy similares (tabla 4.23 y figs. 4.24, 4.25 y 4.26)

6.- Se selecciona como catalizador para el proceso de hidrogenación de parafinas el **N-220 de Ni-W**, cuyas características se pueden consultar en la tabla 4.16.

7.- **Sulfuración.** Del estudio al efecto se han seleccionado como condiciones más adecuadas para la sulfuración de los catalizadores empleados las siguientes:

- Agente sulfurante: solución de tercbutil disulfuro, al 4,2 % en peso en gas oil pesado
- Tiempo de operación: 5 h
- Presión: 11 kg/cm²
- Temperatura: 320 °C
- Velocidad espacial: 1 h⁻¹
- Caudal de H₂: 100 lN/h

En estas condiciones la sulfuración es eficaz, ya que la cantidad de azufre incorporada en el catalizador fresco es del mismo orden que la teórica (tabla 4.13)

8.- **Catalizadores usados.** La deposición de partículas de carbón sobre los poros del catalizador hace que la superficie específica de los catalizadores usados disminuya del orden del 10 % respecto a su valor original (tablas 4.11 y 4.13), lo que se considera dentro de los límites tolerables. El volumen de poros disminuye con relación al soporte, primero al impregnar el catalizador y luego durante su uso (fig. 4.6). La cantidad de carbono depositada en los catalizadores es tanto mayor cuanto más grande es el tamaño de partícula, lo que implica una menor selectividad. El contenido de azufre encontrado es a veces menor que el teórico (50-60% de éste), lo que obedece a una desulfuración parcial de los mismos, ya que según la bibliografía dicho contenido debe estar entre el 60 y el 80 %. La resistencia mecánica de los catalizadores usados es ligeramente inferior a la de los catalizadores nuevos, aunque los valores obtenidos superan los límites tolerables para su uso industrial (tabla 4.13)

9.- Se ha realizado un **estudio de vida** con el catalizador de Ni-W N-220, utilizando como alimentaciones los cinco tipos de parafinas objeto de este estudio. El ensayo ha totalizado 3.500 kg de parafina/kg de catalizador, equivalente a 8.000 h de trabajo, comprobándose que al cabo de este tiempo la actividad del catalizador se mantiene estable (tabla 5.5 y fig. 5.2).

10.- **Regeneración.-** El catalizador ha sido regenerado tras 1120 h de operación. Después de una secuencia de operaciones en las que se pasa por el lecho catalítico vapor a 150 y 250 °C y aire diluido con vapor a temperaturas crecientes desde 280 hasta 420 °C, se ha podido comprobar que la regeneración puede darse por finalizada al cabo de 60 h. La ausencia de carbono en las tres partes del lecho catalítico analizadas, pone de manifiesto la eficacia de la regeneración (tabla 5.8). El análisis del azufre remanente en el catalizador indica que el 75 % del mismo se elimina durante la regeneración en forma de H₂S y SO₂. Por ello, cuando se regenere el catalizador, deberá ser sulfurado antes de volver a ser utilizado. Las propiedades mecánicas del catalizador regenerado son mejores que las del original, lo que indica que su tratamiento térmico a 420 °C, beneficioso, pueda interpretarse como una consolidación estructural de sus interacciones soporte-metales activos. Los porogramas obtenidos confirman que las tres partes del lecho tienen el mismo volumen total de poros y análoga distribución que el catalizador original, por lo que la regeneración planteada es viable y muy eficaz.

11.- El **catalizador desarrollado** promueve selectivamente las reacciones que conducen a la hidrodeciclación de poliaromáticos y polinaftenoaromáticos en mononaftenos y la hidrodeshidrosulfuración e hidrodeshidronitrificación de compuestos polares, mientras que, al mismo tiempo,

evita otras reacciones como las de hidrocraqueo e hidrodealquilación, que supondrían una pérdida de rendimiento, que no se ha producido, y las de isomerización, que conducirían a parafinas con peores propiedades físicas, hecho que tampoco ha tenido lugar.

12.- **Influencia de la presión parcial del H₂S.** Las características del producto hidrogenado son independientes de la presión parcial de H₂S en el gas de aporte, al menos en el intervalo ensayado: 0,05-3,8 kg/cm². Tampoco se ha observado efecto alguno sobre la actividad catalítica orientada hacia el craqueo, obteniéndose contenidos de aceite similares a los alcanzados en ausencia de H₂S.

13.- **Constante de equilibrio.** Los datos experimentales obtenidos, coinciden con los de la constante teórica obtenida en la bibliografía (tabla 5.3)

14.- **Influencia de la velocidad lineal del gas.** Los resultados obtenidos en las experiencias realizadas con la misma relación H₂/carga y distinta velocidad lineal (tabla 5.4b) indican que, en las condiciones de experimentación de planta piloto y debido a las bajas velocidades lineales del gas, existe efectivamente un control físico de la velocidad de reacción, especialmente apreciable en lo que se refiere al contenido de sustancias carbonizables en la parafina y en menor medida sobre el color. Extrapolando las curvas obtenidas (fig.5.1) se puede observar que para una V_L del gas de aproximadamente 0,5 cm/s deja de controlar esta variable, obteniéndose valores constantes en las características del producto. De estos datos se deduce que en planta industrial, donde la V_L será del orden de 2,0, no existirá esta limitación y los resultados de carbonizables serán mejores que los obtenidos en planta piloto en las mismas condiciones de operación.

6.2.- INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DE PROCESO

1.- **Temperatura.** Esta variable es la que mayor efecto ejerce sobre el color del producto hidrogenado. En la figura 4.40 se aprecia que, al aumentar la temperatura, hay una respuesta muy positiva en la mejora del color de las diferentes alimentaciones. La importancia de esta variable no depende sólo de sí misma, sino también de los valores de operación del resto de las variables y de la actividad del catalizador utilizado. Su influencia sobre el color es tanto más acusada cuanto mayor es la velocidad espacial (fig. 4.44) y menores son la presión (fig. 4.42) o la actividad del catalizador (figs. 4.42 y 4.45). Su efecto sobre las sustancias carbonizables es doble:

- A bajas temperaturas, las reacciones de hidrodesulfuración e hidrodesaromatización no son suficientes para eliminar aquellos componentes que reaccionan con el ácido sulfúrico, produciéndose un deficiente resultado del ensayo de carbonizables.
- A altas temperaturas, la hidrodesulfuración e hidrodesaromatización son prácticamente completas, pero los productos del craqueo son susceptibles de un ataque ácido y, en consecuencia, las parafinas no satisfacen el citado ensayo.

Existe, pues, un intervalo óptimo, que depende del tipo de parafina, para el que se obtienen los mejores valores de color-aceite-carbonizables.

2.- **Presión.** El aumento de la presión ejerce un efecto favorable sobre la hidrogenación (fig. 4.22). Se ha encontrado que el aumento de la presión minimiza la formación de aceite, mejorando el resultado de sustancias carbonizables (Fig. 4.46), y viceversa, una disminución de esta variable de 100 a 40 kg/cm² produce un incremento del contenido de aceite del 0,8 % (fig. 4.9). Un aumento de la presión de 40 a 100 kg/cm² se traduce solamente en un aumento de 4 a 10 unidades Saybolt, según el catalizador empleado (figs. 4.45 y 4.47). La mejora introducida en esta propiedad por el aumento de la presión es más acusada cuanto menores son la velocidad espacial y la temperatura. Se puede concluir que la influencia de la presión es mayor sobre las propiedades que dependen del craqueo que sobre aquellas que están asociadas a la hidrogenación.

3.- **Velocidad espacial.** Al aumentar esta variable disminuyen las reacciones de isomerización y craqueo, mejorando en consecuencia los resultados de carbonizables y contenido de aceite, tal como se pone de manifiesto en la figura 4.50. El grado de hidrogenación, y con ello el color del producto hidrogenado, es inferior a altas velocidades espaciales, lo que limita la posibilidad de elevar su valor y en consecuencia la capacidad de producción a nivel industrial (fig. 4.50)

6.3.- CALIDAD DEL PRODUCTO OBTENIDO, ESPECIFICACIONES Y CONDICIONES DE OPERACIÓN

1.- De los análisis efectuados en las muestras de parafinas refinadas en planta piloto se desprende que, al modificar las condiciones de operación, presión, temperatura y velocidad espacial, las variaciones más importantes en relación con las propiedades de la parafina de partida se deben a cambios en las propiedades químicas: azufre, absorción al UV, FDA, materias carbonizables, contenido de aceite y color (Escala Saybolt). Las características físicas: punto de fusión, penetración, viscosidad, etc., apenas varían. El que sólo cambien los componentes minoritarios constituye un serio obstáculo al tratar de obtener correlaciones entre las características del producto hidrogenado y las variables de operación. En este estudio se ha considerado oportuno correlacionar el color, el contenido de aceite y el ensayo de sustancias carbonizables con las variables de proceso.

2.- Se ha observado, desde el punto de vista estadístico, que cuando el contenido de aceite de las muestras hidrogenadas es menor del 0,5 %, el 80 % de ellas pasan el ensayo de sustancias carbonizables, mientras que al aumentar el contenido de aceite decrece el porcentaje de las mismas que pasa el ensayo citado (fig. 4.11). Por encima del 1 %, de aceite el ensayo de materias carbonizables resulta siempre negativo. Estos resultados son lógicos, ya que al aumentar el contenido de aceite se incrementan los compuestos que pueden reaccionar con el ácido sulfúrico que se emplea en el ensayo de carbonizables. Considerando que el contenido medio de aceite de las alimentaciones es del 0,25 %, el incremento permitido durante la hidrogenación se ha limitado al 0,25 %

3.- Las especificaciones exigidas a las parafinas hidrogenadas son las que se recogen en la tabla 4.33. Para satisfacer estas características es ineludible que el contenido en cenizas de la alimentación sea inferior al 0,01 %, que el color ASTM-D-1500 de las parafinas macro y semimicrocristalinas no sea superior a 2,5 y que el contenido de aceite de las cargas citadas sea inferior al 0,5 % en peso. Para ello deberán estar profundamente fraccionadas en origen, almacenarse en tanques a la mínima temperatura posible, preferentemente por debajo de 100 °C y bajo atmósfera inerte para evitar la degradación de su color. Si fuera necesario reducir su contenido en cenizas, las parafinas se han de filtrar con papel en filtros prensa antes de ser hidrogenadas. Las condiciones de refino establecidas para satisfacer las especificaciones fijadas son las que se reflejan en la tabla 4.32.

4.- La facilidad de hidrogenación, de mayor a menor, es la siguiente (tabla 4.32 y fig. 4.40):

Spindel > Light > Medium > Heavy > Bright Stock

Las parafina PWB hidrogenada en las condiciones indicadas puede ser mejorada por los siguientes métodos de refinado adicionales:

- Por refinado con sepiolita, dando lugar a colores Saybolt entre +26 y +30.
- Por tratamiento con ácido sulfúrico y tierras: color Saybolt >+30, pasando el ensayo FDA.

5.- La hidrogenación catalítica de parafinas permite obtener productos de calidad similar a las procedentes del tratamiento con ácido y tierras con la ventaja de ser aplicable también a las parafinas microcristalinas.

6.- Para las especiales circunstancias de puestas en marcha y alimentaciones contaminadas o muy alteradas térmicamente, en las que pueden obtenerse parafinas PWH hidrogenadas con colores inferiores a +30, deberá disponerse a la salida de la unidad de hidrogenación de un percolador relleno de sepiolita para mejorar esta característica hasta el valor especificado. Después de seleccionar el adsorbente más adecuado, atendiendo a su naturaleza química y a su granulometría, se ha efectuado un estudio de vida del mismo, que indica que antes de su agotamiento podrá tratar al menos 1350 kg de parafina /kg de sepiolita, lo que equivale a 1,15 años como mínimo de operación industrial.

7.- Para poder conocer la composición de las alimentaciones y productos refinados y discriminar el efecto de las variables de operación sobre la calidad de estos últimos se han puesto a punto los siguientes métodos analíticos:

- Ensayos FDA (1.964 y 1.990)
- Azufre, método níquel Raney (UOP 357)
- Absortividad al ultravioleta (ASTM-D-2.008).
- Estabilidad térmica (Repsol, 1.974k) y a la luz ultravioleta (Repsol, 1.974k).

- Formación y cuantificación de peróxidos (ASTM-D-1.832 y Repsol, 1.974k).
- Carbonizables (ASTM-D-612 y CFR, 1.967).
- Cuantificación del olor y separación de componentes olorosos (interno Repsol).
- Cromatografía de gases. Mejora del método ASTM-D-5.422 (Repsol, 1.998).
- Separación de parafinas lineales y ramificadas con tamices moleculares (CFR 36, 1.968a).
- Aducción con urea (ASTM-TAPPI, 1.963).
- Carácter cristalino a partir de curvas de enfriamiento (ASTM-TAPPI, 1.963), microscopía (Repsol, 1.975i y 1.979) y análisis termogravimétrico diferencial (Repsol, 1.975h).

7.-Bibliografía

Agarwal, K.M., Vishnoi, S.C. y Joshi, G.C. (1.986) "Paraffin waxes: Composition vs. Properties".Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochemie vereinigt mit Brennstoff-Chemie. Bd. 39, Heft 11, p.519.

A.P.I. (1.971): American Petroleum Institute. Technical Data Book Petroleum Refining.

ASTM-D-87 (1.999): Standard Test Method for Melting Point of Petroleum Wax (cooling curve).

ASTM-D-127 (1.999): Standard Test Method for Drop Melting Point of Petroleum Wax including Petrolatum.

ASTM-D-156 (2.000): Standard Test Method for Saybolt Color of Petroleum Products.

ASTM-D-445 (2.000): Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparents and Opaque Liquids (and the calculation of dynamic Viscosity).

ASTM-D-612 (1.999): Standard Test Method for Carbonizable Substances in Paraffin Wax.

ASTM-D-721 (1.997): Standard Test Method for oil content of Petroleum Waxes.

ASTM-D-937 (1.997): Standard Test Method for Cone Penetration of Petrolatum.

ASTM-D-938 (1.998): Standard Test Method for Congelating Point of Petroleum Waxes, including Petrolatum.

ASTM-D-1.320 (1.991): Standard Test Method for Tensile Strenght of Paraffin Wax.

ASTM-D-1.321 (1.997): Standard Test Method for Needle Penetration of Petroleum Waxes.

ASTM-D-1.465 (2.000): Standard Test Method for Blocking and Picking Points of Petroleum Wax.

ASTM-D-1.480 (1.997): Standard Test Method for Density and Relative Density (Specific gravity) of viscous Materials by Bingham Picnometer.

ASTM-D-1.500 (1.998): Standard Test Method for ASTM Color of Petroleum Products.

ASTM-D-1.747 (2.000): Standard Test Method for Refractive Index of Viscous Materials, including Waxes.

ASTM-D-1.832 (1.999): Standard Test Method for Peroxide Number of Petroleum Wax.

ASTM-D-1.833 (1.999): Standard Test Method for odor of Petroleum Wax.

ASTM-D-1.834 (2.000): Standard Test Method for 20° Specular Gloss of Waxed Paper,.

ASTM-D-2.004 (1.980): Standard Test Method for Modulus of Rupture of petroleum Waxes.

ASTM-D-2.005 (1.986): Standard Test Method for Sealing Strength of Petroleum Wax.

ASTM-D-2.008 (2.001): Standard Test Method for Ultraviolet Absorbance and Absortivity of Petroleum Products.

ASTM-D-2.423 (1.986): Standard Test Method for Weight of surface Wax on Waxed Paper.

ASTM-D-2.534 (1.999): Standard Test Method for Coefficient of Kinetic Friction for Wax Coating.

ASTM-D-2.618 (1.980): Standard Test Method for Pressure Blocking Point of Petroleum Wax.

ASTM-D-2.895 (1.999): Standard Test Method for gloss retention of Waxed Paper on paperboard after storage at 40 °C.

ASTM-D-3663 (92): Standard Test Method for Surface Área of Catalysts.

ASTM-D-4.179 (1.988a): Standard Test Method for Single Pellet Crush Strength of Formed Catalyst.

ASTM-D-4.284 (1.992): Standard Test Method for Determining Pore Volumen Distribution of Catalists by Mercury Intrusion Porosimetry.

ASTM-D-5.422 (1.998): Standard Test Method for Analysis of Petroleum Waxes by Gas Chromatography.

ASTM-TAPPI (1.963). “Petroleum Waxes: Characterization, Performance, and Additives”. The Proceedings of the Symposium on Petroleum Waxes. Special Technical Association Publication. STAP N° 2.

Boelter, J. (1.973). “Thermogravimetrische Wachanalyse”. Aus den Laboratorien der VEBA-Chemie AG Wersgruppe Wanne-Eickel. Fette-Seifen-Anstrichmittel, 10, p. 593-597.

Badystova, K.M. y Kozloba, N.V.(1.964). Tr. Kuibyshevsk. Gos. Nauchn-Issled. Inst. Neft. Prom. N° 25, pág. 108-27 (1.964); Chem. Abst. Vol. 64, p. 10.997 d.

Battilana, G., Maillot, P. y Michaux, J.P. (1.972). “Processo selectivo di raffinazione con idrogeno delle paraffine macro e microcristalline e degli oli industriali”. La Rivista dei Combustibili, vol.XXVI, fasc.2, p. 47.

Blank, L.y Savu, C. (1.974) “Hidrofinarea Parafinelor”. Petrol si Gase, 25, Nr.5. p.265.

Casalini, A. y Galtieri, A.(1.982) “Determinazione di componenti odorosi nella paraffina per uso alimentari”. La Rivista dei Combustibili, vol. XXXVI, fasc.I, p.27.

CFR (1.966). Norma 339 LN 66 T de la Compagnie Française de Reffinage “ Analyse des paraffines de petrole par cristallisation fractionné”

CFR (1.967). Norma 324 LN 67 T de la Compagnie Française de Raffinage “ Determination des sustances carbonizables dans les paraffines commerciales”

CFR (1.968a). Norma 366 LN 68 T de la Compagnie Française de Raffinage “Dosage des normales paraffines dans les paraffines commerciales por aduction aux tamis moléculaires” .

CFR (1.968b). Norma 369 LN 68 T de la Compagnie Française de Raffinage: “Determination de la teneur des paraffines commerciales en constituants n-paraffiniques”.

Currel, B.R. and Robinson, B. (1.967) “Characterization and Analysis of waxes by Differential Thermal Analysis”. *Talanta*, Vol. 14, p. 421.

Delgado, J. y Lopez de Miguel, F. (1.988). “Los Productos Petrolíferos: su Tecnología”. Cap. 27, p. 635-649. Ed. Grupo Editorial G.T.S. Madrid

Demeester, J. and Helion, R. (1.968) “Wax Gets Two-Stage Hydrogenation”. *Hydrocarbon Processing*. Vol. 47. N° 5. May, p.177.

Demeester, J. (1.971) Comunicación de la sociedad francesa de Petróleos B.P. “Un nouveau procédé a deux catalyseurs por la finition des paraffines cristallines par Hydrogenation”.

Dobies, R.S. (1.968) “Thin-Layer Chromatographic Method for determining Ultraviolet Absorbers in Paraffin Wax”. *J. Chromatolog.*, 35, p. 370-375.

Dominguez Vega, F., Hernandez Hernandez, A., Insa Monesma, J. y Sanchez Caba, J. (1.976) “Refino de Parafinas por Hidrogenación Catalitica” V Simposio Iberoamericano de Catálisis . Lisboa.

Dorset, D.L.(2.000). “ Chain length distribution and the lamellar crystal structure of a paraffin wax”. *Journal of Physical Chemistry B*, 104 (35) Sept. 7, p. 8346-8350.

EPA (1.990) “Method 8270A: Semivolatile Organic compounds by Gas chromatography/Mass Spectrometry(GC/MS): Capillary column Technique”.

Espino, R.L., Boyum, A.A., Rylander, P.N. (1.970) A.P.S.

Esso Research and Engineering Co (1.970) “Second Major Oil Refiner Uses ERE Wax Hydrofining Process”. *Petrochemical Engineer*, vol. 42, p.36

FRANÇAISE DES PETROLES BP (1.995): "Hydrogenation des Paraffines". Informations Chimie- Special 100.

Food and Drug Administration (1.964), 121.1156, Federal Register Doc., 64-6775 del 7 de julio, Vol. 29, No 132, p. 9326.

Food and Drug Administration, HHS (1.990), 172.886, 21 CFR Ch. I (4-1-90 Edition), p. 95

Gómez, J.P (2.001). "Catálisis". Curso sobre Tecnología del Petróleo y Gas. Instituto Superior de la Energía.

Grebell, J. (1.975) "N-Paraffins Extraction". Chemical Engineering, april 14, p.52.

Gripp, S. y Heinze, G. (1.963) "Contribuciones al estudio de la extracción y de la caracterización de productos petrolíferos: sobre las mezclas parafínicas obtenidas durante el desparafinado de fracciones lubricantes". Chem. Techn. 15 jg Heft 3, p.133.

Grodde, K.H.(1.950) "Physikalische und technisch Eigenschaften von Kohlenwasserstoff-Wachsen, ihre Einteilung und Normenklatur". Erdöl und Kohle, 3 Jahrg, N° 2, p. 61-72.

Gross, H. und Grodde, K.H.(1.942) "Strukturuntersuchungen zur Einteilung der festen Kohlenwasserstoffe". Oel und Kohle, N° 16, april, p. 419-431.

Hessler, W. und Sammet, F. (1.965) "Die Dünnschicht-Chromatographie in der praktischen Wachs-Analyse". Fette-Seifen- Anstrichmittel 67 jahrgang, No 8, p. 552-557.

Hildebrand, G., Peper, C. y Dahlke, B. (1.963). "Über Trennflüssigkeiten zur Analyse von festen Paraffinkohlenwasserstoffen mittels der Hochtemperatur-Gas-Chromatographie". Chem. Techn. Jg 3, p.147-150.

Himmel, W., Spahl, R., Polaaneck, P. y Schreyer, P. (1.992): "Specialties by Catalytic Hydrogenation high grade Lubricating Oils, White Oils and fully refined Paraffins". BASF Aktiengesellschaft, D-6.700 Ludwigshafen.

Howard, J.W., Edward O. Haenni, E.O. and Joe, F.L, Jr. (1.965) “An Ultraviolet Absorption Criterion for total Polynuclear Aromatic Hydrocarbon content of Petroleum Waxes in Food Additive Use”. Journal of A.O.A.C. vol.48, N°2, p. 304

Hsu, O.H.H. and Bender, H.S. (1.988) “Water Repellent Efficacy of Wax Used in hardboard”. Ind. Eng. Chem. Res., 27, p.1.296-1.300.

IFP Ref. 29.796. Institut Français du Petrole: “Technology for the Refining of: Lube Base Oils, White Oils and Waxes”.

Insa Monesma, J. (1.977) “Fabricación de Aceites Lubricantes”. Centro de Investigación de Repsol.

ISE (2.001a). Instituto Superior de la Energía. Curso sobre tecnología del Petróleo y Gas. Módulo 1: “Introducción a la Industria de la Energía”.

ISE (2.001b). Instituto Superior de la Energía. Curso sobre tecnología del Petróleo y Gas. Módulo 7 : “Especialidades”. Capítulos 2 y 3.

Iznar, A. (2.001). ISE (2.001b). Instituto Superior de la Energía. Curso sobre tecnología del Petróleo y Gas. Módulo 7 : “Especialidades”. “Las Parafinas”.

Kaufman, J.J. y Weisgerber, G.A. (1.993) “Petroleum Waxes, including Petrolatum”. ASTM Publication: Manual on significance of tests for Petroleum Products. Code number 28-001093-12. Cap. 10, p. 110-119

Kovar, J.B. (1.980) “Analytical Methods for Wax Blends”. Revenue Canada, customs and excise. Laboratory and scientific services Division. Project No: PCS-6.114. 30, 67 páginas.

Le Page, J.F (1.978) “Applied heterogeneous catalysis: Design, manufacture and use of solidcatalysts.” Institut Français du Petrole Publications. Editions Technip. París.

Levy, E.J.; Doyle,R.R.; Brown,R.A. y Melporder; F.W. (1.961). "Identification of Components in Paraffin Wax by High Temperature Gas Chromatography and Mass Spectrometry". Analytical Chemistry, Vol. 33, N° 6.

Lijinsky, W.(1.960). "Separation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Complex Mixtures: Chromatographic determination of Trace Amounts in Petroleum Waxes" Analytical Chemistry, vol. 32, N° 6.

Luder, H. und Porzig, W. (1.961) "Prüfung der Lichtbeständigkeit von paraffinen" Chem. Techn., 13 Jg heft 7, p. 437.

Lulic, P. (2.000) "Influence of additives on activity of hydrotreatment catalysts". Oil gas european magazine, 26 (1); p. 33-36.

Matthai, M.; Laux,H. y Hildenbrand,G. (2.001). "An investigation of the dependence of penetration on the temperature and composition of paraffin waxes". European Journal of lipid science and technology", 103(5). p. 292-298

McMahon, G.S. and Wood, J.A (1.963) "Identification of some Chemical Components of Waxes and their effect on Performance Characteristics". Cap. 6 del libro ASTM-TAPPI "Petroleum Waxes: Characterization, Performance and Additives": The proceedings of the Symposium on Petroleum Waxes. Special Technical Association Publication. STAP N° 2

Murad, K.M.; Lal, M., Agarwal, R.K. and Bhattacharyya, K.K. (1.972) Indian Institute of Petroleum, Dhera Dun. Petroleum and Hydrocarbons, Vol. 7, N° 2.

Musser, B.J. and Kilpatrick, P.K.(1.998). "Molecular characterization of wax isolated from a variety of crude oils". Energy & Fuels, 12 (4), p. 715-725.

O'Connor, J.G. and Norris, M.S. (1.960). "Molecular Sieve Adsorption: Application to hydrocarbon type analysis". Analytical chemistry, vol. 32, p. 701.

Patente belga (1.965) 643.712; Chem. Abst. Vol. 63, p. 16.118 a.

Patente británica (1.959a) 797.774; Chem. Abst. Vol. 52, p. 21.144 f

Patente británica (1.959b) 851.969; Chem. Abst. Vol. 55, p. 8.843 c

Patente británica (1.961) 911.813; Chem. Abst. Vol. 58, p. 10.029 e.” Process for the catalytic hydrogenative refining of Hydrocarbon Wax”.

Patente Británica (1.964) N° 945.914. “Process for the Catalytic Hydrogenative Refining Wax”.

Patente Británica (1.966). N° 1.017.143. “Improvements relating to the Hydrogenation of Waxes”.

Patente Coreana (1.996). KR 9600422 B1. Kang, H. y Park, J. “Paraffin wax compositions eventing rubber products from craking and ageing”

Patente Checoeslovaca (1.966). Bedrich S. 113.457; Chem. Abst. Vol. 64(III).

Patente china (1.995). CN 1148171-A . Zhen, B; Zhao, T.; and Yan, J. “ Chromatography determination for the dsitribution of normal or isomeric structure and carbon numberss of paraffins includes using a column having a specified fixed phase liquid membrane thikness”

Patente China (1.998). CN 1176296-A. Zhao, Q; Li, D. y Zhang, Z. “Paraffin catalityc hydrogenation refining”

Patente China (2.000) Luo, X. And He, J. “Catalyst for hydrotrefining petroleum wax prepared by impregnating gamma-alúmina with molybdenum-nickel-phosphorous based solution and calcining.

Patente Española (1.964) . N° 304.799. “Procedimiento de hidrotrefinado de parafinas y ceras”.

Patente francesa (1.959 a) 1.232.363; Chem. Abst. Vol. 55 (VII), C.F.R.

Patente francesa (1.959b) 1.244.312; Chem. Abst. Vol. 55, p. 25.246 b, B.P.

Patente francesa(1.962a) 1.292.410; Chem. Abst. Vol. 59, p. 9.718 c, B.P.

Patente francesa (1.962b) 1.324.222; Chem. Abst. Vol. 59, p. 4.957 a.

Patente francesa(1.964) N° 1.355.789 “Perfectionements relatifs à l’hydrogenation des paraffines”.

Patente francesa (1.964a) 1.360.740; Demeester, J.; Chem. Abst. Vol. 61, p.14.445 c. “ Perfectionements relatifs à l’hydrogenation des paraffines”.n, B.P.

Patente francesa (1.964b) N° 1.361.911. “Perfectionements relatifs à l’hydrogenation des paraffines”.

Patente francesa (1.965) 1.379.062, C.F.R.

Patente francesa (1.966a) 1.458.480. Demeester J. “Perfectionements relatifs au raffinage de la paraffine”.

Patente francesa (1.966b) 1.459.112. Demeester J. “Procédé d’hydrogenation catalytique des paraffines en deux stades”, (B.P.)

Patente francesa (1.968) 1.545.839. Demeester J. “ Perfectionements relatifs au raffinage hydrocatalytique des paraffines”, (B.P.).

Patente húngara HU212039-A (1.996). Borsa, G.; Kovacs, A.; Czagler, I.; Lefkanis, G.; Lovei, J.; Varga, L.; Horvathne, F.E. y Papp, J. “Paraffin-water wax emulsion by controlling shearing coagulation”.

Patente húngara HU213382-A (1.998). Borsa, G.; Toth, E.; Horvathne, F.E.; Fodor,B.; Czagler,I.; Lefkanics, G. y Kovacs,I. “Elastic paraffin composition for mass production of candles, specially by drawing process containing paraffin waxes of various congelating points, medium and microcrystalline waxes, ethilene or ethilene-vinyl-acetate copolymers”

Patente japonesa (1.998) JP 11323278-A. Daicel Chem IND LTD (DAIL) “ Hot melt adhesive composition improved flexibility, cold resistance and heat creep resistance- comprises a base polymer and paraffin wax having”.

Patente japonesa (1.999). JP 11181150-A. Sumimoto Rubber IND LMT (SUMIR). Rubber composition for tyre-contains linear saturated paraffin or iso-paraffin wax in natural-isoprene, butadiene- or styrene-butadiene rubber.

Patente japonesa (2.000) JP 2000354766-A. Idemitsu Kosan Co Ltd (IDEK) “Hydrogenation catalyst for hydrocarbon oil, contains predefined amount of group VI metals, p. ej. molybdenum, and group VIII-X metals p.ej. nickel and/or cobalt and phosphorus”.

Patente mundial (1.998). W09824861-A-1. Ohtsuka, Y y Nakao, K. “Hot melt adhesive composition with high heat and cold resistance-comprises epoxy modified block copolymer, paraffin wax with specified melting point, tackifiant and antioxidant”

Patente USA (1.959) N° 2.915.448. “Hydro-Refining method for lubricating oils and wax using nickel molybdate or silver molybdate on alumina”.

Patente USA (1.960) N° 2.936.281. Chem. Abs. Vol 54, p.16.814 b.

Patente USA (1.961a) N° 2.985.579. “Refining of Petrolatum”.

Patente USA (1.961b) N° 2.985.580. “Refining of Petrolatum”.

Patente USA (1.962a) N° 2.998.377. “Process for decolorizing Petroleum Ceresin”.

Patente USA (1.962b) N° 3.022.245. “Refining Process for petroleum Wax”.

Patente USA (1.965a) Smilski M. (Socony Mobil oil) 3.206.387 Chem. Abst. Vol.63, p. 15.620 a.

Patente USA (1.965b) Wood, F. (Union Oil Co.) 3.208.931; Chem. Abst. Vol. 63, p. 14.625 a.

Patente USA (1.966) Watson B. (Sinclair Research Co.) 3.232.862; Chem. Abst. Vol. 64, p. 11.016 c. “Refining and Stabilizing Petroleum Wax”.

Patente USA (1.967) Mc. Call P. (Esso Research Co.) 3.275.545; Chem. Abst. Vol. 65, p.18.410 a.

Patente USA (1.968) Nicholas L. (union oil Co.) 3.365.385; Chem. Abst. Vol. 68 (VIII) p.71.011 u. “Hydrotreating of Petroleum Wax Fractions”.

Patente USA (1.979) United N° 4.148.711. “Catalytic Refining Process for Tanks Bottoms Wax”.

Patente USA (1.993) N° 5.205.923. “Process for hydrogenation of macro and microcrystalline paraffins”.

Patente USA (1.996) US6066379-A. Watson, B.Y.; Davis, C.J.; Berzins, A.L. y Ma, T.C. “Corrugated board for use as lineboard in forming boxes or containers for shipping food, comprises a coating including pigments, wax component and polymer matrix”

Perry, R.H. y Chilton, C.H. (1.973). Chem. Eng. Hand 5^a Ed. Mc Graw-Hill.

Petrovic, L.J. y Thodos, T. (1.968). J.E.Chem. Fund. Vol. 7, N° 2.

Pröls, J. (1.974) “Erzeugung von rieselfähigem Paraffinpulver”. Seifen-öle-fette-Wachse, 100. Jg-Nr 15/16, p. 387.

Pysklo, L. Glijer, T. And Parys, T (1.998). “Antiozonant effect of paraffin waxes based on their hydrocarbon characteristics”. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 51(11), p. 797-802

Repsol (1.969). Informe interno 812/69: “Determinación de compuestos cancerígenos en las parafinas por el método de la Food and Drug Administration. Independencia con el ensayo de sustancias carbonizables”

Repsol (1.972). Informe interno CC-70: “Informe bibliográfico sobre hidrogenación catalítica de parafinas”.

Repsol (1.973) Informe interno 103-133: “Hidrogenación catalítica de parafinas PWS, PWL, y PWH con catalizadores N-151 (Ni-Mo 4 mm y Ni-Mo 2,5 mm.)”.

Repsol (1.974a) Informe interno 36-74: “El mercado español de parafinas”.

Repsol (1.974b) Informe interno: “Descripción del método a seguir en la sulfuración de catalizadores”.

Repsol (1.974c) Informe interno 103-134: “Hidrorrefino de parafinas en planta piloto con catalizadores preparados en el Centro de Investigación”.

Repsol (1.974d) Informe interno IDP 125: “Comparación de costes de refino de parafinas por hidrogenación y por tratamiento ácido-tierras”.

Repsol (1.974e) Informe interno CC-92: “Regeneración del catalizador N-198 de NiW, con vapor-*aire*, utilizado en el proceso de hidrorrefino de parafinas”.

Repsol (1.974f) Informe interno 136-74: “Proyecto para la instalación de una planta de hidrorrefino de parafinas en Puertollano”.

Repsol (1.974g) Informe interno 103-137: “Tratamiento de acabado de parafina PWH”.

Repsol (1.974h) Informe interno 345-74: “Ensayos de filtración realizados durante las experiencias de hidrogenación de parafinas PWH”.

Repsol (1.974i) Informe interno 103-142: “Hidrorrefino de parafina PWH: efecto de la velocidad lineal”.

Repsol (1.974j) Informe interno CC-96: “Estudio de la regeneración de un catalizador de Ni/W, utilizando la Planta Piloto en el proceso de hidrorrefino de parafinas”.

Repsol (1.974k) Informe interno 383-74: “Estudios realizados en laboratorio sobre la calidad de las parafinas refinadas por hidrogenación en Planta Piloto”.

Repsol (1.974l) Informe interno 321/74: “Unidad de hidrorrefino de parafinas. Libro de Proceso”.

Repsol (1.975a) Informe interno CC-97: “Influencia de las variables de operación sobre el contenido y estructura del aceite contenido en la parafina hidrogenada y su dependencia con el ensayo de carbonizables”.

Repsol (1.975b) Informe interno 68/75: “Análisis de parafinas microcristalinas refinadas por hidrogenación”.

Repsol (1.975c) Informe interno 103-144: “Influencia del SH_2 en el hidrorrefino de parafinas y evaluación de la constante de equilibrio”.

Repsol (1.975d) Informe interno 362-75: “ Estudio comparativo de los catalizadores N-240 y N-220 en el hidrorrefino de parafinas PWH”.

Repsol (1.975e) Informe interno 422-75: “ Estudio comparativo de los catalizadores N-228 y N-220 en el hidrorrefino de parafinas PWH”.

Repsol (1.975f) Informe interno 444-75:” Estudio comparativo de los catalizadores M-7/11 y N-220 en el hidrorrefino de parafinas PWH”.

Repsol (1.975g) Informe interno 969-75: “ Estudio de vida del catalizador N-220 para hidrorrefino de parafinas de spindel, light, medium, heavy y bright stock”.

Repsol (1.975h) Informe interno Lab. Cat. N° 10: “Estudio de la naturaleza cristalina de las parafinas mediante la técnica de análisis termogravimétrico diferencial”.

Repsol(1.975i) Informe interno: “Análisis cristalográfico de parafinas”.

Repsol (1.976a) Informe interno 79-76:” Hidrorrefino de parafinas procedentes de los aceites hidrogenados HNH-95 y HNH-115”.

Repsol (1.976b) Informe interno 87-76: “Hidrorrefino de parafina PWH con catalizador Aero HDS 3”.

Repsol (1.976c). Informe interno IM 76/036: “Resumen de los trabajos realizados sobre hidrorrefino de parafinas”.

Repsol ((1.978). Informe interno: “Aceites blancos medicinales. Estudio bibliográfico y de patentes. Esquema del proceso a desarrollar”

Repsol (1.979). Informe interno 79/097 “Identificación de ceras naturales en mezclas con parafinas”.

Repsol (1.991) Informe interno C09-GEN-025: “ Estudio comparativo de los procesos industriales de IFP, BASF y BP sobre hidrotreatmento de parafinas”

Repsol (1.992) Informe interno ATD-063/92: “Análisis de parafinas por cromatografía de gases”. Repsol (1.998) Informe interno 298/98 “Deteccion y cuantificacion de Hidrocarburos Aromáticos Polinucleares (PAH) en productos petrolíferos mediante cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS)”.

Repsol (1.999a) Informe interno “Manual de operación de la planta piloto de hidrotreatmento”.

Repsol (1.999b) Informe interno ISA-Q-99.00 “Determinación de azufre en el rango de los microgramos en hidrocarburos por Niquel-Raney.

Repsol (2.001) Informe interno “Análisis rápido FDA 172.886 para ceras de petróleo Schümann Sasol”

Sánchez Caba, J.(1.989). “Fabricación de Lubricantes”. I Curso sobre Lubricación y Lubricantes en la Industria. Fundación Gómez Pardo (E.T.S. I. Minas).

Schmiedel, R. und Teubel, J.(1.963) “Über die Harnstoffadduktrennung als Methode zur Untersuchung von technischen Kohlenwasserrstoffgemischen”. *Cem. Tecn.* 15 Jg, heft 3, p. 142-147.

Schneider, W., Tubel, J., Schmiedel, R. und Heymer, A. (1.963) “Über die Hydorraffination von Erdölgatschen zur gewinnung von oxidationsparaffin und hartparaffin hohen Reinheitsgrades”. *Chem. Tecn.* 15 Jg, heft 3, p. 138.

Schneider, W., Tubel, J., und Schmiedel, R. (1.965a) “Die Anwerdung der Hydorraffination bei der herstellung von Paraffinen und Microkristallinen Wachsen”. *Chem. Techn.*, 17, Jg., Heft 8, p. 467.

Schneider, W., tubel, J. und Schmiedel, R. (1.965b) “Die Anwerdung der Hydorraffination bei der herstellung von Paraffinen und MycrocrystallinenWachsen”. *Chem. Techn.*, 17, Jg., heft 10, p. 577.

Severin, D. y Gupta, A.K. (1.999) Compositional analysis of petoleum waxes by zeolite molecular sieve-CGMS. *Petroleum Science and Technology.* 17. p. 967-980

Siklós, P. and Nagy, L.(1.976) “Investigation of the compounds causing the offensive Smell of Paraffin Wax”. Department of Chemical Technology, technical University, Budapest. H-1.521.

Szergenyi, I. and Simon, J. (1.975) “Nomographic Determination of the Molecular Mass of Paraffin Waxes”. *Periodica Polytechnica CH* 20/3. P. 233. Department of Chemical Technology, Technical University, Budapest.

TAPPI 664 (2.000): Water Permeability of Sheet materials at High Temperatura and Relative Hunidity, (TAPPI-ASTM Tecnical Committee on Petroleum Wax).

UNE-EN-ISO 8754 (1.992). “Determinación del contenido en azufre por fluorescencia de energía dispersiva de rayos X”.

UOP Method 357-80 (1.980): “Trace sulfur in petroleum distillates by the “Nickel reduction method”.

Van der Wiel, A. (1.965) "Molecursiebe und Gas-Flüssigkeits-Chromatographie als Hilfsmittel zur bestimmung der Konstitution von Paraffinen". Erdöl und Kohle, Erdgas, Petrochemie. 18 Jahrgang, p. 632-636.

Wilkins, G.S., y Thodos, T. (1.969): A.I. Che. Journal, Vol. 15, N° 1.

Wilson, E.J., Geankoplis, C.J.(1.966): J.E.Chem. Fund.Vol. 5, N° 1.

Zimmerschild, W.J., Dinerstein, R.A., Weitkamp, A.W. und Marschner, R.F. (1.950) "Crystalline Adducts of Urea with Linear Aliphatic Compounds". A New Separation Process. Industrial and engineering Chemistry. Vol 52, n° 7, p.1.300.