

F. DOMINGUEZ VEGA

A. H. HERNANDEZ

J. INSA MONESMA

J. SANCHEZ CABA

Centro de Investigación ENPETROL
Madrid
ESPAÑA

REFINO DE PARAFINAS POR HIDROGENACION CATALITICA

WAX REFINING BY CATALYTIC HYDROGENATION

Con objeto de sustituir los métodos convencionales de purificación de parafinas procedentes de crudo de petróleo, que utilizan como agente de refino ácido sulfúrico dando lugar a problemas de contaminación y a pérdidas de rendimiento, se ha desarrollado un procedimiento de hidrogenación catalítica para el refino de dichas materias.

Se describen las etapas seguidas, a nivel de planta piloto, para el desarrollo de este proceso y se establecen las bases para la instalación de una unidad industrial capaz de tratar una amplia gama de alimentaciones que incluye parafinas macro, semimicro y microcristalinas.

Se hace referencia a los ensayos efectuados sobre el catalizador en cuanto a actividad, selectividad y envejecimiento, así como a la calidad de los productos obtenidos.

1. INTRODUCCION

Se conocen con el nombre de parafinas y ceras de petróleo a los hidrocarburos de tipo parafínico, obtenidos como subproductos en el refino de aceites lubricantes.

Estos productos poseen una coloración pardo-amarillenta, debido fundamentalmente a la presencia de compuestos de azufre, nitrógeno y oxígeno en pequeñas proporciones, y compuestos aromáticos. Por otro lado, los compuestos indicados inestabilizan el color de las parafinas frente a las radiaciones ultravioletas.

Para evitar estos inconvenientes las parafinas se someten a diversos procedimientos de refino que eliminan las impurezas mencionadas, ampliando sus posibilidades de utilización, consiguiéndose que sean aptas incluso en la industria de la alimentación.

El proceso de hidrorrefino debe realizarse en condiciones de operación seleccionadas para que se produzcan las reacciones deseadas: hidrogenólisis de compuestos de azufre, nitrógeno y oxígeno, e hidrogenación de olefinas y aromáticos; evitando simultáneamente las reacciones de hidrocracking e isomerización de hidrocarburos.

Este proceso presenta, con relación al refino convencional con ácido y tierra, importantes ventajas:

- Mayor rendimiento en producto refinado.
- Ausencia de contaminación.
- Operación continua.
- Mayor versatilidad en cuanto a tratamiento de cargas (permite obtener parafinas microcristalinas de calidad alimentaria).

2. SELECCION DEL CATALIZADOR

En una primera fase se estudió el efecto del soporte (porosidad y tamaño de partícula fundamentalmente) sobre la actividad de dos series de catalizadores de Ni-Mo y Ni-W, obteniéndose como resultado de estos trabajos que la actividad hidrogenante disminuye considerablemente para tamaños de partícula superiores a 3 mm (diámetro de los extruidos).

Por otra parte al comparar dos catalizadores, uno de ellos de Ni-Mo y el otro de Ni-W, de igual tamaño de partícula, con un mismo soporte y con una concentración similar en metales, se ha comprobado que

Tabla 1

Comparación de catalizadores de Ni-Mo y Ni-W

CATALIZADOR	A	B	A	B	A	B
CONDICIONES EXPERIMENTALES						
Presión, kg/cm ²	140		100		100	
Temperatura, °C	350		350		310	
Velocidad espacial, v/vxh	0,5		0,5		0,5	
Relación H ₂ /carga, vol/vol	500		500		500	
RESULTADOS EXPERIMENTALES						
Color Saybolt, ASTM-D-156	> +30	+21	+26	+18	-14	<-16
Sustancias carbonizables, ASTM-D-612	pasa	pasa	pasa	pasa	pasa	no pasa
Unidades en que se incrementa el contenido de aceite	0,05	0,8	0,10	1,2	0,05	0,05
Incremento en penetración a 25 °C, 1/10 mm	1	6	2	1	11	1

A: Ni-W

B: Ni-Mo

al utilizar Ni-W se obtiene una mayor actividad hidrogenante y una mayor selectividad, que se reflejan en que para unas mismas condiciones de operación se obtiene mejor color en el producto hidrogenado y durante la hidrogenación se producen incrementos en aceite inferiores (tabla 1).

Los restantes estudios realizados para el desarrollo de un proceso de hidrorrefino (tratamientos de cargas de diferente naturaleza, ensayo de vida, etc.) se han efectuado con el catalizador de Ni-W designado con la letra A.

3. INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DE PROCESO SOBRE LA CALIDAD DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS

Para el desarrollo de este proceso se han estudiado parafinas de los tipos macro, semimicro y macrocristalinas, algunas de las cuales se reflejan en la tabla 2.

Tabla 2

Características de las alimentaciones y productos refinados

	PWS		PNW		PWH		PWC-II		PHNH-115	
	C	R	C	R	C	R	C	R	C	R
1. Color, ASTM-D-1500	L 1	-	L 2	-	L 3, 5	-	L 4	-	L 5	-
2. Color, Saybolt, ASTM-D-156	-	+ 30	-	+ 30	-	+ 30	-	+ 30	-	+ 28
3. Densidad 70/4 °C	0,768	0,767	0,783	0,782	0,793	0,793	0,797	0,796	0,802	0,799
4. P. congelación, ASTM-D-938, °C	50	50	61	61	65	65	66	66	70,5	70,0
5. Viscosidad, 210 °F, cSt	3,47	3,40	4,89	4,80	6,41	6,37	6,91	6,80	11,97	11,76
6. Penetración, 25 °C, ASTM-D-1321, 1/10 mm	13	15	15	17	19	20	15	17	27	28
7. Azufre, UOP-357-64, PPM	65	2	163	4	207	5	306	6	4	1
8. Sustancias carbonizables, ASTM-D-612	no pasa	pasa	no pasa	pasa						
9. Absorbidad UV, ASTM-D-2008, 290 nm	0,019	0,004	0,030	0,004	0,058	0,009	0,110	0,011	0,068	0,003
10. Ensayo USFDA	no pasa	pasa	no pasa	pasa						
11. Acidez, ASTM-D-721, μspeso	0,17	0,22	0,26	0,30	0,43	0,48	0,42	0,50	1,24	1,47

C = Carga R = Producto hidrogenado

Como puede observarse en la citada tabla las características físicas de la alimentación permanecen prácticamente inalterables durante la hidrogenación. Por ello, las variables de proceso se han correlacionado con el color, el contenido en aceite y el ensayo de sustancias carbonizables, características que varían sensiblemente durante el refino.

3.1. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

Como puede observarse en las figuras 1, 2 y 3 la temperatura es la variable que mayor influencia ejerce sobre el color del producto hidrogenado.

En cuanto a la influencia de la temperatura sobre las sustancias carbonizables del producto, característica ligada al grado de hidrodesulfuración e hidrodesaromatización producido y a la intensidad del cracking, en la figura 1 se observa que a bajas temperaturas las reacciones de hidrogenación indicadas no son suficientes para eliminar aquellos componentes que reaccionan con el ácido SO_4H_2 , provocando un deficiente resultado en el ensayo mencionado. A altas temperaturas la hidrodesulfuración y desaromatización son prácticamente completas, pero los productos de cracking producidos en estas condiciones, aún siendo muy bajo su porcentaje, son susceptibles al ataque ácido y, en consecuencia, las

parafinas no satisfacen la citada prueba. Existe pues, una zona de temperatura óptima perfectamente delimitada, en la que debe trabajarse, que se sitúa entre los 300 y 350 °C para una presión de 100 kg/cm² y 0,5 de v/vxh.

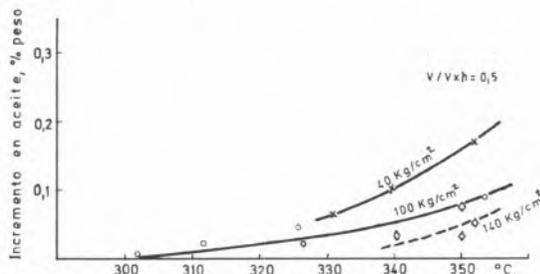
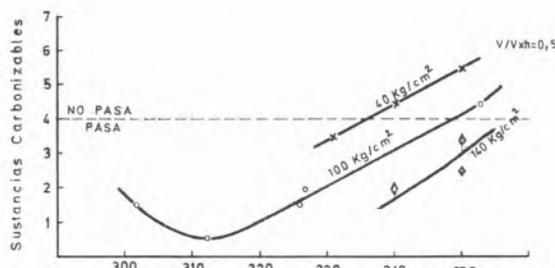
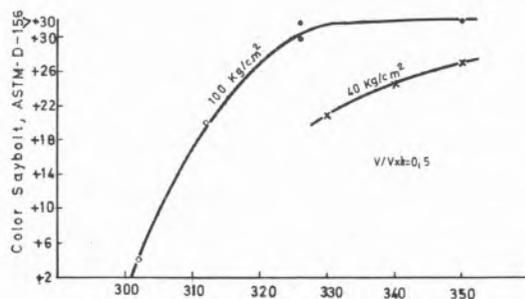


Fig. 1

Influencia de la temperatura Catalizador C (Ni-W)

3.2. INFLUENCIA DE LA PRESION (Fig. 2)

La influencia de esta variable es mayor sobre las propiedades que dependen del cracking que sobre las propiedades que dependen de la hidrogenación. A bajas presiones se encuentran favorecidas las reacciones de cracking, por lo que para una temperatura determinada una disminución en la presión de trabajo implica un mayor incremento en aceite, que determina un resultado deficiente en el ensayo de carbonizables. A la inversa, una presión elevada permite operar a una temperatura mayor, mejorando la calidad del producto hidrogenado o permitiendo un aumento del caudal de alimentación.

3.3. INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD ESPACIAL (Fig. 3)

Al aumentar la velocidad espacial decrecen las reacciones de

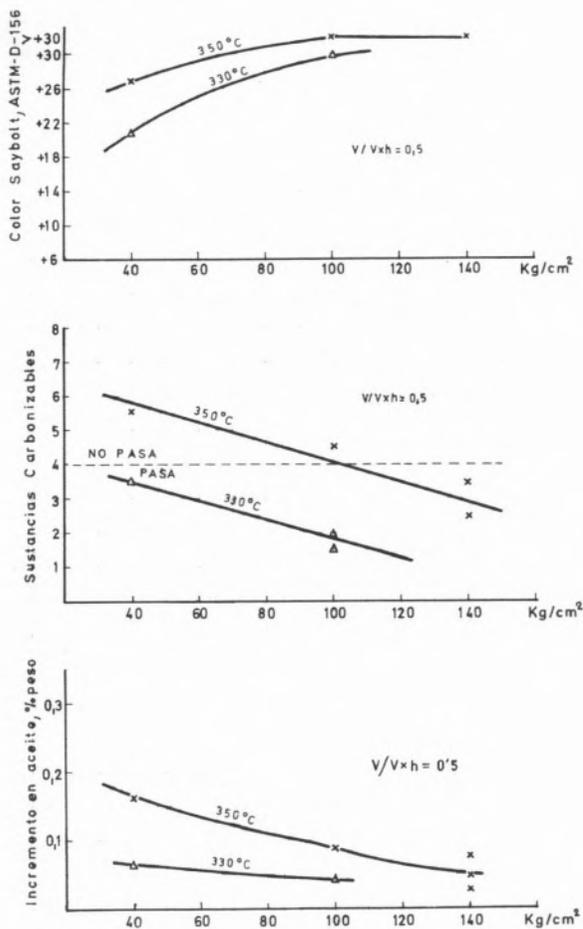


Fig. 2

Influencia de la presión
Catalizador C (Ni-W)

hidrogenación y craqueing, por lo que disminuyen los valores indicativos de color, carbonizables e incremento de aceite en la parafina hidrogenada.

Los valores numéricos que se reflejan en las figuras 1, 2 y 3 han sido obtenidos con alimentación PWH y un catalizador de Ni-W al que designaremos con la letra C.

4. CALIDAD DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS

La calidad de las parafinas macrocristalinas refinadas por hidrogenación es similar a la obtenida por refinado con ácido sulfúrico, cal y tierra. Para las parafinas microcristalinas, tales como PWC-II y PHNH-115, la hidrogenación presenta notables ventajas frente al refinado convencional, ya que el ácido sulfúrico no puede tratar este tipo de cargas por formarse ácidos sulfónicos que al permanecer solubles en la parafina hacen difícil su separación por centrifugación o por decantación. Con el proceso de hidrogenación desarrollado se han conseguido parafinas microcristalinas de color Saybolt +30, que satisfacen el ensayo FDA de sustancias cancerígenas y que por

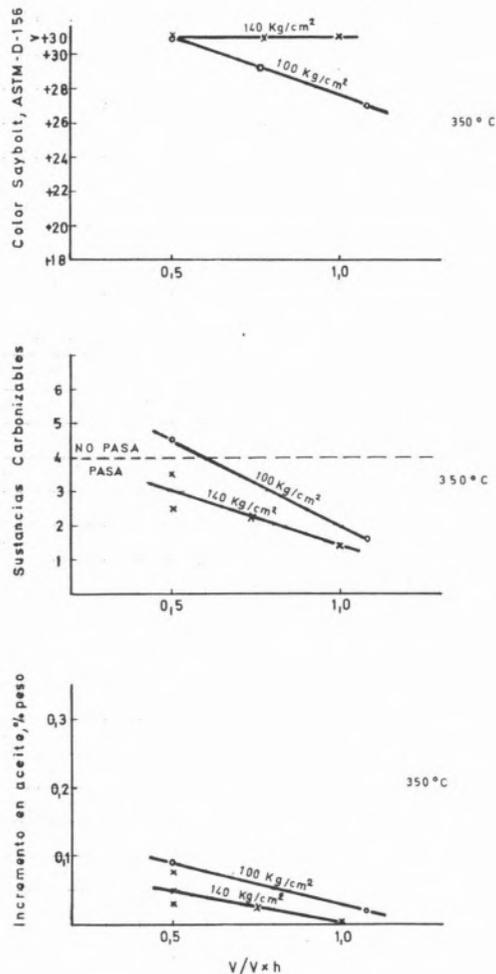


Fig. 3

Influencia de la velocidad espacial
Catalizador C (Ni-W)

tanto resultan aptas para su utilización en contacto con sustancias alimenticias.

Se han seleccionado condiciones de operación en las que la isomerización y el cracking sean mínimos, de forma que el contenido en aceite de la carga no se incrementa en más de 0,2 unidades. Esto permite obtener parafinas hidrogenadas de idénticas propiedades físicas (densidad, punto de fusión, viscosidad, penetración, etc.) a la carga.

Además de satisfacer el ensayo FDA, las parafinas obtenidas por hidrogenación pasan el ensayo de sustancias carbonizables, carecen de olor, poseen contenidos en azufre inferiores a 10 ppm., presentan una baja absorptividad al ultravioleta y poseen una buena estabilidad a las radiaciones U. V.

5. ENSAYO DE VIDA

Se ha realizado un ensayo de vida con el catalizador de Ni-W seleccionado. La duración de este ensayo ha sido de 8 000 horas, habiéndose tratado durante este tiempo 3 500 kg de parafina/kg

de catalizador, sin que al final del ensayo se haya observado una pérdida apreciable en la actividad del catalizador (fig. 4).

6. DESACTIVACION DEL CATALIZADOR

La deposición de coque o materiales carbonosos sobre el catalizador es la causa más común de pérdida de actividad, si bien la formulación de un catalizador altamente selectivo permite predecir que los

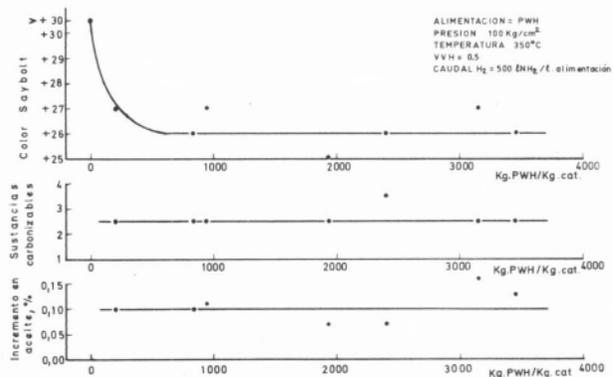


Fig. 4

Ensayo de vida - Catalizador A

períodos de trabajo entre regeneraciones son lo suficientemente elevados para no afectar considerablemente la economía del proceso. En la figura 5 se ha representado el contenido en carbono de los catalizadores ensayados en planta piloto y puede observarse que se produce una acumulación rápida durante las primeras horas de ensayo aumentando más tarde de una forma muy lenta. Por otra parte la acumulación de carbono es mayor para los catalizadores de Ni-Mo que para Ni-W, fenómeno relacionado con su menor selectividad.

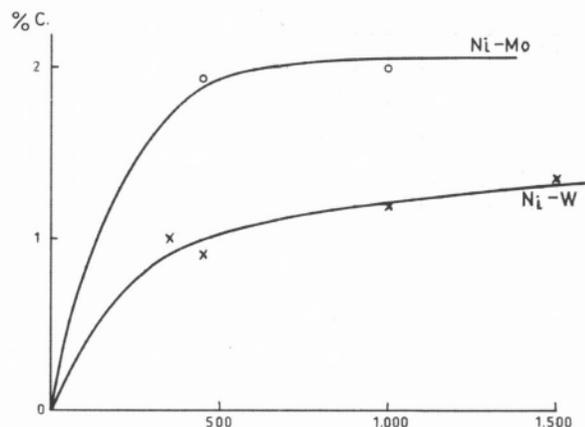


Fig. 5

Acumulación de carbono