

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 476 900**

51 Int. Cl.:

C10G 45/58 (2006.01)

C10G 73/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.05.2003 E 03755932 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.06.2014 EP 1509583**

54 Título: **Parafina microcristalina y procedimiento para la producción de una parafina microcristalina**

30 Prioridad:

31.05.2002 WO PCT/EP02/05970

13.08.2002 DE 10237651

02.12.2002 DE 10256431

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

15.07.2014

73 Titular/es:

SASOL WAX GMBH (100.0%)

WORTH DAMM 13-27

20457 HAMBURG, DE

72 Inventor/es:

SCHULZE-TRAUTMANN, HELMUTH;

MATTHÄI, MICHAEL;

BUTZ, THORSTEN y

HILDEBRAND, GÜNTER

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 476 900 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Parafina microcristalina y procedimiento para la producción de una parafina microcristalina

El invento se refiere en primer lugar a una parafina microcristalina. Además de ello, se refiere a un procedimiento para la producción de una parafina microcristalina.

5 Una parafina microcristalina habitual, obtenida a partir del petróleo (también conocida como microcera), se compone de una mezcla de hidrocarburos saturados, que son sólidos a la temperatura ambiente, con una distribución de longitudes de cadenas de C₂₅ hasta C₈₀. Las parafinas microcristalinas contienen, junto a unos n-alcanos, unos iso-

10 alcanos múltiples veces ramificados y unos cicloalcanos sustituidos con alquilo (naftenos) así como unas ciertas proporciones - si bien por lo general pequeñas - de compuestos aromáticos. El contenido de iso-alcanos y de naftenos fluctúa entre 40 y 70 %, determinado según el Método de ensayo de la norma EWF para el análisis de parafinas o ceras de hidrocarburos por cromatografía de gases (EWF-Standard Test Method for Analysis of Hydrocarbonwax by Gaschromatography). La dominancia cuantitativa de los iso-alcanos (y de los naftenos) condiciona y establece su estructura microcristalina.

15 El intervalo de solidificación está situado entre 50 y 100 °C de acuerdo con la norma DIN ISO 2207. El ensayo de penetración de una aguja tiene unos valores comprendidos entre 2×10^{-1} y 160×10^{-1} mm de acuerdo con la norma DIN 51579. El punto de solidificación y la penetración de una aguja se utilizan con el fin de diferenciar entre unas parafinas microcristalinas plásticas y otras duras. Las parafinas microcristalinas plásticas y blandas (los denominados petrolatos) son provistas rápidamente de una capacidad de adhesión pronunciada y tienen unos puntos de solidificación de 65 a 70 °C y unos valores de la penetración de 45 a 160×10^{-1} mm. Los contenidos de

20 aceites están situados entre 1 y 15 %. Las parafinas microcristalinas plásticas son fácilmente conformables y amasables y tienen unos puntos de solidificación comprendidos entre 65 y 80 °C y unos valores de la penetración de 10 hasta 30×10^{-1} mm. Los contenidos de aceites pueden ser hasta de 5 %. Las parafinas microcristalinas duras son duras y tenaces y débilmente pegajosas con unos puntos de solidificación de 80 a 95 °C y unos valores de la penetración de 2 a 15×10^{-1} mm. Los contenidos de aceites son como máximo de 2 % (véase la Ullmanns Enzyklopädie of Industrial Chemistry [Enciclopedia de Ullman de la Química Industrial], VC-Verlagsgesellschaft 1996).

Las parafinas microcristalinas tienen una alta masa molecular y por consiguiente unos altos puntos de ebullición. Ellas se obtienen hasta ahora a partir de los residuos de la destilación en vacío del petróleo así como de las

30 deposiciones del petróleo que se producen al realizar su almacenamiento (bottom residue = residuo en el fondo, parafina o cera de residuo), y ciertamente en unos procedimientos tecnológicamente muy complicados y con grandes costos que tienen varias etapas, por ejemplo, de desasfaltación, extracción con disolventes, desparafinación, desaceitado y refinación. Las parafinas microcristalinas desaceitadas contienen como impurezas ciertos compuestos de azufre, nitrógeno y oxígeno. Ellas, como consecuencia de esto, no son totalmente inodoras y tienen un color desde amarillo oscuro hasta pardo oscuro. La refinación, que es necesaria por lo tanto, se efectúa,

35 en dependencia de la posterior utilización, por blanqueo (en usos técnicos) o por hidrorrefinación (en usos en las industrias alimentaria así como farmacéutica).

Las parafinas microcristalinas se emplean predominantemente como componentes de mezclas en unas mezclas de parafinas o respectivamente ceras. El empleo se efectúa sin embargo, en la mayor parte de los casos, en unas regiones de proporciones hasta de 5 %. En tal caso, sobre todo, se deben de aumentar la dureza y el punto de

40 fusión de estas mezclas así como se deben de mejorar la flexibilidad y la cohesividad aceitosa. Unos usos típicos son, por ejemplo, la producción de ceras para impregnación, revestimiento y forrado, destinadas a las industrias de envasado y textiles, de los pegamentos de selladura en caliente y fusibles, así como de los productos farmacéuticos y cosméticos, inclusive de las gomas de mascar. Por lo demás, ellas se utilizan en el caso de masas de moldeo y relleno por colada y de cables así como por lo general en el caso de materiales sintéticos, pero también en las

45 industrias de velas y candelas, de cauchos vulcanizados y de cubiertas de neumáticos, así como en agentes de cuidados, de protección contra el deslizamiento y de protección contra la corrosión.

A partir del documento de solicitud de patente internacional WO01/74971 es conocido obtener un producto de Fischer-Tropsch con un amplio intervalo de puntos de ebullición, el cual contiene también ciertas porciones de

50 productos líquidos, que se pueden isomerizar de una manera moderada y cuidadosa, y a partir del material hidroisomerizado líquido se puede obtener una parafina mediante una separación por destilación de las porciones más ligeras. La temperatura de hidrogenación se indica con un intervalo de 204 a 343 (pero en el Ejemplo con una de: 348)°C, apareciendo como dudoso el intervalo de temperatura inferior, incluso todavía no demostrado mediante ejemplos, en lo que se refiere a la realizabilidad. Con la parafina así obtenida se mezclan las porciones que hierven a altas temperaturas de los productos de partida. Como catalizadores se menciona típicamente un catalizador de cobalto y molibdeno sobre un alúmina-silicato. Como apropiadas zeolitas se mencionan la zeolita Y o una zeolita Y ultra-estable. Aparece como desventajoso en el caso de esta propuesta el hecho de que se debe de usar una etapa de procedimiento adicional, lo que encarece la producción de la parafina microcristalina blanda.

A partir del documento de patente alemana DE 69 418 388 T2 se describe una hidroisomerización de n-parafinas que son sólidas a temperatura ambiente con más de 15 átomos de C mediante utilización de un catalizador constituido sobre la base de un metal del grupo VIII, en particular de platino, y de un boro-silicato con la misma estructura que una beta-zeolita para formar unos productos líquidos, que son apropiados para la producción de aceites lubricantes.

En el documento DE 695 15 959 T2 se describe la hidroisomerización de unos materiales de partida que contienen parafinas para formar unos productos líquidos, que son apropiados para la producción de aceites lubricantes. En este caso se usan una temperatura de 270° a 360 °C y una presión de 500 a 1.500 psi o respectivamente de 3,44 MPa a 10,36 MPa. El hidrógeno es aportado al reactor con una velocidad de 1.000 a 10.000 SCF/bbl (pies cúbicos en condiciones normales por barril) y la parafina lo es con una LHSV (VEHL = velocidad espacial horaria de líquido) de 0,1 a 10. El catalizador está basado en un componente metálico sobre un soporte a base de un óxido metálico poroso, estable frente al calor, en particular en 0,1 a 5 % en peso de platino sobre un óxido de aluminio o unas zeolitas tales como p.ej. ofretita, zeolita X, zeolita Y, ZSM-5, ZSM-2, etc.

El material de partida que se ha de emplear puede ser una parafina cualquiera o un material que contenga parafinas, tales como por ejemplo unas ceras parafínicas residuales, conocidas en inglés como slack waxes y en alemán como Paraffin-Gatsche) o una parafina de Fischer-Tropsch. El producto de la isomerización es líquido y constituye el producto de partida para la producción de componentes de aceites lubricantes.

Partiendo del mencionado estado de la técnica, el invento se ocupa de la misión de indicar una parafina microcristalina de nuevo tipo y un procedimiento para la producción de una parafina microcristalina.

El problema planteado por esta misión se resuelve mediante el objeto de la reivindicación 1 o respectivamente de la reivindicación 5. En este caso se destaca el hecho de que la parafina microcristalina, que se puede preparar mediante una isomerización catalítica a unas temperaturas situadas por encima de 200 °C, se puede obtener a partir de unas parafinas de FT con una distribución de longitudes de cadenas con unos números de átomos de C situados en la región de 20 a 105, mediante utilización de un catalizador constituido sobre la base de una zeolita Beta, con un tamaño de poros comprendido entre 0,5 y 0,8 nm, teniendo el catalizador además un componente de metal de hidrogenación del grupo secundario VIII. del sistema periódico de los elementos, y siendo el contenido del metal de hidrogenación de 0,1 a 2 MA.-%. La parafina microcristalina producida no es líquida a 25°C sino que es desde por lo menos pastosa hasta sólida, con un valor de la penetración de una aguja de menos que 100×10^{-1} , medido de acuerdo con la norma DIN 51579. En comparación con las microceras naturales, una tal parafina microcristalina está libre de naftenos y de compuestos aromáticos. A pesar de la isomerización se ha conservado una cristalinidad. Se ha hecho posible una producción continua con unas propiedades definidas. La producción es posible incluso en una sola etapa de procedimiento. Se ha puesto a disposición un producto que se debe designar como microcera en la región de puntos de solidificación bajos y altos. Se puede llevar a cabo una hidroisomerización catalítica continua o discontinua de parafinas de FT. En lo que se refiere a las parafinas de FT como tales, se ha de remitir en particular a las explicaciones de A. Kühnle in Fette. Seifen. Anstrichmittel [grasas, jabones y pinturas], 84ª anualidad, páginas 156 y siguientes. "Fischer-Tropsch-Wachse Synthese, Struktur, Eigenschaften und Anwendungen" [Síntesis, estructura, propiedades y usos de las parafinas de Fischer-Tropsch]. Expresado de un modo breve, en el caso de las parafinas de FT se trata de unas parafinas que habían sido producidas de acuerdo con el procedimiento de Fischer-Tropsch por un método conocido a partir de un gas de síntesis (CO y H₂) en presencia de un catalizador y a una temperatura elevada.

Un procedimiento para la plastificación de una parafina de Fischer Tropsch ha sido descrito en el documento WO-A-0 174 969.

Ellas constituyen la fracción de la mezcla de hidrocarburos que hierve a la temperatura más alta. En tal caso resultan en lo esencial unos alcanos poco ramificados, que están libres de naftenos y de compuestos aromáticos así como de compuestos de oxígeno y azufre.

Tales parafinas de FT con una alta proporción de n-parafinas y con una longitud de las cadenas de átomos de C situada en el intervalo de C₂₀ hasta C₁₀₅ se transforman, de acuerdo con el procedimiento que aquí se describe, en unas parafinas microcristalinas que funden a altas temperaturas con una alta proporción de iso-parafinas.

La parafina microcristalina se puede preparar, de acuerdo con el aspecto de procedimiento del invento, mediante una isomerización catalítica, de la siguiente manera:

- A. Empleo de una parafina de FT como material de partida
- con una longitud de cadenas de átomos de C situada en el intervalo de C₂₀ hasta C₁₀₅,
 - de manera preferida con un punto de solidificación en el intervalo de 70 a 105 °C, en particular de aproximadamente 70, 80, 95 o 105 °C, de acuerdo con la norma DIN ISO 2207,
 - una penetración a 25 °C de 1 a 15,
 - una relación de iso- a n-alcanos de 1 : 5 a 1 : 11.

ES 2 476 900 T3

- B. Utilización de un catalizador, de manera preferida en forma de cuerpos extrudidos, esferas, tabletas, granulados o polvos, más convenientemente constituido sobre la base de
- 5 a) 0,1 a 2,0, en particular de 0,4 a 1,0 MA.-%, referido al catalizador calcinado a 800 °C, de un metal hidrogenante del octavo grupo secundario, en particular de platino, así como de
- b) un material de soporte a base de una zeolita del tipo Beta hasta en 60 a 95 % en masa, referido a la combinación calcinada a 800 °C de todos los componentes.
- C. Uso de una temperatura del proceso de más que 200, en particular de 220 a 270 °C,
- D. Uso de una presión de 0,5 a 20,0, de manera preferida de 2 a 18, en particular de aproximadamente 3 a 8 MPa en presencia de hidrógeno y con una relación del hidrógeno a la parafina FT de 100 : 1 a 2.000 : 1, en particular de aproximadamente 250 : 1 a 600 : 1 Nm³/m³ [Nm³ = metros cúbicos en condiciones normales de presión y temperatura]
- 10 E. Un grado de carga del catalizador con una parafina FT situado en el intervalo de 0,1 a 2,0, en particular de 0,2 a 0,8 v/v. h (= volumen de parafina de FT por volumen del catalizador en el transcurso de una hora).

15 Por regla general el catalizador llena prácticamente de un modo completo el volumen del reactor, de manera tal que en lugar de hablar del volumen de catalizador se puede hablar también del volumen del reactor.

20 El rendimiento en cuanto a los materiales hidroisomerizados en cada caso sólidos está situado en > 90 %, en muchos casos entre 90 y 96 MA.-%, referido a la parafina FT en cada caso empleada. Los materiales hidroisomerizados obtenidos contienen, en relación con los alcanos que funden a bajas temperaturas, todavía unos alcanos situados en el intervalo de C ≤ C₂₂ de longitudes de cadenas hasta de 5 % (por regla general de 2 a 3 %). Estos alcanos pueden ser separados sin problemas mediante una separación por arrastre con vapor de agua bajo un vacío.

Se emplea un catalizador que puede transformar la parafina de Fischer-Tropsch sólida, en una única etapa del procedimiento y de una manera selectiva, en unas parafinas microcristalinas.

25 El catalizador tiene una combinación de

- 60 a 95 % en masa de una zeolita del tipo Beta, referido a la combinación calcinada a 800 °C de todos los componentes,
 - 30 - 5 a 39,8 % en masa de un gamma-óxido de aluminio rico en superficie, calculado como Al₂O₃ y referido a la combinación calcinada a 800 °C de todos los componentes,
 - y uno o varios metales del 8º grupo secundario del sistema periódico de los elementos (PSE), en particular platino, en unas proporciones de 0,2 a 2,0 % en masa, referidas a la combinación calcinada a 800 °C de todos los componentes,
- 35

preferiblemente, él se compone de ésta, estando unido el un único metal o los varios metales del 8º grupo secundario del PSE, en particular platino, con el óxido de aluminio.

40 Una composición preferida de catalizadores destinada a la producción de parafinas microcristalinas a partir de parafinas de Fischer-Tropsch, en particular con unos números de átomos de C de aproximadamente 20 hasta 105, comprende

- de 75 a 90 % en masa de una zeolita del tipo Beta, referido a la combinación calcinada a 800 °C de los componentes,
- de 10 a 25 % en masa de un gamma-óxido de aluminio rico en superficie, calculado como Al₂O₃ y referido a la combinación calcinada a 800 °C de todos los componentes,
- 45 - y uno o varios metales del 8º grupo secundario del sistema periódico de los elementos (PSE), en particular platino, en unas proporciones de 0,4 a 1,0 % en masa, referidas a la combinación calcinada a 800 °C de todos los componentes,

estando unido(s) el un solo metal o los varios metales del 8º grupo secundario del sistema periódico del PSE, en particular el platino, con el óxido de aluminio. El catalizador se compone de manera preferida a base de estos componentes antes mencionados en las relaciones másicas antes mencionadas.

50

El gamma-óxido de aluminio rico en superficie tiene una superficie específica de 15-350 m²/g, referida al γ-Al₂O₃.

La combinación calcinada a 800 °C de todos los componentes del catalizador está libre de agua y de amonio.

El catalizador se prepara, de manera preferida, mezclando de 60 a 95 % en masa (MA-%), en particular de 75 a 90 % en masa, referido a la combinación calcinada a 800 °C de todos los componentes, de manera preferida de una zeolita en forma de polvo del tipo Beta (tipo BEA de acuerdo con W.M. de una, véase H.H Olson & Ch. Bárlocher: Atlas of zeolite structure types [Atlas de los tipos de estructuras de zeolitas], cuarta edición, Elsevier Londres, Boston, Singapur, Sidney, Toronto, Wellington 1996)

- con una relación molar de $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ de 19,3:1 a 100:1

- y un contenido residual de álcalis de como máximo 0,05 % en masa (referido a la zeolita calcinada a 800 °C)

con 5 a 39,8 % en masa, en particular con 10 a 25 % en masa, referido a la combinación calcinada a 800 °C, de todos los componentes de un compuesto precursor del gamma-óxido de aluminio, de manera preferida en forma de polvo, en particular de un hidróxido de aluminio, de manera preferida boehmita o pseudoboehmita, amasando la mezcla mediando adición de agua y de un ácido como agente de peptización, extrudiendo, calcinando a unas temperaturas de 80 °C a 200 °C, en particular de 100 °C a 200 °C e impregnando los cuerpos moldeados obtenidos con un compuesto de un metal o de varios metales del 8º grupo secundario del PSE, en particular de platino, en el que el metal noble está contenido en una forma aniónica, y a continuación tratando térmicamente de modo posterior, en particular secando y calcinando, en presencia de aire, de manera tal que esté contenido de 0,2 a 2 % en masa de un metal noble, referido a la combinación calcinada a 800 °C, y reduciendo el o los metales del 8º grupo secundario del PSE, en particular el platino, mediante el hidrógeno que circula a su través a una temperatura elevada, para formar el metal.

De este modo se obtienen unos cuerpos moldeados de catalizadores que se pueden usar en un procedimiento heterogéneo, siendo empleado el catalizador de manera preferida como un lecho sólido, y siendo conducida la parafina licuada en común con hidrógeno a unas temperaturas comprendidas preferentemente entre 200 y 270 °C en una fase de escurrimiento (en inglés trickle) por encima de ella. Esta combinación de catalizadores alcanza una actividad tan alta en el caso de la isomerización, que se puede emplear directamente una parafina de Fischer-Tropsch que es sólida a la temperatura normal del medio ambiente y se obtiene en una única etapa una parafina microcristalina. Las propiedades de la parafina microcristalina se pueden hacer variar incluso en un grado limitado por elección de unos apropiados parámetros de la reacción.

Una zeolita Beta es un producto disponible comercialmente. Ella se emplea de manera preferida de acuerdo con el invento como un polvo cristalino de alumosilicato con una composición de $\text{Na}_n[\text{Al}_n\text{Si}_{64-n}\text{O}_{128}]$ con $n < 7$. En vez del aluminio pueden aparecer y entrar el boro o galio en una forma isomorfa en la estructura espacial del silicato. A causa de su alto contenido de SiO_2 , se le puede someter también a la acción de un medio ácido sin que él pierda su estructura cristalina, pudiéndose eliminar una parte de los tetraedros de aluminio desde el retículo cristalino. La zeolita Beta es empleada de manera preferida como un polvo fino con un tamaño de partículas que en particular es de 0,5 a aproximadamente 200 μm , medido mediante un aparato analizador de tamaños de partículas por rayos láser. La zeolita Beta dispone de unos poros con unos diámetros de aproximadamente 0,5 a 0,8 nm. Los orificios de anillos de 12 miembros estructurales tienen una amplitud de 0,55 nm en la dirección [001], y una amplitud de 0,64 o respectivamente de 0,76 nm en la dirección [100] del retículo cristalino. Como consecuencia de esta dilatación de los orificios, las parafinas de cadenas normales largas están evidentemente en situación de entrar, por lo menos en parte, dentro de la estructura interna de la zeolita con sus centros ácidos.

Para que el catalizador esté especialmente capacitado para la isomerización, también los cationes de metales alcalinos, todavía presentes después de la síntesis, pueden ser intercambiados por protones de una manera lo más cuantitativa que sea posible. El intercambio de los cationes de metales alcalinos por unos protones se lleva a cabo de acuerdo con unos procedimientos de por sí conocidos, por ejemplo por intercambio con unas sales de amonio solubles en agua y una subsiguiente calcinación a 500 °C. La introducción de protones se puede realizar también directamente con unos ácidos diluidos. Después de la calcinación, las zeolitas se presentan en la forma de ácidos de Brønstedt o respectivamente de ácidos de Lewis activos para reacciones de iones de carbonio (centros ácidos).

Al realizarse la producción del catalizador, la zeolita, en una forma de realización preferida, en particular en forma de polvo, es reunida con un γ -óxido de aluminio AlOOH , que al mismo tiempo sirve como agente aglutinante para la zeolita y como soporte para un componente de metal de hidrogenación o respectivamente que contiene a éste en unas proporciones esenciales. Ambos polvos son reunidos entre sí, y al mismo tiempo o después de ello se añade un ácido diluido, por ejemplo un ácido inorgánico, de manera preferida ácido nítrico, o un ácido orgánico, tal como ácido fórmico o acético, como agente de peptización, y tanta cantidad de agua que, en el caso de un tratamiento intensivo de la masa por amasado, resulta una masa plastificada, apta para la conformación. Para el aumento de la plasticidad, en una forma de realización preferida se añaden unos agentes de plastificación, en particular unas sustancias auxiliares orgánicas, p.ej. unos éteres de celulosa solubles en agua, en pequeñas proporciones hasta de aproximadamente 5 % en masa, referidas a las sustancias en forma de polvo. Esta masa es extrudida a través de

5 unas toberas por ejemplo mediante una prensa de extrusión de husillo, a través de la cual los cuerpos moldeados resultan en forma de cordones con un diámetro y un perfil facultativos. Los cuerpos extrudidos son secados a continuación a unas temperaturas de 80 °C a 200 °C, en particular de 100 °C a 200 °C, eventualmente todavía son machacados a una determinada longitud, y en otra etapa son tratados térmicamente a unas temperaturas de aproximadamente 400 °C a 600 °C, en particular son calcinados, de manera tal que la totalidad o en lo esencial la totalidad de las porciones orgánicas, el agua y los iones de nitrato y amonio eventualmente presentes se desprenden desde los cuerpos moldeados.

10 El compuesto precursor de óxido de aluminio se transforma, al calcinar a unas temperaturas por encima de 350 °C, en un gamma-óxido de aluminio, que posee una superficie específica de 150 a 350 m²/g, referida al Al₂O₃, y un volumen de poros de 0,3 a aproximadamente 1,0 cm³/g, referido al Al₂O₃. Los poros del óxido de aluminio tienen de manera preferida unos diámetros de 3 a 59 nm, mediante los que el óxido de aluminio está capacitado para recoger grandes moléculas y transportarlas hasta junto a los cristales de zeolita.

15 Los cuerpos moldeados calcinados son impregnados con una solución que contiene un compuesto del metal o de los metales del 8º grupo secundario del PSE, en particular del platino. Para ello son idóneos especialmente los compuestos H₂[PtCl₆] y H₂[PdCl₄]. Sin embargo, también se pueden utilizar otros apropiados compuestos, que contienen los metales nobles en una forma aniónica. Los compuestos de los metales nobles se utilizan de manera ventajosa, en una forma de realización preferida, en una solución acuosa. De manera ventajosa, la concentración de los metales nobles en la solución es ajustada de tal manera que su concentración final deseada en el catalizador es ajustada con la solución después de haber absorbido la solución, de acuerdo con un sencillo relleno de los poros de los cuerpos moldeados.

20 Después de la impregnación de los cuerpos moldeados con la solución de los compuestos que contienen metales nobles, los cuerpos moldeados son secados de manera preferida en un dispositivo con el fin de eliminar el agua. A continuación, los cuerpos moldeados son calcinados, en una corriente de aire seco mediando evacuación, en el gas de salida, de los compuestos volátiles que se liberan. Eventualmente han de ser destruidos los gases nitrosos resultantes.

25 Los metales nobles se presentan después de ello en una fina distribución como compuestos oxídicos de metales, en particular compuestos oxídicos de platino, mientras que los cristales de zeolita propiamente dichos no contienen ningún componente del metal de hidrogenación. El catalizador, antes de la puesta en funcionamiento, es reducido en la corriente gaseosa que contiene hidrógeno, en particular es calentado a unas temperaturas de 100 a 480 °C, con el fin de depositar el metal noble en una forma metálica firmemente distribuida sobre el óxido de aluminio. Los aglomerados metálicos se presentan, de una manera ventajosa y en una forma de realización preferida del invento, después de ello en una forma tal que por lo menos un 30 % y a lo sumo aproximadamente un 70 % de todos los átomos de metales están capacitados para la adsorción de una molécula de CO.

30 Los componentes metálicos actúan como porciones del catalizador activas para la hidrogenación, que están en situación de activar a las parafinas de cadenas largas para formar iones de carbonio. Esos últimos reaccionan junto a los centros ácidos en el catalizador mediante transposición de grupos CH₃ a las cadenas largas. A partir de los orificios de poros zeolíticos salen, después de la transformación,

35 Una zeolita Beta es un producto disponible comercialmente. Ella se emplea de manera preferida, de acuerdo con el invento, como un polvo cristalino de aluminosilicato en una composición de Na_n[Al_nSi_{64-n}O₁₂₈] con n < 7. En vez del aluminio pueden aparecer y entrar el boro o galio en una forma isomorfa en la estructura espacial del silicato. A causa de su alto contenido de SiO₂, se le puede someter también a la acción de un medio ácido sin que él pierda su estructura cristalina, pudiéndose eliminar una parte de los tetraedros de aluminio desde el retículo cristalino. La zeolita Beta es empleada de manera preferida como un polvo fino con un tamaño de partículas que en particular es de 0,5 a aproximadamente 200 μm, medido mediante un aparato analizador de tamaños de partículas por rayos láser. La zeolita Beta dispone de unos poros con unos diámetros de aproximadamente 0,5 a 0,8 nm. Los orificios de anillos de 12 miembros estructurales tienen una amplitud de 0,55 nm en la dirección [001], y una amplitud de 0,64 o respectivamente de 0,76 nm en la dirección [100] del retículo cristalino. Como consecuencia de esta dilatación de los orificios, las parafinas de cadenas normales largas están evidentemente en situación de entrar, por lo menos en parte, dentro de la estructura interna de la zeolita con sus centros ácidos.

40 Para que el catalizador esté especialmente capacitado para la isomerización, también los cationes de metales alcalinos, todavía presentes después de la síntesis, pueden ser intercambiados por protones de una manera lo más cuantitativa que sea posible. El intercambio de los cationes de metales alcalinos por unos protones se lleva a cabo de acuerdo con unos procedimientos de por sí conocidos, por ejemplo por intercambio con unas sales de amonio solubles en agua y una subsiguiente calcinación a 500 °C. La introducción de protones se puede realizar también directamente con unos ácidos diluidos. Después de la calcinación, las zeolitas se presentan en la forma de ácidos de Brönstedt o respectivamente de ácidos de Lewis activos para reacciones de iones de carbonio (centros ácidos).

Al realizarse la producción del catalizador, la zeolita, en una forma de realización preferida, en particular en forma de polvo, es reunida con un γ -óxido de aluminio AlOOH , que al mismo tiempo sirve como agente aglutinante para la zeolita y como soporte para un componente de metal de hidrogenación o respectivamente que contiene a éste en unas proporciones esenciales. Ambos polvos son reunidos entre sí, y al mismo tiempo o después de ello se añade un ácido diluido, por ejemplo un ácido inorgánico, de manera preferida ácido nítrico, o un ácido orgánico, tal como ácido fórmico o acético, como agente de peptización, y tanta cantidad de agua que, en el caso de un tratamiento intensivo de la masa por amasado, resulta una masa plastificada, apta para la conformación. Para el aumento de la plasticidad, en una forma de realización preferida se añaden unos agentes de plastificación, en particular unas sustancias auxiliares orgánicas, p.ej. unos éteres de celulosa solubles en agua, en pequeñas proporciones hasta de aproximadamente 5 % en masa, referidas a las sustancias en forma de polvo. Esta masa es extrudida a través de unas toberas por ejemplo mediante una prensa de extrusión de husillo, a través de la cual los cuerpos moldeados resultan en forma de cordones con un diámetro y un perfil facultativos. Los cuerpos extrudidos son secados a continuación a unas temperaturas de 80 °C a 200 °C, en particular de 100 °C a 200 °C, eventualmente todavía son machacados a una determinada longitud, y en otra etapa son tratados térmicamente a unas temperaturas de aproximadamente 400 °C a 600 °C, en particular son calcinados, de manera tal que la totalidad o en lo esencial la totalidad de las porciones orgánicas, el agua y los iones de nitrato y amonio eventualmente presentes se desprenden desde los cuerpos moldeados.

El compuesto precursor de óxido de aluminio se transforma, al calcinar a unas temperaturas por encima de 350 °C, en un γ -óxido de aluminio, que posee una superficie específica de 150 a 350 m^2/g , referida al Al_2O_3 , y un volumen de poros de 0,3 a aproximadamente 1,0 cm^3/g , referido al Al_2O_3 . Los poros del óxido de aluminio tienen de manera preferida unos diámetros de 3 a 59 nm, mediante los que el óxido de aluminio está capacitado para recoger grandes moléculas y transportarlas hasta junto a los cristales de zeolita.

Los cuerpos moldeados calcinados son impregnados con una solución que contiene un compuesto del metal o de los metales del 8º grupo secundario del PSE, en particular del platino. Para ello son idóneos especialmente los compuestos $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ y $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$. Sin embargo, también se pueden utilizar otros apropiados compuestos, que contienen los metales nobles en una forma aniónica. Los compuestos de los metales nobles se utilizan de manera ventajosa, en una forma de realización preferida, en una solución acuosa. De manera ventajosa, la concentración de los metales nobles en la solución es ajustada de tal manera que su concentración final deseada en el catalizador es ajustada con la solución después de haber absorbido la solución, de acuerdo con un sencillo relleno de los poros de los cuerpos moldeados.

Después de la impregnación de los cuerpos moldeados con la solución de los compuestos que contienen metales nobles, los cuerpos moldeados son secados de manera preferida en un dispositivo con el fin de eliminar el agua. A continuación, los cuerpos moldeados son calcinados, en una corriente de aire seco mediando evacuación, en el gas de salida, de los compuestos volátiles que se liberan. Eventualmente han de ser destruidos los gases nitrosos resultantes.

Los metales nobles se presentan después de ello en una fina distribución como compuestos oxídicos de metales, en particular compuestos oxídicos de platino, mientras que los cristales de zeolita propiamente dichos no contienen ningún componente del metal de hidrogenación. El catalizador, antes de la puesta en funcionamiento, es reducido en la corriente gaseosa que contiene hidrógeno, en particular es calentado a unas temperaturas de 100 a 480 °C, con el fin de depositar el metal noble en una forma metálica firmemente distribuida sobre el óxido de aluminio. Los aglomerados metálicos se presentan, de una manera ventajosa y en una forma de realización preferida del invento, después de ello en una forma tal que por lo menos un 30 % y a lo sumo aproximadamente un 70 % de todos los átomos de metales están capacitados para la adsorción de una molécula de CO.

Los componentes metálicos actúan como porciones del catalizador activas para la hidrogenación, que están en situación de activar a las parafinas de cadenas largas para formar iones de carbonio. Esos últimos reaccionan junto a los centros ácidos en el catalizador mediante transposición de grupos CH_3 a las cadenas largas. A partir de los orificios de poros zeolíticos salen, después de la transformación, en primer término en las posiciones 2, 3, 4 y/o 5 de la cadena de C, simplemente unas parafinas ramificadas con grupos metilo. El catalizador se puede utilizar por ejemplo en forma de cuerpos extrudidos, cilindros, granulados, esferas, tabletas o polvos.

De manera preferida, el catalizador se puede emplear en presencia de hidrógeno a una presión parcial de H_2 de 5 a 180 bares.

De una manera más preferida, el catalizador se puede emplear con una relación del H_2 a la alimentación de 100:1 a 2.000:1 Nm^3/m^3 de la alimentación.

De una manera más preferida, el catalizador se puede emplear con una carga de 0,1 a 1 volúmenes de la alimentación/ por volumen de catalizador y hora.

De una manera más preferida, el catalizador se puede emplear a una temperatura de 200° a 270 °C.

El catalizador se puede suspender ulteriormente en forma de pequeñas partículas en la alimentación (en inglés feed) a unas temperaturas de preferiblemente 200 °C a 270 °C y a una presión elevada en presencia de hidrógeno, con el fin de transformar una parafina de Fischer-Tropsch en una parafina o cera microcristalina. Las porciones ligeras que aparecen eventualmente pueden ser expulsadas mediante una destilación con vapor de agua (separación con arrastre).

De manera ventajosa, el catalizador es incorporado como un lecho sólido en un reactor, a través del cual se hace circular lentamente la alimentación juntamente con el hidrógeno, a unas temperaturas de preferiblemente 200 °C a 270 °C. El catalizador se puede emplear en un modo de procedimiento continuo, semicontinuo o discontinuo.

10 El catalizador es explicado con mayor detalle con ayuda del siguiente Ejemplo.

Ejemplo

Producción de un catalizador

300 g de una zeolita beta disponible comercialmente con una relación molar de $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ de 23,3 en la forma libre de cationes metálicos (con un contenido de metales alcalinos de menos que 0,05 % en masa, referido a una zeolita calcinada a 800 °C) como un polvo con un tamaño de partículas de 0,5 a aproximadamente 50 μm , 62,8 g de un hidróxido-óxido de aluminio disponible comercialmente como un polvo fino y 8,4 g de un éter de celulosa soluble en agua se mezclan intensamente entre sí. Luego se añaden 30 ml de ácido nítrico diluido con 128 g de HNO_3/l así como 350 ml de agua desionizada, y se amasa intensamente durante una hora. Resulta una masa amasable apta para la conformación. Esta masa, obtenida de esta manera, es comprimida mediante una prensa de extrusión de husillo a través de unas toberas que tienen unos orificios cilíndricos con un diámetro de 1,5 mm, de manera tal que resultan unos cuerpos extrudidos en forma de cordones. Éstos son secados durante seis horas en un armario de desecación a 120 °C. Los cuerpos moldeados son machacados a una longitud de 3-5 mm y calcinados durante tres horas a 550 °C sobre una chapa, en una capa delgada, dentro de un horno eléctrico de mufla con un débil paso de aire a su través. Se obtienen unos cuerpos moldeados sólidos con una densidad aparente a granel de 400 g/l.

De los cuerpos moldeados se determina la cantidad de agua absorbible a la temperatura ambiente, que corresponde al volumen de poros (= 110 % referido a la masa del catalizador). Una solución de 1,636 g de H_2PtCl_6 en 242 ml de agua es aplicada por atomización en movimiento sobre 220 g de los cuerpos moldeados. Después de un período de tiempo de acción de 10 minutos, los cuerpos moldeados son secados en movimiento, hasta que se haya evaporado la cantidad principal de líquido y los cuerpos moldeados individuales ya no se peguen unos a otros. Después de esto los cuerpos moldeados impregnados son secados en aire a 120 °C en un armario de desecación. Los cuerpos moldeados secados son calentados en un horno vertical a una velocidad de 100 °C/h a 450 °C en una corriente de aire seco y son mantenidos a 450 °C durante una hora.

A continuación, los cuerpos moldeados son enfriados en el horno hasta la temperatura del medio ambiente, la corriente de aire es reemplazada por nitrógeno puro, hasta que el contenido de oxígeno en el gas saliente esté por debajo de 0,5 % en volumen y luego se cambia de nitrógeno a hidrógeno. El horno es calentado de nuevo con una velocidad de 100 °C/h hasta 450 °C y el catalizador es tratado, es decir es reducido, durante tres horas a esta temperatura en el hidrógeno circulante. Después de ello se deja que el catalizador se enfríe en la corriente de nitrógeno y se le puede desmontar. El catalizador A de acuerdo con el invento que se ha obtenido, es estable en presencia del aire. El contenido de platino es de 0,8 % en masa, referido a la combinación calcinada a 800 °C de todos los componentes.

Ensayo catalítico

El catalizador A que se ha producido más arriba fue desmenuzado hasta un tamaño de granos de 160 a 315 μm , y 4 g de este catalizador desmenuzado en 180 g de una parafina de Fischer-Tropsch ("feed" = alimentación) se incorporaron por agitación a una temperatura de 120 °C. La mezcla fue introducida y llenada en un autoclave. Después de haber cerrado el autoclave, se aplicó a presión una presión de hidrógeno de 50 bares y con agitación la mezcla fue calentada a 250 °C y tratada ulteriormente con agitación durante siete horas. Después de ello, el autoclave fue enfriado de nuevo a 120 °C, y el producto fue sacado del autoclave, mientras que el catalizador fue separado e investigado. Los datos característicos del producto fueron comparados con los de la alimentación (véase la tabla).

Tabla: Datos característicos de la alimentación y del material hidroisomerizado

	Alimentación	Material hidroisomerizado
Número de átomos de C (> 90 %)	30 a 100	aproximadamente 25 a 100
Punto de solidificación en °C	97	86,5
Entalpía de fusión ΔH	>200	125
Penetración a 25 °C	1-2	42
Viscosidad a 120 °C en cSt	~12	15,4
Proporción de isómeros en % en masa	~12	47
<C 22 en % en peso	0	2-3

5 El material hidroisomerizado muestra unas propiedades manifiestamente diferentes de las del material de partida, que corresponden a las de una cera microcristalina. La proporción de las I-parafinas es aumentada considerablemente en comparación con la de la alimentación.

10 De manera preferida, la hidroisomerización catalítica de las parafinas FT se lleva a cabo continuamente en un reactor de paso continuo con un catalizador dispuesto en forma sólida, en particular en forma de cuerpos extrudidos, esferas o tabletas, realizándose que el reactor, cuando él, tal como se prefiere, está orientado verticalmente, puede ser recorrido tanto desde arriba hacia abajo como también desde abajo hacia arriba. El procedimiento, sin embargo, se puede llevar a cabo también de una manera discontinua o semicontinua en p.ej. un autoclave con sistema de agitación en un procedimiento discontinuo (o por cargas, en inglés batch), estando contenido el catalizador en una red permeable o siendo introducido en estado finamente dividido como un granulado o polvo en la parafina FT. Los parámetros del proceso, tanto del procedimiento continuo como del discontinuo, son los mismos.

15 Las parafinas microcristalinas sólidas obtenidas conforme al invento tienen las siguientes propiedades.

20 Comparadas con las parafinas FT empleadas, ellas tienen unos puntos de solidificación algo más bajos y contienen, junto a n-alcanos, una alta proporción en peso, en particular más alta, de iso-alcanos en comparación con o respectivamente como la de los n-alcanos. La proporción de n- o respectivamente iso-alcanos es determinada mediante la cromatografía de gases. El grado de isomerización aumentado, que se alcanza mediante la hidroisomerización, encuentra su expresión en unos valores aumentados de la penetración, en un grado de cristalización disminuido y en una entalpía de fusión disminuida. Los productos eran sólidos, blancos, opacos y de consistencia pegajosa. La resistencia mecánica era dada en cada caso a la temperatura ambiente (20 °C).

25 El grado de cristalización es comprobado mediante un análisis por difracción de rayos X. Él designa a la proporción cristalina en el producto obtenido en relación con la proporción amorfa. Las porciones amorfas conducen a una difracción de los rayos X distinta de la de las porciones cristalinas. La penetración de una aguja a 25 °C en el caso de los productos conformes al invento está situada en el intervalo de 20 a 100, medida de acuerdo con la norma DIN 51579.

30 La proporción cristalina es disminuida en particular de la siguiente manera: Mientras que en el caso del material de partida una proporción cristalina aparece en una anchura de banda de 60 a 75 %, en el caso del material hidroisomerizado se puede observar una de 30 a 45 %. En particular, en la región de 35 a 40 %. Esta proporción cristalina está situada después de ello en el centro entre la de las parafinas microcristalinas formadas a partir del petróleo y la del producto de partida, es decir de las parafinas FT. La proporción cristalina de estas microparafinas sintéticas cierra de modo correspondiente también un vacío en las propiedades técnicas de aplicaciones de tales productos. En efecto, las propiedades físicas y materiales de tales productos son por regla general una expresión de la cristalinidad.

35 Las proporciones cristalinas y las proporciones amorfas son indicadas en cada caso en MA-% (% en masa) mediante el mencionado análisis de difracción de rayos X.

40 Las parafinas microcristalinas producidas por hidroisomerización catalítica pueden ser desaceitadas también con un disolvente. Con ello, sin embargo, no se afirma que los productos de hidroisomerización descritos no tengan un contenido de componentes oleosos en el sentido habitual. En cualquier caso, sin embargo, son eliminados los n- o respectivamente iso-alcanos de cadenas cortas. En el caso de la utilización de una mezcla de disolventes, de dicloroetano y tolueno en 95 : 5 partes en volumen y de una relación del producto al disolvente de 1 : 3,6 partes a 22 °C se obtiene una parafina microcristalina desaceitada con un rendimiento de 80 a 90 % en peso, referido al material hidroisomerizado empleado. Éste tiene las siguientes propiedades:

45 - una penetración de la aguja: de 1×10^{-1} a 7×10^{-1} , en particular de 3×10^{-1} a 6×10^{-1} mm, determinada según la norma DIN 51579,
 - una proporción de material soluble en MBK: de 1,0 a 2 % en peso, en particular de 1,2 a 1,6 % en peso, determinada según MIBK de acuerdo con la norma ASTM D 721/87 modificada

- un punto de solidificación: de aproximadamente 60 a aproximadamente 95 °C, en particular de 70 a 85 °C, determinado de acuerdo con la norma DIN ISO 2207.

5 Mediante la eliminación de las porciones de cadena corta, por lo tanto a partir del producto de dureza intermedia se obtuvo un producto muy duro, cuando se le compara con los tipos constituidos sobre la base del petróleo. Entonces, el material hidroisomerizado desaceitado es comparable con los tipos más duros constituidos sobre la base del petróleo.

10 A causa de sus propiedades, el material hidroisomerizado microcristalino producido de acuerdo con el invento, así como el correspondiente material hidroisomerizado microcristalino desaceitado, se puede utilizar igual que una microcera (véase la introducción en esta memoria descriptiva). En particular, el material hidroisomerizado obtenido puede también ser oxidado. Se obtienen unos productos oxidados que, según su intervalo de puntos de fusión y su grado de oxidación, pueden ser distintos, y se emplean sobre todo como productos de base para agentes protectores contra la corrosión y como agentes protectores de espacios huecos y de fondos para vehículos automóviles. Ellos, además de esto, se utilizan en emulsiones como agentes de cuidado y de separación y como un aditivo para masas coloreadas para papel de impresión y papel carbón.

15 Los grupos de ácidos y ésteres, que están distribuidos estadísticamente a lo largo de las cadenas de hidrocarburos, se pueden hacer reaccionar con unas bases inorgánicas u orgánicas para dar unas formulaciones aptas para ser dispersadas en agua (ceras emulsionables) y conducen a unos productos que tienen una muy buena adhesión a los metales.

20 Otros sectores de uso son la producción de ceras de impregnación, revestimiento y forrado para las industrias del envasado y textiles, pegamentos de selladura en caliente y fusibles, como componentes de mezclas en velas, candelas y otros artículos de cera, en mezclas de ceras para clariones, agentes para el cuidado de pavimentos y de automóviles así como para la técnica dental y la piroquímica.

25 Ellas son, además de esto, una parte componente de ceras protectoras contra la luz para la industria de las cubiertas de neumáticos, materiales aislantes eléctricos, ceras de armazones y de modelos para la industria del moldeo por colada de precisión, así como para la formulación de ceras para la tecnología de explosivos, municiones y cargas propulsoras.

30 Por lo demás, tales productos son apropiados como agentes de separación en el caso del prensado de planchas de madera, de virutas y de fibras, en el caso de la producción de piezas cerámicas y, a causa de su capacidad de retención, para la producción de agentes de cuidados que contienen disolventes, pastas abrasivas y de pulimentación así como en calidad de agentes de mateado para barnices.

Por lo demás, estos productos se pueden emplear para la confección de recetas de ceras adhesivas, ceras para quesos, preparados cosméticos, bases de gomas de mascar, masas de moldeo por colada y de cables, agentes de represión de plagas aptos para ser pulverizados, vaselinas, leños artificiales para chimeneas, agentes de deslizamiento y pegamentos fusibles.

35 Las microceras sintéticas son resistentes frente a los alimentos. El ensayo se efectúa de acuerdo con la norma FDA, § 175, 250.

El invento es explicado seguidamente en particular con ayuda de Ejemplos.

Ejemplo 1:

40 Una parafina FT con un punto de solidificación de 97 °C se isomerizó catalíticamente en un reactor de paso continuo con hidrógeno a una presión de 5 MPa (50 bares), una temperatura de 270 °C y una relación v/vh de 0,3. La hidroisomerización que se estableció es demostrada mediante datos numéricos característicos en la Tabla 1.

El catalizador ha demostrado 0,8 MA-% de platino sobre β de zeolita y una relación molar de SiO₂ a Al₂O₃ de 23 : 1 y un óxido de aluminio con una gran superficie. El catalizador se presentaba en la forma ácida. Él contenía menos que 0,02 % de un óxido de metal alcalino referido a la sustancia seca.

45 El material hidroisomerizado obtenido era sólido, opaco, de color blanco, inodoro, ligeramente pegajoso y se diferenciaba con ello manifiestamente del producto de partida duro y frágil. La proporción de iso-alcanos había aumentado por aproximadamente un factor de 5, lo cual es demostrado por el valor aumentado de la penetración, por la proporción cristalina disminuida y por la entalpía de fusión disminuida. La parafina microcristalina sintética producida de esta manera ha de ser clasificada, correspondiendo a sus valores característicos, entre una microcera plástica y otra dura producida sobre la base del petróleo. Con el material hidroisomerizado se obtuvo por consiguiente una parafina con una pronunciada estructura microcristalina, cuya distribución de longitudes de

cadenas de C con respecto a los átomos de carbono con 23 hasta 91, corresponde de un modo aproximado a la del producto de partida con 27 a 95 y por consiguiente se ha desplazado ligeramente hacia más pequeñas longitudes de cadenas. Las longitudes de cadenas fueron determinadas mediante una cromatografía de gases. Se adjunta una correspondiente cromatografía de gases como Figura 1.

5 Ejemplo 2:

Una parafina FT con un punto de solidificación a 71,5 °C fue isomerizada catalíticamente en un autoclave bajo una presión de hidrógeno de 5 MPa (50 bares) y a una temperatura de 250 °C. La transformación estructural establecida es demostrada por los valores característicos presentados en la Tabla.

Se empleó el mismo catalizador que en el Ejemplo 1.

10 El material hidroisomerizado obtenido era sólido, opaco de color blanco e inodoro así como pastoso y ligeramente pegajoso. La proporción de iso-alcanos había aumentado en un factor de 5. El alto grado de isomerización encuentra su expresión en el valor manifiestamente aumentado de la penetración, en la proporción cristalina disminuida y en la entalpía de fusión disminuida. La parafina microcristalina así obtenida tiene una longitud de cadenas de C similar pero algo disminuida como la parafina FT, lo cual se explica con ayuda del número de los
15 átomos de carbono: desde 23 hasta 42 en el caso del material hidroisomerizado y desde 25 hasta 48 en el caso de la parafina FT. La parafina microcristalina sintética así producida es comparable, correspondiendo a sus valores característicos, a una parafina microcristalina plástica y blanda obtenida sobre la base del petróleo.

Los Ejemplos 1 y 2 muestran que por medio del procedimiento conforme al invento las parafinas FT, que predominantemente se componen de n-alcanos y tienen una estructura finamente cristalina así como una
20 consistencia dura y frágil, habían sido transformadas en unas parafinas no fluidas, pastosas o sólidas, que tienen unas temperaturas de fusión más bajas que las de los productos de partida. Estas parafinas se distinguen por un alto contenido de alcanos ramificados y, como consecuencia de esto, tienen una estructura microcristalina con un grado de cristalización manifiestamente disminuido (en comparación con el del producto de partida) así como una consistencia desde plástica hasta ligeramente pegajosa. En el caso de los alcanos ramificados se trata
25 predominantemente de metil-alcanos, apareciendo los grupos metilo de manera preferida en las posiciones 2, 3, 4 ó 5. En pequeña medida, se formaron también unos alcanos ramificados con metilo múltiples veces.

Los resultados de los Ejemplos 1 y 2, comparados también con los del producto de partida, están recopilados en la Tabla 1 adjunta.

Un cromatograma de gases correspondiente al Ejemplo 2 se representa en la Figura 2.

30 Ejemplo 3:

El producto de partida del Ejemplo 2 fue luego isomerizado, de nuevo con el mismo catalizador, en un reactor de paso continuo y se obtuvo un material hidroisomerizado con unos valores característicos algo diferentes pero comparables (compárese también acerca de ello la Tabla 1) como en el ensayo en un autoclave (Ejemplo 2), a una
35 temperatura del proceso manifiestamente disminuida, de 220 °C. Un ensayo en un reactor es, en una forma de realización a gran escala técnica de la hidroisomerización, manifiestamente más próximo que un ensayo en un autoclave. La posible disminución, comprobada por consiguiente, de la temperatura del proceso en comparación con el ensayo en un autoclave, permite esperar lo mismo también en el caso del Ejemplo 1, pero en cualquier caso en una forma de realización a gran escala técnica.

La disminución de la temperatura del proceso está vinculada también con la ventaja esencial de que la reacción de craqueo, que transcurre concurrentemente en el caso de una tal hidroisomerización, es reprimida de una manera decisiva (véanse las Figuras 1 hasta 3).

Un cromatograma de gases correspondiente al Ejemplo 3 se adjunta en la Figura 3.

A diferencia de las parafinas microcristalinas obtenidas a partir del petróleo, las parafinas microcristalinas totalmente sintéticas, producidas por medio de la hidroisomerización conforme al invento, no contienen iso-alcanos fuertemente
45 ramificados, hidrocarburos cíclicos (naftenos) y en particular compuestos aromáticos así como tampoco compuestos de azufre de ningún tipo. Ellas, por consiguiente, satisfacen los más elevados requisitos de pureza para parafinas microcristalinas y por consiguiente están predestinadas para el empleo en las industrias cosmética y farmacéutica así como en las de envasado y conservación en la industria alimentaria.

Tabla 1: Valores característicos de sustancias de partida y de productos de reacción

	Unidad	Método de medición	Ejemplo 1		Ejemplo 2		Ejemplo 3	
			Parafina FT (H8)	Material hidrogenado (HDI-8)	Parafina FT (FT 70)	Material hidrogenado (HDI 70-A)	Parafina FT (FT 70)	Material hidrogenado (HDI 70-R)
Punto de solidificación	°C	DIN ISO 2207	97,0	86,5	71,5	61,5	71,5	64,5
Penetración N a 25 °C	0,1 mm	DIN 51579	2	42	13	98	13	79
Entalpía de fusión	J/g	ASTM D4419	221	127	195	120	195	142
Proporciones cristalinas	MA.-%	Análisis de difracción de rayos x	70,7	43,5	62,4	38,8	62,4	41,2
Iso-alcanos	%	Cromatografía de Gases	12	47	9	47	9	40
Material soluble en MIBK	MA.-%	ASTM D721-87 (modificado)	0,66	14,6	0,4	23,1	0,4	15,0
Viscosidad (a 100 °C)	cSt		12 (a 120 °C)	15,4 (a 120 °C)	6,5	5,2	6,5	5,1

REIVINDICACIONES

- 5 1. Parafina microcristalina como un producto sólido, que se puede producir por hidroisomerización catalítica a unas temperaturas situadas por encima de 200 °C a partir de unas parafinas FT con una distribución de longitudes de cadenas de C situada en el intervalo de 20 a 105, por utilización de un catalizador constituido sobre la base de una beta-zeolita, con un tamaño de poros comprendido entre 0,5 y 0,8 nm, teniendo el catalizador además un contenido de un metal de hidrogenación del VIII. grupo secundario del sistema periódico de los elementos y siendo el contenido del metal de hidrogenación, referido al catalizador calcinado a 800 °C, de 0,1 a 2 MA.-%, no siendo líquida a 25 °C la parafina microcristalina, sino desde por lo menos pastosa hasta sólida con una penetración de la aguja de menos que 100×10^{-1} mm, medida según la norma DIN 51579.
- 10 2. Parafina microcristalina de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que la proporción en peso de los isoalcanos es mayor que la de los n-alcanos.
- 15 3. Procedimiento para la producción de una parafina microcristalina por hidroisomerización catalítica, que no es líquida a 25 °C sino desde por lo menos pastosa hasta sólida, con una penetración de la aguja de menos que 100×10^{-1} mm, medida según la norma DIN 51579, mediando empleo de una parafina FT como material de partida con un número de átomos de carbono situado en el intervalo de 20 a 105, por utilización de un catalizador constituido sobre la base de una zeolita Beta, con un tamaño de poros comprendido entre 0,5 y 0,8 nm, teniendo el catalizador además un componente de metal de hidrogenación del VIII. grupo secundario del sistema periódico de los elementos y siendo el contenido del metal de hidrogenación de 0,1 a 2 MA.-%, en el caso del platino de manera preferida de 0,4 a 1 MA.-%, referido al catalizador calcinado a 800 °C, en el caso del uso de una temperatura del proceso de más que 200 °C y de la acción de la presión en presencia de hidrógeno.
- 20 4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado por que la temperatura del proceso es de 200 a 270 °C.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 3 o 4, caracterizado por que la presión es de 2 a 20 MPa.
- 25 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 5, por que la presión es de 3 a 8 MPa.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 6, caracterizado por una temperatura del proceso de 230 a 270 °C.
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 3 hasta 7, caracterizado por una relación de alimentación del hidrógeno a la parafina FT de 100 : 1 a 2.000 : 1 Nm³ por m³.
- 30 9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 3 hasta 8, caracterizado por una relación de alimentación del hidrógeno a la parafina FT de 250 : 1 a 600 : 1 Nm³ por m³.
10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 3 hasta 9, caracterizado por que se trabaja con un grado de carga de 0,1 a 2,0 v/vh, de manera preferida de 0,2 a 0,8 v/vh.
- 35 11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 3 hasta 10, caracterizado por que el catalizador tiene un tamaño de poros de 0,55 a 0,76 nm.
12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 3 hasta 11, caracterizado por que la parafina FT se emplea en un intervalo de puntos de solidificación de 70 a 105 °C, de manera preferida con unos puntos de solidificación de 70, 80, 95 o 105 °C.
- 40 13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 3 hasta 12, caracterizado por que la producción de las parafinas microcristalinas a partir de las parafinas FT se realiza en una única etapa de procedimiento, eventualmente de modo adicional con una eliminación de las porciones de cadena corta.

Fig. 1

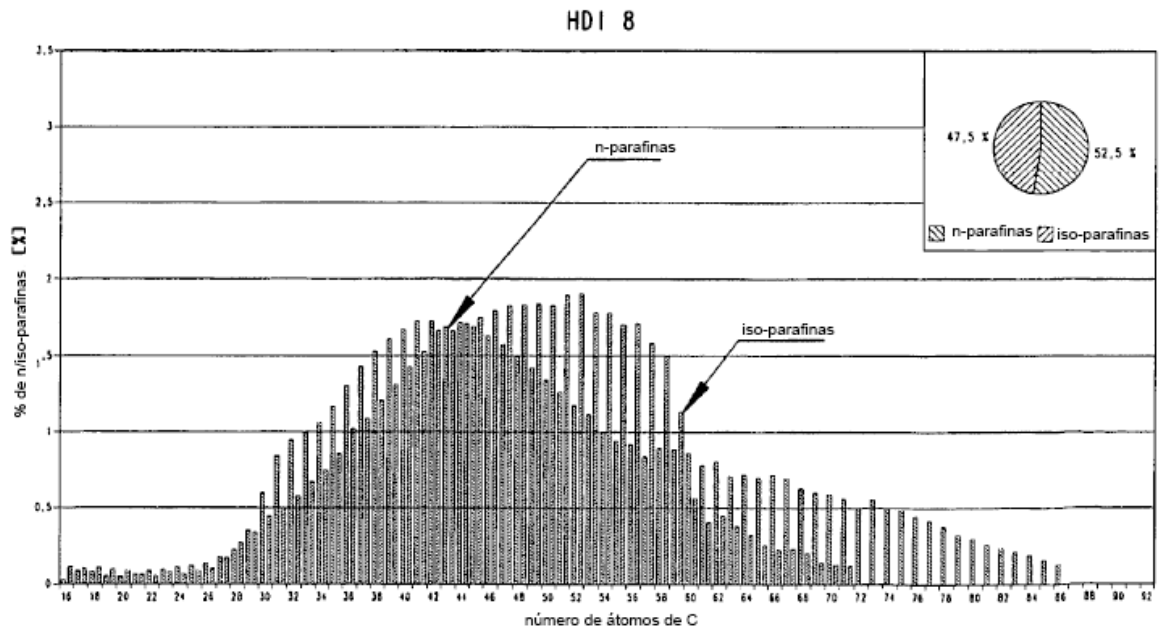
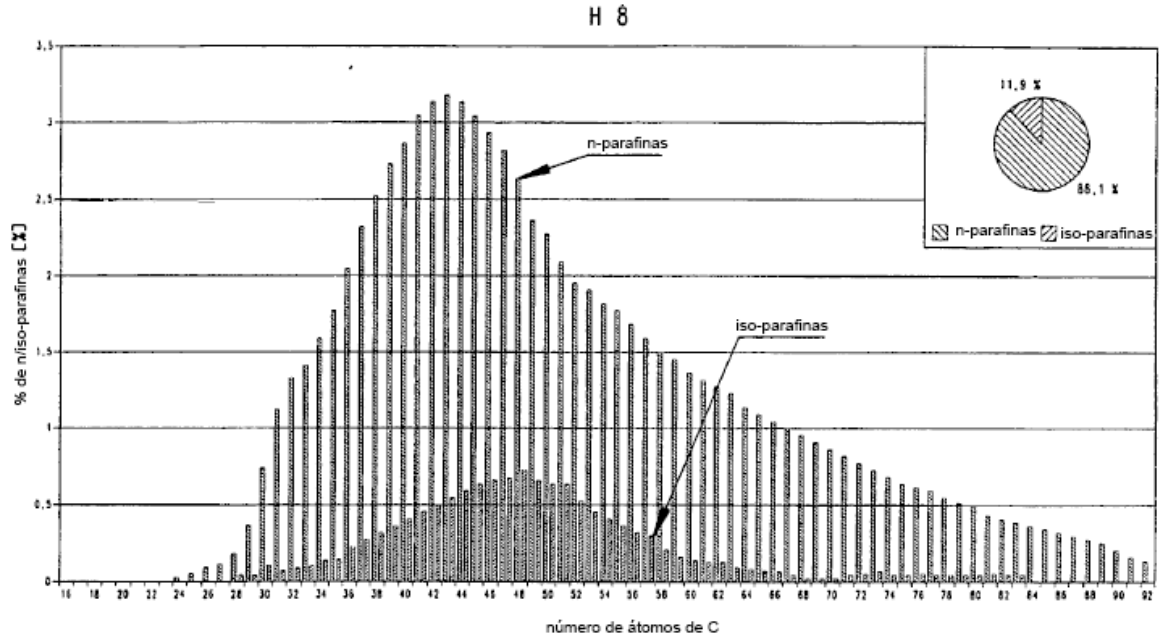


Fig. 2

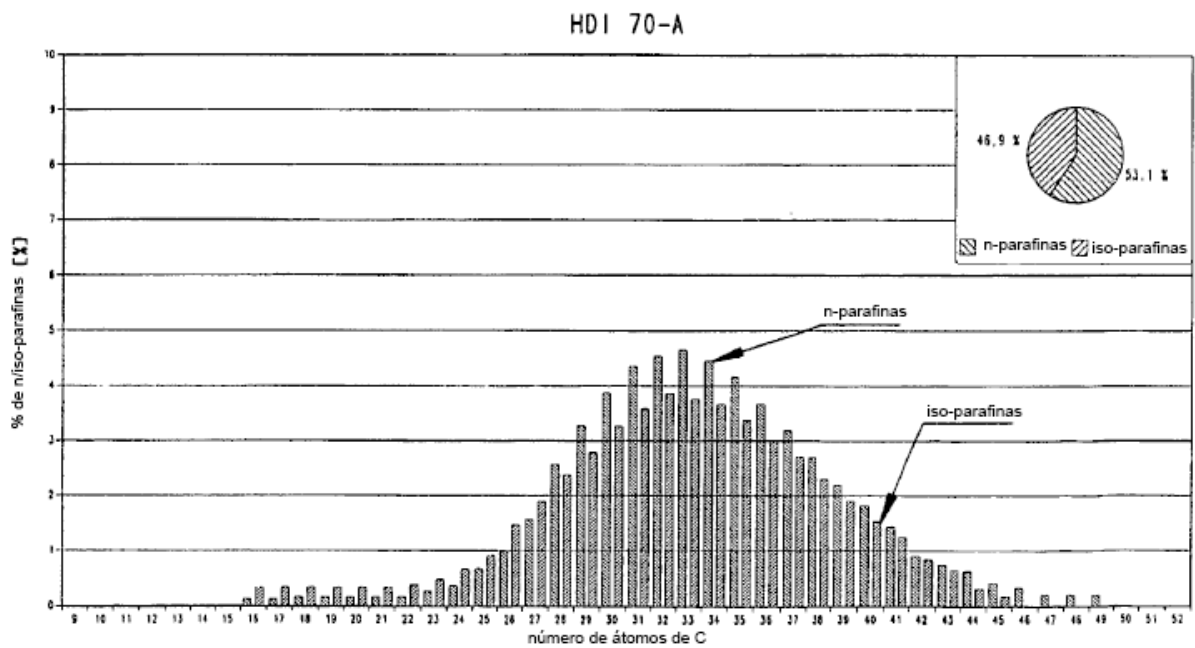
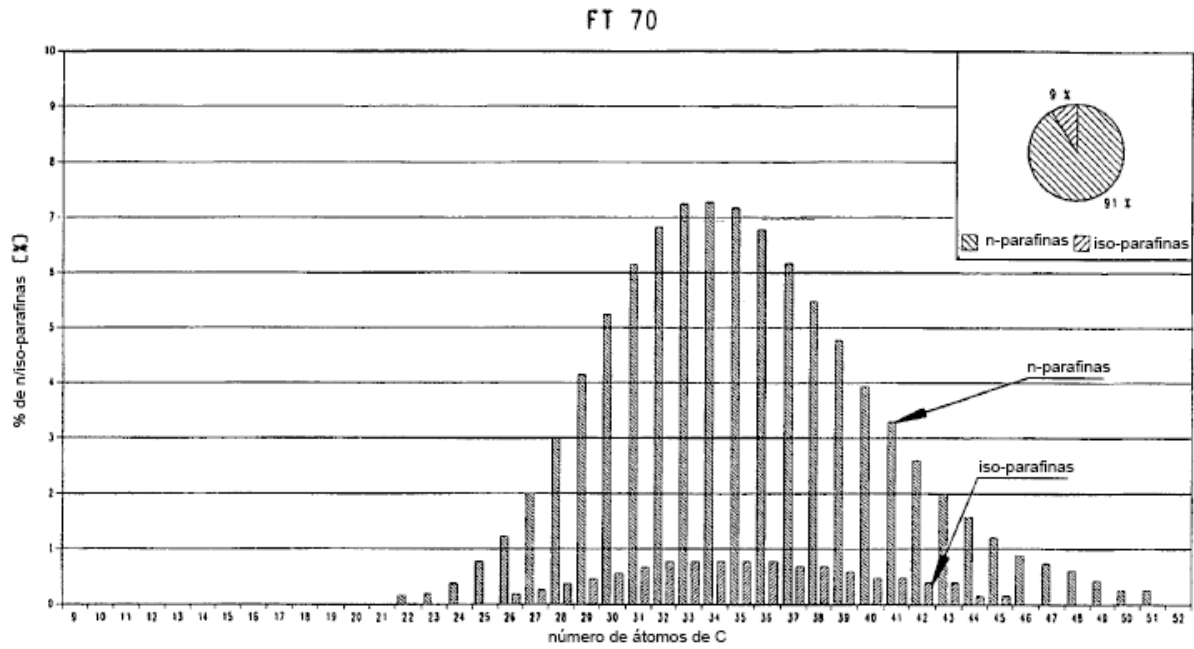
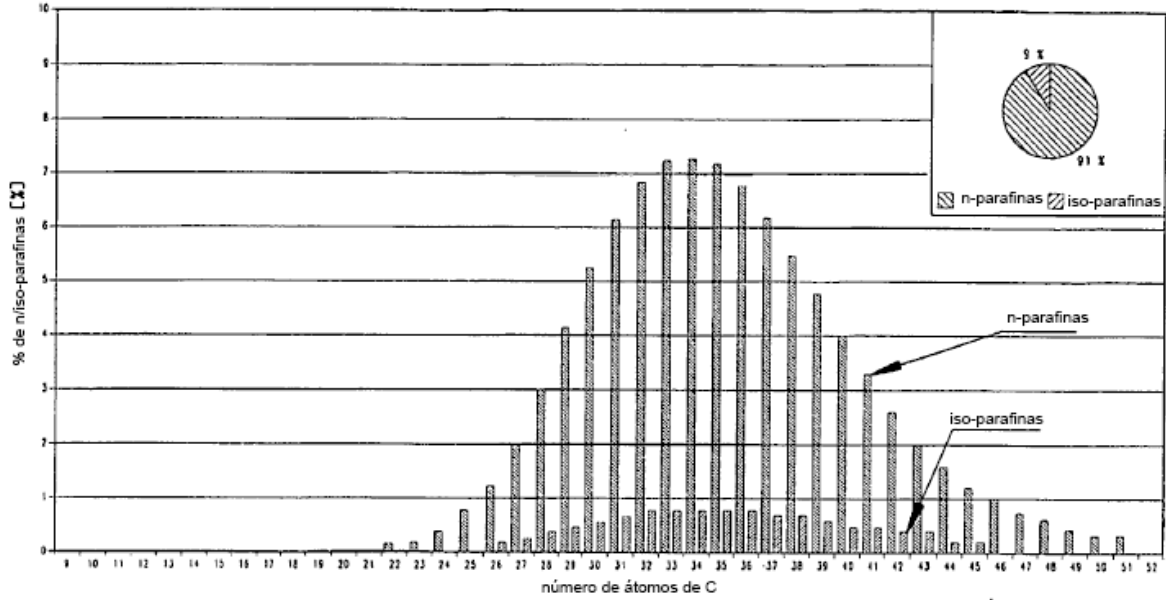


Fig. 3

FT 70



HDI 70-R

