

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 690 525**

51 Int. Cl.:

C10G 73/02 (2006.01)

C10G 73/44 (2006.01)

C10G 2/00 (2006.01)

C10G 45/00 (2006.01)

B01D 9/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.07.2013 PCT/IB2013/056249**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.02.2014 WO14020535**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.07.2013 E 13776566 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.07.2018 EP 2879767**

54 Título: **Tratamiento de una cera**

30 Prioridad:

02.08.2012 US 201261678664 P

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

21.11.2018

73 Titular/es:

**SASOL TECHNOLOGY (PROPRIETARY) LIMITED
(100.0%)**

**1 Sturdee Avenue Rosebank
2196 Johannesburg, ZA**

72 Inventor/es:

**LOUDON, DYLAN, STUART;
BEZUIDENHOUT, DANIEL SAREL;
MEYER, GERNOT;
BEHRMANN, INGO;
SCHEIDAT, HANS-JÖRG y
FEITKENHAUER, HEIKO**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 690 525 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

Tratamiento de una cera

LA PRESENTE INVENCION se refiere al tratamiento de una cera. En particular, la invención se refiere a un procedimiento de tratamiento de una cera y a un producto de cera producido mediante el procedimiento.

5 Las ceras industriales, en particular las ceras parafínicas, se usan en diversas aplicaciones, tales como velas, revestimientos alimentarios, adhesivos, agentes hidrofugantes para madera, cauchos, etc. La cera en bruto se produce a partir de materiales de partida que pueden ser de origen petroquímico tales como los producidos mediante el bien conocido procedimiento de síntesis de hidrocarburos de Fischer-Tropsch y los derivados como subproducto de refinerías de crudo mediante el desparafinado de una fracción de aceite lubricante (conocida en la técnica como cera slack). Estas ceras en bruto son principalmente parafinas de cadena larga para ceras slack hasta <SN300 y pueden incluir un amplio intervalo de longitudes de cadena de hidrocarburos que varían de aproximadamente 20 átomos de carbono a aproximadamente 70 átomos de carbono. Dichas ceras en bruto se destilan normalmente en fracciones más estrechas proporcionando productos de cera que se ajustan mejor a los requisitos específicos de aplicaciones finales particulares.

15 Uno de los requisitos importantes para hacer que una cera sea adecuada para su uso en muchas aplicaciones es que no debe contener más del 0,5 % en peso de componentes de aceite. El contenido de aceite de dichas ceras refinadas o totalmente refinadas se mide realizando una extracción analítica de los aceites con MEK (metil etil cetona, también conocida como butanona) como disolvente (usando el El procedimiento de Ensayo de la Norma ASTM D721 de Contenido de Aceite de Ceras de Petróleo) y todos los componentes extraídos mediante el disolvente MEK se definen como componentes de aceite. La cera slack y la cera derivada de Fischer-Tropsch se han refinado o desaceitado en el pasado usando diferentes técnicas, principalmente el desaceitado del disolvente, la transpiración y la cristalización fraccionada.

25 Además del contenido de aceite, otro requisito importante de una cera refinada o completamente refinada es que no debe tener un color desagradable. A este respecto, con frecuencia se requiere un color blanco. Se sabe que ciertos componentes oxigenados tales como ciertos aldehídos y cetonas de cadena larga transmiten propiedades de color indeseables a la cera y que estos componentes deberían retirarse, por ejemplo, mediante hidrogenación a las parafinas correspondientes. El enfoque convencional en la técnica es que la secuencia de procesamiento de la cera debe ser en primer lugar realizar una etapa de desaceitado de las fracciones de cera en bruto, seguida de su hidrogenación como etapa final. El motivo de esta secuencia particular es retirar en primer lugar los componentes solubles en MEK que son blandos mediante desaceitado y posteriormente convertir los hidrocarburos heteroalcánicos insaturados que conducen al deterioro del color mediante hidrogenación. Puesto que la especificación de color es el requisito más difícil de conseguir, la etapa de hidrogenación se consideró tradicionalmente una "etapa de pulido" que tenía que hacerse al final para garantizar la mejor estabilidad de color alcanzable.

35 El documento EP 0 323 092 desvela un procedimiento para la hidroisomerización de cera de Fischer-Tropsch para producir aceite lubricante. En primer lugar, se hidrata la cera en condiciones rigurosas, después de lo cual la cera hidratada se hidroisomeriza en presencia de hidrógeno en un catalizador de metal-sobre-alúmina del Grupo VIII fluorado produciendo un hidroisomerato. El hidroisomerato se desparafina para producir una materia prima de base de aceite lubricante.

40 El documento EP 0 668 342 desvela un procedimiento para producir aceite de base lubricante sometiendo un refinado ceroso a un tratamiento reductor del punto de fluidez. El refinado ceroso se prepara poniendo en contacto un producto hidrocarbonado de Fischer-Tropsch con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidroconversión para provocar el hidrocrackeo y la hidroisomerización. El producto hidrocarbonado de Fischer-Tropsch se obtiene poniendo en contacto una cera hidrocarbonada de Fischer-Tropsch sustancialmente parafínica con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación en condiciones de manera que sustancialmente no se produce isomerización ni hidrocrackeo.

45 El documento WO 02/102941 A2 desvela un procedimiento para la preparación de cera microcristalina mediante hidroisomerización catalítica de una alimentación de cera predominantemente lineal para proporcionar una cera con una cantidad significativa (superior al 33 % en peso) de parafinas ramificadas. El procedimiento incluye una etapa de hidrogenación y opcionalmente una etapa de desaceitado.

El documento US 6.074.548 describe un procedimiento para la cristalización fraccionada a partir de parafina en bruto sintética. No menciona la hidrogenación de la parafina en bruto sintética y no aborda las propiedades de color de la cera refinada.

55 Algunas ceras, por ejemplo, cera parafínica derivada de un procedimiento de síntesis de hidrocarburo de Fischer-Tropsch, son difíciles de desaceitar a contenidos de aceite bajos y, por tanto, sería ventajoso un procedimiento de tratamiento de dichas ceras de manera eficaz y eficiente para conseguir propiedades de cera deseables.

De acuerdo con la invención, se proporciona un procedimiento de tratamiento o refinado de una cera de acuerdo con la reivindicación 1. El contenido de aceites con solubilidad en MEK de la cera de alimentación puede ser inferior al 5 % en peso.

5 Aunque en el ámbito de la presente invención se incluye una realización en la que la etapa de desaceitado de aceite tiene lugar directamente después de la etapa de hidrogenación (normalmente con solo uno o más conductos de conexión que establecen comunicación de flujo entre el aparato en el que se efectúa la etapa de hidrogenación y el aparato en el que se efectúa la etapa de desaceitado), la invención no se limita a esto. Por ejemplo, la invención incluye aquellas realizaciones en las que tiene lugar el almacenamiento intermedio o incluso la transformación o purificación química adicional después de la hidrogenación de la cera de alimentación y antes del desaceitado de la cera hidrogenada.

10 La cera hidrogenada puede desaceitarse para reducir el contenido de aceites de la cera hidrogenada a menos del 0,5 % en peso de solubilidad en MEK, preferentemente a menos del 0,4 % en peso de solubilidad en MEK, más preferentemente a menos del 0,3 % en peso de solubilidad en MEK, mucho más preferentemente a menos del 0,2 % en peso de solubilidad en MEK. La solubilidad en MEK se determina usando el procedimiento de ensayo especificado en la norma ASTM D721.

La cera de alimentación puede incluir al menos aproximadamente el 0,5 % en peso de olefinas alifáticas.

La cera de alimentación puede incluir al menos aproximadamente el 0,1 % en peso de hidrocarburos oxigenados, opcionalmente al menos aproximadamente el 0,5 % en peso de hidrocarburos oxigenados.

Normalmente, la cera de alimentación incluye menos de aproximadamente el 10 % en peso de olefinas alifáticas.

20 Normalmente, la cera de alimentación incluye menos de aproximadamente el 5 % en peso de hidrocarburos oxigenados.

La cera de alimentación puede incluir entre aproximadamente el 0,5 y aproximadamente el 10 % en peso, normalmente entre aproximadamente el 0,5 y aproximadamente el 2 % en peso de α -olefinas.

25 La cera de alimentación puede incluir entre aproximadamente el 0,5 y aproximadamente el 10 % en peso, normalmente entre aproximadamente el 0,5 y aproximadamente 5 % en peso de olefinas internas.

La cera de alimentación puede incluir entre aproximadamente el 0,01 y aproximadamente el 5 % en peso, normalmente entre aproximadamente el 0,1 y aproximadamente el 0,6 % en peso de 1-alcoholes.

La cera de alimentación puede incluir entre aproximadamente el 0,01 y aproximadamente el 5 % en peso, normalmente entre aproximadamente el 0,1 y aproximadamente el 1 % en peso de ésteres.

30 La cera de alimentación puede incluir entre aproximadamente el 0,01 y aproximadamente el 5 % en peso, normalmente entre aproximadamente el 0,1 y aproximadamente el 1 % en peso de cetonas.

La cera de alimentación puede incluir entre el 0,01 y el 1 % en peso, normalmente entre el 0,05 y el 0,5 % en peso de aldehídos.

35 Ahora se ha descubierto sorprendentemente que al menos ciertas ceras se producen de forma beneficiosa mediante una secuencia inversa en la que la cera de alimentación se hidrogena en primer lugar, seguido del desaceitado de la misma. Aunque sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que ciertas ceras contienen especies moleculares particulares, por ejemplo, oxigenatos, en concentraciones que son extremadamente difíciles de desaceitar. Sin embargo, si la cera se hidrogena en primer lugar, estas especies moleculares se convierten en hidrocarburos que se retiran fácilmente mediante desaceitado. La cera slack producida como subproducto de las refinerías de crudo contiene, por ejemplo, muy poco, si es que tiene, oxigenatos.

40 La cera de alimentación es una cera parafínica.

Normalmente, la cera de alimentación incluye más del 80 % en peso de parafinas.

Al menos el 85 % en peso de las parafinas en la cera de alimentación pueden ser n-parafinas, frente a iso-parafinas.

45 Normalmente, durante el desaceitado de la cera hidrogenada, la relación de n-parafina a iso-parafina aumenta debido, al menos en parte, a la retirada de las iso-parafinas. La longitud de cadena promedio puede aumentar debido a la eliminación preferida de n-alcanos ligeros.

En una realización de la invención, la cera de alimentación tiene la siguiente composición, sumando los componentes en total el 100 % en peso o, si no suman en total el 100 %, estando entonces el resto compuesto por al menos otro componente de cera:

50 n-parafina - entre el 85 y el 95 % en peso

- parafina ramificada - entre el 1 y el 10 % en peso
 α -olefinas - entre el 0,5 y el 10 % en peso
olefinas internas - entre el 0,5 y el 10 % en peso
olefinas ramificadas - entre el 0,001 y el 1 % en peso
5 1-alcoholes - entre el 0,01 y el 5 % en peso
ésteres - entre el 0,01 y el 5 % en peso
cetonas - entre el 0,01 y el 5 % en peso
aldehídos - entre el 0,01 y el 1 % en peso.
- 10 La cera de alimentación puede ser una cera derivada de Fischer-Tropsch, es decir, una cera producida mediante el procedimiento de Fischer-Tropsch.
- En una realización de la invención, la cera de alimentación es una cera derivada de cobalto de Fischer-Tropsch, es decir, una cera producida mediante un procedimiento de Fischer-Tropsch que emplea un catalizador de Fischer-Tropsch a base de cobalto.
- 15 La cera de alimentación puede ser una cera derivada de cobalto de Fischer-Tropsch a baja temperatura (FTBT). En particular, la cera de alimentación puede ser cera producida mediante un procedimiento de Fischer-Tropsch a baja temperatura de gas a líquido empleando un catalizador a base de cobalto.
- El desaceitado de la cera hidrogenada incluye someter la cera hidrogenada a un procedimiento de desaceitado por cristalización fraccionada. La cristalización fraccionada para separar los aceites de las ceras se describe, por ejemplo, en el documento US 6.074.548.
- 20 El procedimiento puede incluir procesar la cera hidrogenada a una temperatura de menos de 80 °C, preferentemente menos de 70 °C durante el procedimiento de desaceitado por cristalización fraccionada.
- Normalmente, desaceitar la cera hidrogenada incluye someter la cera hidrogenada a un procedimiento de desaceitado por cristalización fraccionada, procesándose la cera hidrogenada a una temperatura inferior a 80 °C durante el procedimiento de desaceitado por cristalización fraccionada y no más de cinco ciclos o etapas, incluyendo cada uno al menos cuatro fases con diferentes perfiles de temperatura, empleándose en el procedimiento de desaceitado por cristalización fraccionada.
- 25 El procedimiento puede incluir separar cera con un amplio intervalo de longitudes de cadena en dos o más fracciones de cera, cada una con un intervalo de longitudes de cadena más estrecho y usar al menos una de dichas fracciones de cera como la cera de alimentación.
- 30 El procedimiento puede incluir retirar contaminantes de aluminio de la cera de alimentación antes de hidrogenar la cera de alimentación. La retirada de contaminantes de aluminio del producto de una reacción de síntesis de Fischer-Tropsch se describe, por ejemplo, en el documento US 7.416.656.
- La hidrogenación de la cera de alimentación puede efectuarse catalíticamente usando cualquier técnica adecuada conocida por los expertos en la materia de la hidrogenación de cera. Normalmente, la cera de alimentación se hidrogena usando hidrógeno a una presión elevada de entre aproximadamente 30 (0,3 MPa) y aproximadamente 70 bar (0,7 MPa) (a), por ejemplo, aproximadamente 50 bar (0,5 MPa) (a) y una temperatura elevada entre aproximadamente 150 y aproximadamente 250 °C, por ejemplo, aproximadamente 220 °C en presencia de un catalizador de hidrogenación, tal como NiSat 310 disponible de Süd-Chemie SA (Pty) Ltd de 1 Horn Street, Chloorkop, 1624, Sudáfrica.
- 35 La cera de alimentación puede estar parcialmente hidrogenada para saturar todas las olefinas, dejando los hidrocarburos oxigenados en la cera hidrogenada. Preferentemente, sin embargo, la cera de alimentación está completamente hidrogenada de manera que todos los hidrocarburos oxigenados en la cera de alimentación se transforman completamente en hidrocarburos y todas las olefinas están saturadas.
- 40 El procedimiento puede incluir añadir un antioxidante a la cera hidrogenada y/o al producto de cera. En una realización de la invención, el antioxidante es hidroxitolueno butilado.
- 45 El procedimiento puede incluir someter el producto de cera a una etapa o procedimiento de hidrogenación por pulido. En particular, si la cera de alimentación se hidrogena solo parcialmente para saturar las olefinas y dejar los hidrocarburos oxigenados insaturados, el procedimiento puede requerir una etapa de hidrogenación por pulido. El producto de cera tiene un punto de congelación promedio entre 50 °C y 59 °C, cuando se determina usando el procedimiento de ensayo especificado en la norma ASTM D938.
- 50 En una realización de la invención, el producto de cera tiene un punto de congelación promedio entre 60 °C y 69 °C cuando se determina usando el procedimiento de ensayo especificado en la norma ASTM D938.
- El producto de cera preferentemente tiene una penetración de aguja a 25 °C (0,1 mm) de menos de 18. La penetración de aguja se determina usando el procedimiento de ensayo especificado en la norma ASTM D1321.

Cuando el producto de cera tiene un punto de solidificación promedio entre 60 °C y 69 °C cuando se determina usando el procedimiento de ensayo especificado en la norma ASTM D938, el producto de cera preferentemente tiene una penetración de aguja a 25 °C (0,1 mm) de menos de 16, cuando se determina usando el procedimiento de ensayo especificado en la norma ASTM D1321.

- 5 El producto de cera tiene preferentemente un color Saybolt de al menos +30. El color Saybolt se determina usando el procedimiento de ensayo especificado en la norma ASTM D156.

La invención se describirá ahora por medio de los siguientes ejemplos y el dibujo adjunto que muestra una vista tridimensional de un cristizador.

Ejemplo 1

- 10 Una fracción de cera parafínica denominada FT50 (que tiene un punto de solidificación entre 50 °C y 59 °C determinado por la norma ASTM D938) producida mediante una instalación de gas a líquido de Fischer-Tropsch a baja temperatura que emplea un catalizador de cobalto se hidrogenó completamente en un lecho fijo en las condiciones establecidas en la Tabla 1.

Tabla 1: Condiciones de operación para la hidrogenación de la fracción de cera FT50.

Catalizador	NiSat 310 (Süd-Chemie)	
P (bar)		50 (5 MPa)
Relación de H ₂ :cera (l _N /kg de cera)		333
VEHL (h ⁻¹)		0,5
Temperatura (°C)		220

- 15 La Tabla 2 establece la composición de la fracción de cera FT50 antes de la hidrogenación y después de la hidrogenación.

Tabla 2: Análisis de las fracciones de cera FT50 no hidrogenadas e hidrogenadas utilizadas en los experimentos de desaceitado posteriores

	Cera no hidrogenada	Cera hidrogenada
n-Parafinas (% en peso)	88,53	93,44
Parafinas ramificadas (% en peso)	6,56	6,56
α-olefinas (% en peso)	1,14	
Olefinas internas (% en peso)	2,52	
Olefinas ramificadas (% en peso)	0,01	
1-Alcoholes (% en peso)	0,25	
Ésteres (% en peso)	0,47	
Cetonas (% en peso)	0,41	
Aldehídos (% en peso)	0,13	
Otros oxigenatos (% en peso)	0	
Total (% en peso)	100,00	100,00

Desaceitado de cera no hidrogenada

- 20 La fracción de cera FT50 no hidrogenada se desaceitó usando un procedimiento de desaceitado por cristalización fraccionada a escala de laboratorio (6 litros). Antes del desaceitado, se añadió hidroxitolueno butilado como antioxidante.

El procedimiento de desaceitado se realizó en un cristizador como se muestra en el único dibujo adjunto. Esencialmente, el cristizador comprende una caja de acero con un número de placas verticales de enfriamiento/calentamiento con grandes superficies de transferencia de calor. Estas placas se enfrían o calientan con agua caliente o fría. La materia prima que se ha de cristalizar se introduce desde la parte superior en un procedimiento discontinuo a presión atmosférica. Los componentes de aceites (también denominados aceite de desaceitado de parafinas) y los productos finales de cera desaceitada se drenan en la parte inferior.

El procedimiento de cristalización tiene lugar en cuatro fases de procesamiento distintas. La primera fase de procesamiento es el enfriamiento/cristalización durante la cual tiene lugar la nucleación de algunos cristales en superficies frías del cristizador. En la segunda fase de procesamiento, la temperatura disminuye adicionalmente y los cristales crecen juntos para formar un cuerpo sólido entre las placas de enfriamiento. En la parte inferior del cristizador, una parte líquida restante de la materia prima se drena abriendo una válvula inferior. En la tercera fase de procesamiento, la temperatura aumenta lentamente y el material de alto contenido de aceite gotea simultáneamente de una cera de parafina sólida que se forma. La cera de parafina se "transpira" de este modo en la

tercera etapa de procesamiento. En la última etapa de procesamiento, el producto de parafina se funde. El producto de cera del cristalizador tiene un contenido de aceite mucho más bajo que la materia prima alimentada al cristalizador.

5 El perfil de temperatura establecido en las cuatro fases diferentes depende en gran medida del punto de fusión de la alimentación de cera para cada uno de los diferentes cortes de cera fraccionada (por ejemplo, FT50 o FT60). La diferencia de temperatura entre la fase 2 y 4 fue de al menos 20 °C. La temperatura de desaceitado en la fase 2 estaba entre 40-50 °C y en la fase 4 entre 60-70 °C. El tiempo del lote para completar un ciclo de las cuatro fases de cristalización fue de aproximadamente 12-20 horas.

10 Con el fin de aumentar la selectividad del procedimiento, con frecuencia es necesario realizar varias etapas o ciclos del procedimiento. Esto mejora el rendimiento y la calidad del producto. Las fracciones de cera se pasaron a través de más unidades cristalizadoras, cada una de las cuales representa una etapa o ciclo de procedimiento. Las propiedades del producto después de la finalización de un número de etapas o ciclos se muestran en las tablas 3, 4 y 5.

15 El objetivo era obtener una fracción de cera con una especificación del producto de un color Saybolt de +30, una solubilidad en MEK de menos del 0,1 % en peso y una penetración de aguja (0,1 mm) a 25 °C de menos de 18.

La Tabla 3 establece los resultados del desaceitado de la fracción de cera FT50 no hidrogenada.

Tabla 3: Resultados experimentales a escala de laboratorio para el desaceitado de la fracción de cera FT50 no hidrogenada

	Alimentación	Aceite de desaceitado de parafinas (cera residual)	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3 Etapa de alimentación	Etapa 4	Etapa 5	Etapa 6	Etapa 7
Color (Saybolt)	29								
Punto de solidificación (°C)	54	38	50	54	56	57	58,8	59	59,5
Solubilidad en MEK (% en peso)	5,3	21	7,5	3,9	2,3	1,2	0,7	0,58	0,2
Penetración de aguja (0,1 mm) a 25 °C	27		58	23	16	11	9	7	6
Penetración de aguja (0,1mm) a 40 °C					129	58	32	20	16

20 La Tabla 4 establece los resultados del análisis por CGATxCG de la alimentación, aceite de desaceitado de parafinas (cera residual) y producto de desaceitado final de la fracción de cera FT50 no hidrogenada después de 7 etapas de cristalización.

Tabla 4: Resultados del análisis por CGATxCG de la alimentación, el aceite de desaceitado de parafinas y el producto final del desaceitado de FT50 no hidrogenada

	Alimentación	Aceite de desaceitado de parafinas (Etapa 1)	Producto (Etapa 7)
n-Parafinas (% en peso)	88,53	47,86	97,19
Parafinas ramificadas (% en peso)	6,56	39,34	0,26
α-olefinas (% en peso)	1,14	1,76	0,84
Olefinas internas (% en peso)	2,52	3,59	1,33
Olefinas ramificadas (% en peso)	0,01	0,80	0
1-Alcoholes (% en peso)	0,25	2,62	0
Ésteres (% en peso)	0,47	2,14	0,11
Cetonas (% en peso)	0,41	0,89	0,20
Aldehídos (% en peso)	0,13	0,89	0,08
Otros oxigenatos (% en peso)	0	0,11	0
Total (% en peso)	100,00	100,00	100,00

25 El rendimiento del producto final fue del orden del 75 - 80 % en peso después de un procedimiento de desaceitado de 7 etapas o de 7 ciclos, en otras palabras, la corriente de producto es aproximadamente cuatro veces mayor que la corriente de aceite de desaceitado de parafinas.

5 Cuando esto se toma en cuenta y considerando la información en la Tabla 4, queda bastante claro que durante el desaceitado por cristalización fraccionada de la cera FT50 no hidrogenada no se retiran todas las especies que contribuyen al contenido de aceites en las etapas iniciales de desaceitado, dando como resultado la necesidad de muchas etapas de desaceitado para conseguir las especificaciones del producto. Puesto que se sabe que la hidrogenación no reduce el contenido de aceite, no es necesario hidrogenar el producto de cada etapa de desaceitado, para determinar si se consiguió la especificación del aceite o no.

10 El solicitante ha descubierto que especies particulares tales como olefinas alifáticas, alcoholes, ésteres, cetonas y aldehídos aparecen en el producto final incluso después de 6 o 7 etapas de desaceitado. Sin desear quedar ligado a teoría alguna, el solicitante cree que estos componentes pueden contribuir al contenido de aceites. Por ejemplo, cualquier grado de ramificación en estos componentes dará como resultado una iso-parafina que se forma después de la hidrogenación, que afectará a la solubilidad en MEK y a la penetración de aguja.

15 Aunque la secuencia de procesamiento (desaceitado, seguido de hidrogenación) con el tiempo produce un producto de cera final que cumple con todas las especificaciones requeridas, se espera que el aumento del número de etapas de desaceitado de por ejemplo 3 a por ejemplo 7 para una fracción de cera FT50 dé como resultado más del doble del capital requerido para la construcción de una unidad de desaceitado comercial.

Desaceitado de cera hidrogenada

20 La fracción de cera FT50 hidrogenada también se desaceitó usando el mismo procedimiento de desaceitado por cristalización fraccionada a escala de laboratorio. Antes del desaceitado, se añadió hidroxitolueno butilado como antioxidante. El objetivo era obtener una fracción de cera con una especificación de producto de un color Saybolt de +30, una solubilidad en MEK de menos del 0,5 % en peso y una penetración de la aguja (0,1 mm) a 25 °C de menos de 18. Los resultados de la fracción de cera FT50 hidrogenada se exponen en la Tabla 5.

Tabla 5: Resultados experimentales a escala de laboratorio para el desaceitado de la fracción de cera FT50 hidrogenada

	Alimenta- ción	Aceite de desaceitado de parafinas (cera residual)	Etapas 1	Etapas 2 Etapas de alimentación	Etapas 3	Etapas 4
Color (Saybolt)	30	30	30	30	30	30
Punto de solidificación (°C)	54,5	41,5	54	56,5	58	59
Solubilidad en MEK (% en peso)	3,18 3,3	14,23 13,1	1,37	1,04	0,23 0,27	<0,1
Penetración de aguja (0,1 mm) a 25 °C	36		25	20	14	11
Penetración de aguja (0,1mm) a 40 °C					49	21

25 Como puede observarse a partir de los resultados anteriores, las especificaciones deseadas del producto en este ejemplo específico pudieron cumplirse en 3 etapas o ciclos (cada uno de cuatro fases) para la fracción de cera FT50 hidrogenada mientras que las especificaciones deseadas del producto solo pudieron cumplirse después de 7 etapas cuando se usó la fracción de cera FT50 no hidrogenada.

30 Se sabe que después de la hidrogenación de una fracción de cera de Fischer Tropsch desaceitada hay un ligero reblandecimiento de la cera (aumento en la penetración de aguja) y un ligero aumento en la solubilidad en MEK. Esto debe abordarse (excepto en la presente invención) fijando un requisito más estricto para la etapa de desaceitado de manera que después de la hidrogenación de la cera desaceitada, aún se cumplan las especificaciones del producto final. Por esta razón, el requisito de solubilidad en MEK tendría que fijarse más estricto, por ejemplo, a menos del 0,1 % en peso, para la fracción de cera de Fischer Tropsch no hidrogenada desaceitada, mientras que el requisito de solubilidad en MEK puede fijarse menos estricto, a menos del 0,5 % en peso, para una fracción de cera de Fischer Tropsch que se hidrogenó en primer lugar y después se desaceitó.

35 Este ejemplo muestra claramente el impacto que puede tener la hidrogenación de la alimentación de cera antes del desaceitado sobre el procedimiento de cristalización fraccionada y la eficiencia del procedimiento.

40 Se obtuvieron resultados similares cuando se usó una fracción de cera denominada FT60 (con un punto de solidificación entre 60 °C y 69 °C), aunque la fracción de cera FT60 no hidrogenada pudo desaceitarse a una solubilidad en MEK de menos del 0,1 % en peso con 6 etapas, y no 7 u 8, como fue el caso para la fracción de cera FT50 no hidrogenada.

Ejemplo 2**Desaceitado por disolvente seguido de hidrogenación**

Una cera producida mediante un procedimiento de Fischer Tropsch catalizado con hierro (Fe) se destiló para retirar una fracción ligera, una fracción de cera pesada y una fracción intermedia hirviendo entre 350 y 500 °C, para proporcionar una denominada Cera Media de FT. El punto de solidificación de la Cera Media de FT fue de 58 °C. Se desaceitaron 700 toneladas de esta Cera Media de FT mediante un procedimiento de desaceitado por disolvente. La Cera Media de FT se pulverizó a una presión de 3 bar (0,3 MPa) en una torre de 5 m en atmósfera de aire, para formar un polvo de cera. Después, el polvo de cera se mezcló con el disolvente 1,2-dicloroetano en un mezclador a una temperatura de 18 °C, en una relación de cera a disolvente entre 1:2 y 1:3, para extraer los componentes de aceite (aceite de desaceitado de parafinas) en el disolvente. La mezcla de partículas de cera en el disolvente se alimentó a una velocidad de aproximadamente 6 – 8 t/h a una unidad de filtración, en la que las partículas de cera se filtraron del disolvente y la torta de filtro de cera se mezcló de nuevo con disolvente 1,2-dicloroetano para extraer componentes de aceite residual de la misma. Posteriormente, el disolvente se extrajo independientemente de las fracciones tanto del producto como del aceite de desaceitado de parafinas, por medio de destilación al vacío. La ejecución duró cuatro días a una temperatura de extracción de 18 °C y un rendimiento de entre 6 - 8t/h. Las composiciones y características de las fracciones de cera y aceite de desaceitado de parafinas se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6: Composiciones y propiedades de la cera y el aceite de desaceitado de parafinas

Parámetros	Unidad	Cera Media de FT en bruto	Aceite de desaceitado de parafinas de Cera Media de FT	Producto de Cera Media de FT desaceitada
Punto de solidificación	°C	56,5	43,5	60,5
Contenido de aceite	% p/p	3,65	16,77	0,55
PenA 25 °C	0,1 mm	22	115	11
PenA 40 °C	0,1 mm	97	781,7	38
Densidad 70 °C	kg/m ³	780,4	3,4	779,6
Viscosidad 100 °C	mm ² /s	3,9		4,3
Azufre	ppm	40	149	5,9
Color ASTM	-	0,5	0,8	1,5
Contenido de n	%	75,4	52,3	84,8
Contenido de i	%	24,6	47,7	15,2
Temperatura de DA	°C	-	18	18
Rendimiento	%	-	33	67
Alimentación de producción	t/h	-	-	6-8

El producto de Cera Media de FT desaceitado (después del desaceitado por disolvente) se hidrogenó usando un catalizador Kata Leuna KL8231 (soporte de Ni/Cr en Alúmina), en las siguientes condiciones: T = 300 °C, p = 150 bar (15 MPa), VEHL = 1,0⁻¹. La Tabla 7 muestra la composición de la Cera Media de FT hidrogenada.

Tabla 7: Composición y propiedades de la Cera Media de FT hidrogenada

Parámetros	Unidad	Cera Media de FT hidrogenada
Punto de solidificación	°C	60,5
Contenido de aceite	% p/p	0,63
PenA 25 °C	0,1 mm	13
PenA 40 °C	0,1 mm	51
Densidad 70 °C	kg/m ³	777,9
Viscosidad 100 °C	mm ² /s	4,3
Azufre	Ppm	<0,1
Olor	-	0
Color Saybolt	-	30
Contenido de n	%	92,3
Contenido de i	%	7,7
Temperatura	°C	280
Producción	t/h	28de

Los datos de color y azufre estaban especificados. El contenido de aceite y los datos de penetración de aguja aumentaron ligeramente después de la hidrogenación. El contenido de n-alcenos aumentó debido a la transformación de olefinas lineales y componentes oxidados en n-alcenos.

Hidrogenación seguida de desaceitado por disolvente

- 5 Se hidrogenó un lote de 40 toneladas de Cera Media de FT usando el catalizador de hidrogenación Kata Leuna KL8231 en las siguientes condiciones: T = 280 °C, p = 150 bar (15 MPa), VEHL = 1,0⁻¹, producción = 4 t/h. Los resultados se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8: Composiciones y propiedades de Cera Media de FT no hidrogenada y Cera Media de FT hidrogenada

Parámetros	Unidad	Cera Media de FT no hidrogenada	Cera Media de FT hidrogenada
Punto de solidificación	°C	56,5	57,5
Contenido de aceite	% p/p	3,65	3,00
PenA 25 °C	0,1 mm	22	26
PenA 40 °C	0,1 mm	97	132
Densidad 70 °C	kg/m ³	780,4	773,9
Viscosidad 100 °C	mm ² /s	3,9	3,8
Azufre	ppm	40	0,4
Olor	-°	-	0
Color Saybolt	-	0,5 (ASTM)	30
Ensayo de FT	ng/ml	-	265
Contenido de n	%	75,4	91,0
Contenido de i	%	24,6	9,0
Temperatura	°C	-	280
Producción	t/h	-	4,0

- 10 La Cera Media de FT hidrogenada se desaceitó mediante desaceitado por disolvente, siguiendo el procedimiento descrito anteriormente. La Tabla 9 muestra los productos finales resultantes.

Tabla 9: Composición y propiedades de la Cera Media de FT hidrogenada y desaceitada

Parámetros	Unidad	Cera Media de FT hidrogenada y desaceitada
Punto de solidificación	°C	63,0
Contenido de aceite	% p/p	0,1
PenA 25 °C	0,1 mm	12
PenA 40 °C	0,1 mm	39
Densidad 70 °C	kg/m ³	775
Viscosidad 100 °C	mm ² /s	4,1
Azufre	ppm	1,8
Color Saybolt	-	7
Contenido de n	%	94,6
Contenido de i	%	5,4
Temperatura de desaceitado	°C	20
Producción	%	76,0

- 15 El color de la Cera Media de FT hidrotatada y desaceitada se deterioró especialmente durante el desaceitado por disolvente a escala experimental (probablemente durante la destilación utilizada para separar el producto del disolvente). Esto podría dar como resultado la necesidad de una etapa de hidrotatamiento adicional.
- 20 Ventajosamente, el procedimiento de la invención mejora la eficiencia del desaceitado de cera y reduce la complejidad en términos de cumplir con las especificaciones finales del producto de cera, puesto que no se necesita hacer concesiones para el ablandamiento de la cera o un aumento en la solubilidad en MEK durante la hidrogenación. El riesgo de decoloración durante o después del desaceitado es bajo si todos los oxigenatos y olefinas se convierten durante la hidrogenación, puesto que no se añaden compuestos adicionales durante el procedimiento de desaceitado por cristalización fraccionada y la temperatura de la cera se mantiene suficientemente baja.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de tratamiento o refinado de una cera para producir una cera refinada o un producto de cera, incluyendo el procedimiento
 5 la hidrogenación de una cera de alimentación parafínica que tiene un contenido de aceites con solubilidad en MEK de más del 0,5 % en peso para proporcionar una cera hidrogenada; y
 a continuación, desaceitar la cera hidrogenada sometiendo la cera hidrogenada a un procedimiento de desaceitado por cristalización fraccionada para reducir de este modo el contenido de aceites con solubilidad en MEK de la cera hidrogenada, produciendo una cera refinada o un producto de cera que tiene un punto de solidificación promedio
 10 entre 50 °C y 59 °C, o entre 60 °C y 69 °C, cuando se determina usando el procedimiento de ensayo especificado en la norma ASTM D938.
2. El procedimiento como se reivindica en la reivindicación 1, en el que la cera de alimentación incluye al menos un 0,5 % en peso de olefinas alifáticas.
3. El procedimiento como se reivindica en la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que la cera de alimentación incluye al menos un 0,1 % en peso de hidrocarburos oxigenados.
- 15 4. El procedimiento como se reivindica en la reivindicación 2 y la reivindicación 3, en el que la cera de alimentación se hidrogena de manera que todas las olefinas están saturadas.
5. El procedimiento como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la cera de alimentación es una cera derivada de Fischer-Tropsch.
- 20 6. El procedimiento como se reivindica en la reivindicación 5, en el que la cera de alimentación es una cera producida mediante un procedimiento de Fischer-Tropsch que emplea un catalizador de Fischer-Tropsch a base de cobalto.
7. El procedimiento como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la cera hidrogenada se procesa a una temperatura inferior a 80 °C durante el procedimiento de desaceitado por cristalización fraccionada.
- 25 8. El procedimiento como se reivindica en la reivindicación 7, en el que la cera hidrogenada se procesa a una temperatura inferior a 70 °C durante el procedimiento de desaceitado por cristalización fraccionada.
9. El procedimiento como se reivindica en la reivindicación 1, en el que la cera de alimentación tiene la siguiente composición, sumando los componentes en total el 100 % en peso o, si no suman en total el 100 %, estando entonces el resto compuesto por al menos otro componente de cera:
- 30 n-parafina - entre el 85 y el 95 % en peso
 parafina ramificada - entre el 1 y el 10 % en peso
 α-olefinas - entre el 0,5 y el 10 % en peso
 olefinas internas - entre el 0,5 y el 10 % en peso
 olefinas ramificadas - entre el 0,001 y el 1 % en peso
 1-alcoholes - entre el 0,01 y el 5 % en peso
 35 ésteres - entre el 0,01 y el 5 % en peso
 cetonas - entre el 0,01 y el 5 % en peso
 aldehídos - entre el 0,01 y el 1 % en peso.
10. El procedimiento como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que al menos el 85 % en peso de las parafinas en la cera de alimentación son n-parafinas,
 40 frente a iso-parafinas.

