

ALTERNATIVAS PARA EL USO Y REDUCCION DE LOS RESIDUOS DE PARAFINA

Ing. Manuel Navarro Pardo
Ing. Abraham Vasquez Fernandez
Petro-Tech Peruana S.A.
Negritos, Peru.

RESUMEN

Se plantean alternativas para el aprovechamiento industrial de los residuos de parafina que se extraen de los campos petroleros, con el objeto de minimizar o eliminar el impacto ambiental causado por la disposición inapropiada de estos residuos en rellenos.

Los resultados experimentales de laboratorio ejecutados con muestras de parafina obtenidas del campo del Lote Z-2B demuestran la factibilidad técnica de la refinación de la parafina, con ventajas adicionales como la recuperación de un porcentaje de petróleo durante el proceso y la reducción del residuo. Una desventaja del método es la inversión que se tiene que efectuar para implementar un sistema de refinación básico.

Otras pruebas experimentales en las que se utilizó la parafina residual como combustible alternativo en la fabricación de ladrillos han dado buenos resultados, pero aún esta en fase de optimización e investigación. Hay una gran ventaja en la implementación de esta alternativa y es que su uso masivo impedirá que se utilice la leña para el quemado del ladrillo, haciendo posible de esta manera el cumplimiento de la Ley 26721 referida a la prohibición de la tala de árboles en los bosques y comercialización de la leña.

INTRODUCCION

La obtención de un método de aprovechamiento o transformación de los residuos parafínicos extraídos de las tuberías de los pozos petroleros pretende solucionar un problema constante de disposición final por el que atraviesan las diversas compañías petroleras que operan los diversos Lotes bajo contrato en el noroeste del Perú.

La parafina sólida refinada encuentra su uso o aplicación en la fabricación de velas, ceras, cosméticos en la industria farmacéutica, etc. Por lo tanto, la determinación de un método para la obtención de la parafina sólida refinada a partir de los residuos parafínicos, el aprovechamiento de los mismos residuos para su uso como combustible en la fabricación de ladrillos, es fundamental ya que por un lado contribuirá a la conservación del Medio Ambiente y por otro lado asegurará el cumplimiento de la Ley que prohíbe la tala de árboles y el uso de la leña, protegiendo los bosques contra la depredación indiscriminada.

USOS DE LA PARAFINA REFINADA Y MERCADO INTERNO:

Las diversas parafinas del petróleo se ofrecen a precios más bajos que la mayoría de las ceras vegetales y los plásticos sintéticos. Los usos más importantes de la parafina refinada son: Fabricación de velas, pulimientos, parafinado del papel, encolado de papel, mezclas con caucho, revestimientos protectores, galvanoplastia, tintas y papeles carbón, medicinas, cosméticos, mezclas para sellar, aislamiento eléctrico, fósforos, etc.

Actualmente en el Perú la parafina refinada es importada en su totalidad por no contarse con una Refinería adecuada para los residuos parafinosos producidos en el país. Una de las razones principales es que los volúmenes producidos de materia prima no son suficientes y no se cuenta con un procedimiento para su recolección y almacenamiento, haciéndose aún más difícil el transporte para concentrar todo el volumen en un solo punto considerando la geografía propia del Perú. Además, con los volúmenes estimados a nivel nacional no se llegaría a atender la demanda total del mercado nacional que es del orden de 7,500 TM/año.

CONCEPTOS GENERALES:

1. CONSTITUCION DE LOS RESIDUOS PARAFINICOS:

Los residuos parafínicos inhiben la producción de petróleo crudo. Su composición puede incluir materiales tales como: Compuestos asfálticos (resinas asfálticas y asfaltenos), parafina verdadera, agua, hidrocarburos volátiles, aceites pesados, etc. Dadas las condiciones físico-químicas (temperatura, presión, partículas extrañas, y superficie rugosa) estos compuestos se adhieren fuertemente a las paredes de las líneas de flujo, llegando en algunos casos a taponearla completamente, causando una disminución en los niveles de producción.

- 1.1 **PARAFINA VERDADERA:** Encierra a un grupo de hidrocarburos sólidos no saturados de 20 a 50 átomos de carbono. Estos hidrocarburos parafínicos rara vez aparecen puros, y es la naturaleza de los productos que lo acompañan, junto con su efecto sobre las propiedades físicas y hábitos cristalinos de los hidrocarburos parafínicos, lo que permanece desconocido.

Tabla 1: Principales componentes de la Parafina sólida

Nombre	Peso Molecular	Punto de Fusión (°C)
Eicosano (C-20)	282	36.7
Triacotano (C-30)	422	65.6
Tetracontano (C-40)	562	81.1
Pentacontano (C-50)	702	92.2

En general el punto de fusión de una parafina refinada cristalina varía entre 52 y 63°C, con un punto de inflamación de 210°C.

- 1.2 **ASFALTENOS:** Son materiales hidrocarburos insolubles, que contienen pequeñas cantidades de nitrógeno, azufre y oxígeno. Son sustancias amorfas y polares, **permaneciendo en dispersión coloidal en el petróleo**. Este componente es el encargado de dar la característica del color negro al petróleo, por lo que en general el petróleo más oscuro contiene más asfaltenos. Funden en el intervalo de 180 a 280°C.
- 1.3 **RESINAS ASFALTICAS:** Sustancias amorfas y polares de menor peso molecular que los asfaltenos, permanecen en suspensión en el petróleo, son semisólidas filamentosas de color pardo que funden por debajo 100°C.
- 1.4 **HIDROCARBUROS VOLATILES:** Se refiere a los hidrocarburos líquidos que conforman las fracciones conocidas como nafta, gasolina y kerosene.
- 1.5 **ACEITES PESADOS DE PETROLEO:** Hidrocarburos de alta viscosidad que contienen 25 a 40 átomos de carbono por molécula, Se considera que los aceites se componen de una mezcla de anillos aromáticos, anillos ciclo parafínicos, parafinas ramificadas y parafinas libres.

2. FACTORES QUE CAUSAN LA DEPOSICION DE LOS RESIDUOS DE PARAFINA:

2.1 **TEMPERATURA:** El principal factor de la formación y deposición de los residuos parafínicos es la temperatura. Cuando la temperatura cae por debajo del punto de fusión de la parafina, ésta tiende a solidificarse y separarse de la fase líquida. Esta es seguida por la cristalización en conjunto con el material extraño (arena, arcilla, sales, etc.) y la subsecuente adhesión de esta masa a la tubería.

2.2 **PRESION:** La caída de presión promueve la deposición de los residuos parafínico, debido a la pérdida de la porción ligera del crudo (propano, butano), causando la reducción de la solubilidad de la parafina en el crudo que es la que mejor disuelve la parafina y disminuyendo la temperatura debido a la rápida expansión de los gases.

2.3 **MATERIA EXTRAÑA:** Son consideradas como tales las sales, producto de corrosión (sulfuro de hierro, óxido de hierro), arena, arcilla, que sirven como núcleo alrededor del cual la parafina puede cristalizarse.

2.4 **SUPERFICIE RUGOSA:** Los poros y la superficie irregular también incrementan la deposición de los residuos, surtiendo el mismo efecto que los núcleos de materia extraña. Los asfaltenos tienen una gran

afinidad por la superficie metálica y es precisamente esta capa de material asfáltico que promueve la deposición de la parafina en la superficie metálica.

3. FUNDAMENTOS TEORICOS EN LA PURIFICACION DE LA PARAFINA:

3.1 REFINACION POR ADSORCION: La eliminación de materias asfálticas o resinosas de los productos básicos para los aceites lubricantes empleando bentonita activada con ácido, tierra decolorante y bauxita es probablemente todavía la aplicación industrial más importante del refino por adsorción. Sin embargo actualmente es más económico eliminar la mayor parte de los constituyentes indeseables por procesos más modernos que llevan consigo separaciones con disolventes tales como el desasfaltado con propano.

Cuando un adsorbente se pone en contacto con una solución líquida (o gaseosa) de dos o más componentes, algunas de las moléculas se fijan a su superficie. Estas moléculas no están enlazadas firmemente y tiene lugar un continuo intercambio entre las de la capa superficial y las del resto de la solución. Las distintas moléculas difieren en la fuerza de su unión a la superficie, y, cuando se alcanza el equilibrio, la composición del producto que constituye la capa superficial será diferente de la correspondiente a la solución que la rodea. El material de la capa superficial se denomina fase adsorbida para distinguirlo de la fase líquida.

3.2 ADSORBENTES: La propiedad particular de un adsorbente que lo distingue de otras sustancias sólidas es su gran área superficial. Esta área es atribuible a la presencia de numerosos poros diminutos que rodean a las partículas individuales y no a la finura de las propias partículas, que en el caso de los adsorbentes industriales contribuyen poco al área superficial. El área superficial de un adsorbente no depende de su composición química, sino que depende en su lugar del método de preparación o del origen del producto. Cuando mayor es el área superficial mayor es la cantidad adsorbida de una determinada sustancia. Adsorbentes comerciales son: Bauxita, tierra decolorante, bentonita activada con ácido y carbón activado. El carbón activado tiene alta capacidad de adsorción debido a la gran área superficial que presenta y que está contenida en un pequeño peso.

3.3 CRISTALIZACION: Un cristal se puede definir como un sólido compuesto de átomos dispuestos en forma ordenada y repetido. Las distancias interatómicas en un cristal de cualquier material definido son constantes y características de ese material. Existen dos pasos en la precipitación de los cristales a partir de una solución. Los cristales deben formarse primero (nucleación) y crecer después (crecimiento). Desde el punto geométrico, un cristal es un sólido limitado por planos. Desde el punto de vista industrial, el término "hábito del cristal" se refiere a los tamaños relativos de las caras de un cristal. No se ha descubierto una ley general que controle el hábito del cristal.

3.4 CRISTALIZADOR DE TANQUE ESTATICO: La práctica común en las plantas de capacidad muy pequeña que manejan soluciones concentradas y de materiales de solubilidad normal consiste en bombear la solución caliente de alimentación a un tanque no agitado y permitir que se produzca el enfriamiento por convección natural e irradiación o enfriamiento superficial a través de serpentines en el tanque o una camisa situada al exterior del tanque. A veces, se suspenden varillas o alambres en el tanque para proporcionar centros para la cristalización. En este sistema la nucleación es difícil de controlar o predecir y la velocidad de enfriamiento varía considerablemente en un tanque abierto, según la humedad y la velocidad del aire.

3.5 CRISTALIZADOR DE TANQUE AGITADO: La adición de una hélice o turbina y un sistema de enfriamiento (camisa o serpentines) hará aumentar considerablemente la capacidad de un cristizador de tanque, pero lleva a un sistema de cristalización sustancialmente diferente. La agitación suficiente para suspender los cristales introduce la posibilidad de incrementar la nucleación. Para una capacidad máxima de producción, el enfriador se debe templar mediante la recirculación, de modo que la diferencia de temperaturas a través del serpentín sea tan pequeña como resulte factible.

4. FASE EXPERIMENTAL

4.1 ANALISIS DE LOS RESIDUOS PARAFINICOS:

La composición de los residuos parafínicos se muestran a continuación:

1. Hidrocarburos:	
Hidrocarburos volátiles	9.33% peso
Parafina verdadera	15.18 % peso

Asfaltenos	0.31 % peso
Resinas asfálticas	22.35 % peso
Aceites	50.74 % peso
2. Agua	2.00 % peso
3. Sólidos inorgánicos:	
Arena	0.06 % peso
Arcilla	0.001 % peso
Sulfatos	0.06 % peso
Calcio	0.002 % peso
Magnesio	0.003 % peso
4. Productos de corrosión (Fe ₂ O ₃)	0.019 5 peso

4.2 METODOS EXPERIMENTALES PARA OBETENER PARAFINA PURA: Se emplearon dos métodos experimentales para la refinación de los residuos de parafina en laboratorio. Los métodos se resumen a continuación:

4.2.1 DESCRIPCION DEL METODO #1:

- Pesar una cantidad de residuos parafínicos, calentar hasta 150°C y mantener a T constante durante 60 min. Separar los sedimentos (arena, arcilla) y el agua residual ayudados por la Temperatura.
- Disolver los residuos parafínicos, libres de agua y sedimentos, en hexano en una relación 3:1 con respecto al volumen tratado. Agregar ácido sulfúrico al 96.5% de pureza en un 10% del peso de la solución anterior. Agitar para ayudar a la sedimentación de los asfaltenos y resinas.
- Centrifugar para ayudar a separar sedimentos de asfaltenos y resinas. Calentar la solución libre de estos sedimentos hasta 65°C.
- Agregar arcillas activadas decolorantes al 20% en peso de solución. Saparar la arcilla activada por filtración. Enfriar la solución resultante a una velocidad de 2°C/hr hasta una temperatura de -1°C. Por filtración al vacío a una Temperatura de -1°C, separar el disolvente de la parafina cristalizada.
- Agregar solución de acetona-tolueno (50% - 50%) en un volumen igual a 3 veces el contenido de la parafina separada. Obtener la parafina enfriando a -1°C y filtrar al vacío.

Un análisis al producto final por espectrometría infrarroja se detectó presencia de grupos OH, CH y CH₂. De aquí se determinó que el producto era parafina oxidada, problema atribuido experimentalmente al calentamiento de los residuos al eliminar el agua.

4.2.2 DESCRIPCION DEL METODO #2:

- Mezclar, con agitador, una cantidad de residuos parafínicos con un volumen de Kerosene igual a cinco veces el volumen de los residuos. Calentar la mezcla a 80°C y agregar arcillas activadas de mala 100-200 en un peso igual al 25% del peso de los residuos.
- Manteniendo la temperatura a 70°C separar la fase líquida de las arcillas saturadas con filtración a presión. Las arcillas saturadas se pueden reactivar mediante un proceso experimental.
- Agregar a la solución resultante gasolina de 84 octanos en un volumen igual al del kerosene usado anteriormente. Enfriar la solución y filtrar al vacío para separar el kerosene, gasolina y aceites. Volver a mezclar la solución residual con gasolina y filtrar al vacío.
- La mezcla de kerosene, gasolina y aceite separados por filtración al vacío separarlos por destilación para recuperar y reciclar cada uno de estos componentes.
- La solución residual conteniendo la parafina, mezclarla con hexano en una relación 5:1. Calentar a 55°C y mezclar con carbón activado en un peso igual a 20% del peso del residual en solución. Con la ayuda de filtración a presión y a 55°C, separar el hexano y el carbón saturado conteniendo aceite. El carbón saturado seguirá un proceso de reactivación igual que las arcillas.
- Enfriar la solución resultante a una temperatura de -5°C para separar el hexano por filtración al vacío, El hexano con un pequeño porcentaje de aceite, deberá separarse por destilación para su reciclaje. Finalmente la parafina así obtenida deberá secarse.

4.3 RESULTADOS DE LOS PRODUCTOS FINALES

4.3.1 A continuación se muestran los resultados de los productos obtenidos empleando el método #2:

Tabla 2: Resumen de los resultados de los análisis

PARAFINA SOLIDA	
Punto de fusión:	55 – 60 °C
Análisis infrarrojo: Enlaces	CH, CH ₂ , CH ₃
Análisis UV/Visible: Mayor adsorbancia	242 nm
Contenido de aceites:	0 %
Impurezas en suspensión:	Ninguna
PETROLEO CRUDO	
Análisis infrarrojo: Enlaces	CH, CH ₂ , CH ₃
Análisis UV/Visible: Mayor adsorbancia	242 y 272 nm
RESINAS ASFALTICAS	
Análisis infrarrojo: Enlaces	CH, CO, C-C
Análisis UV/Visible: Mayor adsorbancia	274 nm

4.3.2 INTERPRETACION DE RESULTADOS

- Para verificar si la parafina refinada cumple la calidad requerida, se emplea un método para determinar impurezas en suspensión. La parafina será reportada como “aceptada” cuando la capa ácida no sea más oscura que la solución colorimétrica estándar de referencia. Si la capa ácida es más oscura que la solución colorimétrica, la parafina será reportada como “no pasa la prueba”.
- Resultado: La capa ácida de parafina no fue más oscura que la solución colorimétrica estándar de referencia. La parafina obtenida experimentalmente es de calidad “aceptada” y puede usarse en aplicaciones farmacéuticas.

4.4 UTILIZACION DE RESIDUOS PARAFINICOS EN LA INDUSTRIA DEL LADRILLO

Esta etapa aún se encuentra en fase de experimentación e investigación, pero se han podido obtener resultados parciales muy interesantes. Un análisis de los residuos parafínicos que se obtienen de las operaciones se detalla a continuación:

Tabla 3: Propiedades de los Residuos Parafínicos

PARAMETROS	
Gravedad específica	0.88862
Punto de inflamación	74°F
Poder calorífico, bruto	51.93 MJ/kg
Poder calorífico, neto	46.37 MJ/kg

Se efectuaron pruebas con estos residuos, aprovechando su alto poder calorífico, para el proceso de fabricación de ladrillos (etapa de quemado en horno) en reemplazo de la leña. Los fabricantes de ladrillos vienen realizando un proceso análogo desde hace algunos años pero empleando aceite lubricante usados o bunker en vez de los residuos parafínicos. La leña seca tiene un poder calorífico muy inferior al de la parafina, entre 19.9 y 21,25 MJ/kg y cuando tiene humedad su poder disminuye ostensiblemente (con 20% de humedad el poder calorífico de la leña baja a 16.25MJ/kg).

Las pruebas con el horno para quemado de ladrillos se resumen así:

- Se deposita los residuos parafínicos en un recipiente instalado sobre un soporte a 3 m de altura. El recipiente tiene en la parte inferior una tubería con válvula para conducir el fluido hacia abajo por gravedad.
- En la parte inferior antes de ingresar a los ductos que alimentan los quemadores, se instala una sección de tubería de mayor diámetro en donde se aplica calor al fluido (etapa de precalentamiento), con el objeto de diluir la parafina presente en el residuo, evitando la obstrucción de los quemadores o boquillas de los mecheros,

- Los ductos que rodean al horno son dobles, es decir uno para conducir los residuos parafínicos y otro para inyectar aire a presión. Se encienden los quemadores y se mantiene la presión de aire regulada para obtener la temperatura adecuada que permita el quemado de los ladrillos durante 10 a 13 horas.
- Luego de las pruebas se obtuvo un lote de ladrillos de calidad aceptable.

CONCLUSIONES

Se concluye lo siguiente:

- Es posible la refinación simple de la parafina desde los residuos extraídos de las operaciones de producción, pero el costo de implementación del proyecto es elevado y su producción no alcanzaría a cubrir la demanda interna.
- En la separación de la parafina se logró una eficiencia del 72%. El producto final resultó de calidad aceptable.
- Algunos residuos finales del proceso de refinación pueden reciclarse (solvente, elementos adsorbentes, petróleo recuperado) y otros pueden retornarse a la producción (principalmente las resinas asfálticas) ya que se ha comprobado que permanecen en suspensión al mezclarse con el petróleo.
- Para implementar una planta refinadora de parafina, se necesitaría procesar una cantidad mayor de residuos que la obtenida del Lote Z-2B de tal forma que se pueda cubrir una parte significativa de la demanda del mercado nacional (Demanda total: 7500 TM/año).
- Se ha podido establecer, por otro lado, que los residuos parafínicos son útiles en la industria de la fabricación de ladrillos en sustitución de la leña. En este caso ayuda al cumplimiento de la Ley N° 26721 que prohíbe la tala de árboles y el uso de la leña.
- Al aprovecharse los residuos parafínicos se previene la contaminación de un medio muy sensible como es el ecosistema marítimo y los suelos.

CONTRIBUCIONES TECNICAS

- a. Previene la contaminación Ambiental, logrando minimizar o eliminar el Impacto Ambiental que causa la disposición de los residuos de parafina en la industria petrolera.
- b. Propone dos alternativas para el aprovechamiento de los residuos de parafina producidos en los campos petroleros: La purificación o refinación simple de la parafina y la utilización como combustilbe en el proceso de quemado para la fabricación de ladrillos. Ambas alternativas son coherentes con las normas legales sobre la Conservación del Medio Ambiente.
- c. Propone la participación activa de las empresas petroleras del noroeste para desarrollar juntos el proyecto piloto de la planta purificadora. La búsqueda del financiamiento del proyecto por parte de una institución Ambientalista de cooperación internacional es viable considerando que el objetivo de fondo es la Protección del Medio Ambiente.

BIBLIOGRAFIA

- Bland W., Davidson R. , Petroleum Processing Handbook, Mc Graw Hill Book Co., págs. 79 – 109.
- Cole P., Frank W., Reservoir Engineering Manual. Gulf Publishing Company. Houston, pág. 3-39.
- Craft B., Hawkins M., Ingeniería Aplicada de Yacimientos Petrolíferos. Editorial Tecnos, Pás. 446-492.
- Gary J., Refino de petróleo. Editorial Reverté, pág. 1- 55.
- Guthrie V., Petroleum Products Handbook, Mc Graw Hill Book Co., Sección 10.
- Morrison R., Boyd R., Química Orgánica. Quinta edición. Addison – Wesley Iberoamericana. Págs. 23-46, 75-120, 469-568.
- Treybal R., Operaciones de transferencia de masa. Tercera edición, Mc Graw Hill. Págs. 625-722.
- Vásquez A., Aprovechamiento industrial de los residuos parafínicos en las actividades de los hidrocarburos en el noroeste del Perú.