

UNIVERSIDAD REY JUAN CARLOS
ESCUELA SUPERIOR DE CIENCIAS EXPERIMENTALES Y TECNOLOGÍA
GRUPO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AMBIENTAL



EXTRACCIÓN DE ACEITES LUBRICANTES
CON FURFURAL

INGENIERÍA TÉCNICA INDUSTRIAL
(QUÍMICA INDUSTRIAL)

PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

TUTORES:

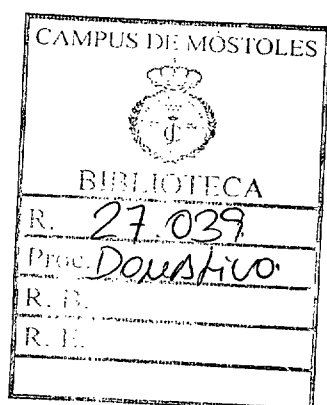
BAUDILIO COTO GARCÍA y RAFAEL VAN GRIEKEN SALVADOR

COLABORADOR:

JUAN JOSÉ ESPADA SANJURJO

ANA Mª GUTIÉRREZ MERINO

Móstoles, 2003



Agradezco enormemente a los profesores D. Baudilio Coto García y D. Rafael Van Grieken Salvador la oportunidad que me han ofrecido de realizar este trabajo, así como la ayuda prestada para llevar a cabo este.

También deseo agradecer al profesor D. Juan José Espada Sanjurjo todo el tiempo empleado en ayudarme en el laboratorio y en atender todas mis preguntas.

ÍNDICE

1. RESUMEN -----	1
2. INTRODUCCIÓN -----	4
2.1. LOS ACEITES LUBRICANTES -----	5
2.1.1. Obtención de los aceites lubricantes-----	6
2.1.2. Extracción con disolventes de los componentes aromáticos -----	10
2.2. TERMODINÁMICA DE MEZCLAS PETROLÍFERAS -----	13
2.2.1. Caracterización del petróleo y sus fracciones -----	14
2.2.2. Simulación mediante modelos matemáticos -----	15
3. OBJETIVOS -----	18
4. MEDIDAS EXPERIMENTALES -----	21
4.1. PRODUCTOS EMPLEADOS -----	22
4.2. EXPERIMENTOS DE EXTRACCIÓN -----	23
4.3. CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS -----	26
4.3.1. Determinación de la composición. ASTM D2007 -----	26
4.3.2. Medida de la viscosidad. ASTM D445 -----	30
4.3.3. Medida del índice de refracción. ASTM D1747 -----	31
4.3.4. Determinación de las curvas de destilación. ASTM D2887 -----	33

5. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS -----	35
5.1. RESULTADOS DE LOS EXPERIMENTOS -----	36
5.1.1. Experimentos de extracción -----	36
5.1.2. Caracterización -----	37
5.1.2.1. Composición -----	37
5.1.2.2. Viscosidad e índice de refracción -----	40
5.1.2.3. Curvas de destilación mediante destilación simulada -----	42
5.2. MODELO DE SIMULACIÓN -----	46
5.2.1. Compuestos tipo: propiedades -----	46
5.2.2. Obtención de los parámetros para el modelo NRTL -----	49
5.2.3. Comprobación del modelo obtenido -----	54
6. CONCLUSIONES -----	58
7. BIBLIOGRAFÍA -----	61

1. RESUMEN



Una de las operaciones básicas llevadas a cabo durante el proceso de obtención de aceites lubricantes, es la extracción de los componentes aromáticos usando disolventes selectivos. El fin de esta operación es la obtención de productos que presenten pequeñas variaciones de la viscosidad con la temperatura. El disolvente utilizado más habitualmente en el proceso industrial es el furfural. Actualmente no existen modelos de simulación que describan este proceso, y que faciliten el diseño de los equipos utilizados y el estudio de las condiciones de operación óptimas para el objetivo final del proceso.

El presente trabajo forma parte de una línea de investigación, que viene desarrollándose en la Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología de la Universidad Rey Juan Carlos, sobre el desarrollo de modelos de simulación para el proceso de extracción de bases lubricantes.

En esta memoria se recogen los resultados obtenidos en el desarrollo de un modelo de simulación con ASPEN, basado en la ecuación termodinámica NRTL, para predecir los resultados del proceso de extracción con furfural llevado a cabo con la base lubricante denominada Spindle (SPD).

El trabajo consta de tres partes principales:

- Obtención de datos experimentales.
- Obtención de los parámetros del modelo NRTL.
- Verificación del modelo obtenido.

Para la obtención de los datos experimentales se realizaron cuatro experimentos de extracción a distintas temperaturas y con distintas relaciones furfural/carga. La carga de partida y los refinados y extractos obtenidos en cada experimento de extracción se caracterizaron determinando sus propiedades físicas (índice de refracción, viscosidad y curvas de destilación) y químicas (composición).

Para la obtención de los parámetros del modelo se ha hecho uso de correlaciones empíricas, que permiten estimar composiciones de fases líquidas en equilibrio a partir de determinadas propiedades físicas medidas experimentalmente. Estas composiciones son los datos necesarios para la obtención de los parámetros del modelo mediante simulación con ASPEN.

Para comprobar la bondad de dicho modelo se simularon en ASPEN cuatro experimentos de extracción en las mismas condiciones que los experimentos realizados. La comparación de los datos experimentales y los predichos mediante simulación, ha sido satisfactoria. De modo indirecto, dichos resultados son igualmente prueba de la bondad de las correlaciones utilizadas entre composiciones y propiedades físicas.



2. INTRODUCCIÓN

2.1. LOS ACEITES LUBRICANTES

Los aceites lubricantes son materias de excepcional importancia para la disminución del coeficiente de fricción entre superficies en contacto. Sin ellos no puede trabajar máquina o motor alguno, ya que las piezas que los componen se desgastarían en poco tiempo.

Los aceites lubricantes minerales son obtenidos a partir de las llamadas bases lubricantes, las cuales son hidrocarburos en el intervalo C_{20} — C_{70} contenidos en el petróleo. Las características esenciales que deben poseer los aceites son la untuosidad y la viscosidad.

A los aceites lubricantes comerciales se les exigen normativamente unas características determinadas para garantizar en todo momento estas dos propiedades esenciales. Por ello, las bases lubricantes son sometidas a una serie de tratamientos y se les añaden una serie de aditivos. A continuación se describe el proceso de obtención de los aceites lubricantes, desde la obtención en la refinería de las bases hasta su formulación final.



2.1.1. Obtención de los aceites lubricantes

El primer paso para la obtención de los aceites lubricantes comerciales es la obtención de las bases en la refinería de petróleo. Este proceso aparece esquematizado en la figura 2-1, y es explicado a continuación.

El primer tratamiento a que se somete un crudo de petróleo en cualquier refinería, es el de la destilación atmosférica, con objeto de proceder a su fraccionamiento en diferentes cortes caracterizados por su intervalo de ebullición. El número de los cortes de un fraccionamiento industrial y los intervalos de ebullición de cada uno de ellos son definidos en cada refinería buscando el aprovechamiento más económico de cada crudo, aunque los cortes típicos suelen ser gas, gases licuados del petróleo (LPG), naftas, queroseno, gasóleo y el llamado residuo.

El residuo es destilado a vacío, y de él se obtienen unas nuevas fracciones: por cabeza se obtiene el llamado gasóleo de vacío (VGO), por cola el residuo de vacío, y las fracciones intermedias dependen de la naturaleza del crudo que se está procesando. Cuando el crudo utilizado es de naturaleza parafínica se podrán obtener las bases lubricantes. Estas fracciones no se obtienen en todas las refinerías, puesto que dependen del crudo procesado y también de las exigencias del mercado en el momento de la producción.

Cuando se producen bases lubricantes, se obtienen cuatro cortes diferentes: SPD (Spindle distillate), LND (light neutral distillate), MND (medium neutral distillate) y HND (Heavy neutral distillate). De todos ellos el SPD es el más ligero, y el HND es el más pesado. Sus intervalos de ebullición, aproximadamente, son:

- SPD: 320 - 390 °C
- LND: 390 - 440 °C
- MND: 440 - 490 °C
- HND: 490 - 540 °C

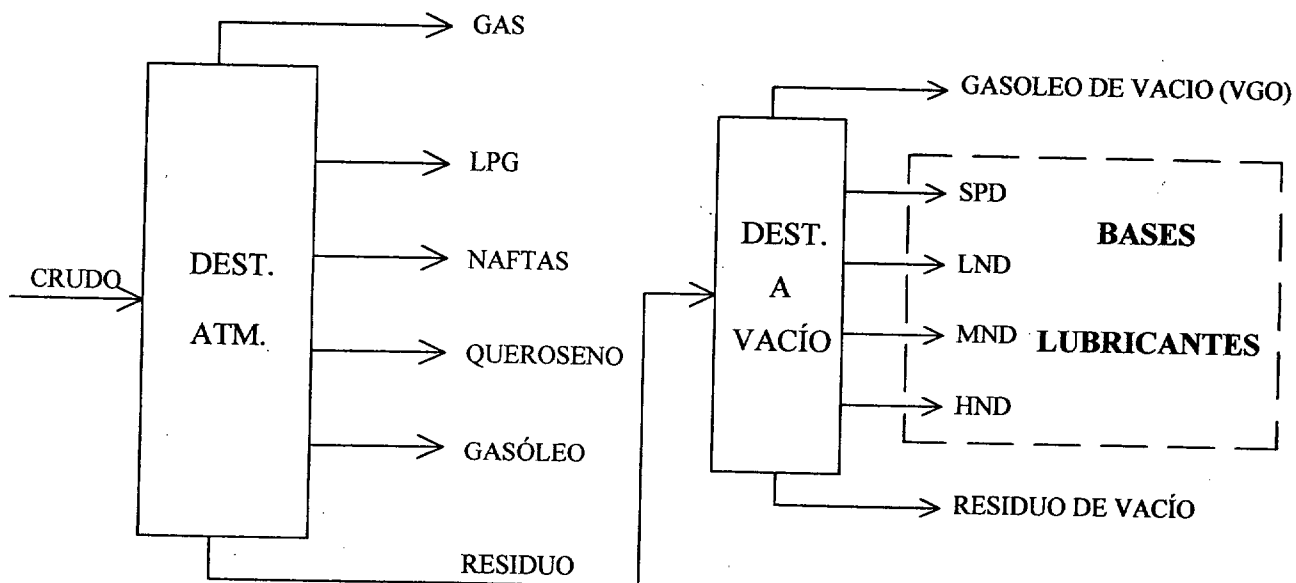


Figura 2-1. Esquema de obtención de bases lubricantes en la refinería

Estas bases lubricantes están compuestas, principalmente, de los siguientes grupos de compuestos:

COMPUESTOS	ESTRUCTURA	COMPUESTOS	ESTRUCTURA
n-parafinas		Naftenos	
Parafinas ramificadas		Aromáticos	



Las bases lubricantes obtenidas en la refineras deben poseer unas características determinadas para que luego, mediante mezcla con distintos aditivos, se obtengan los aceites lubricantes comerciales.

Las características requeridas se pueden resumir en las siguientes:

- Deben ser químicamente estables.
- No deben oxidarse, ni formar barros, ni degradarse en las condiciones de utilización.
- Su viscosidad debe variar poco con la temperatura y ser la adecuada a cada aplicación.
- Deben estar libres de impurezas y no solidificar a bajas temperaturas.

No todos los hidrocarburos presentes en las bases de los aceites obtenidas de la destilación a vacío tienen las mismas propiedades en relación a estas exigencias. Los aromáticos ofrecen una buena resistencia a la oxidación, pero proporcionan fuertes variaciones de viscosidad con la temperatura. Los naftenos no tienen este efecto, pero forman barros con facilidad cuando son insaturados y están mucho tiempo a alta temperatura. Las parafinas son más estables que los naftenos, pero cuando su peso molecular es alto y su estructura es de cadena recta (n-parafinas) pueden cristalizar a temperaturas bajas, alterando el régimen de la lubricación. En consecuencia todos ellos deben ser eliminados, quedando como componentes mayoritarios las parafinas ramificadas y los naftenos saturados.

En relación con esto, los procesos de refinado de lubricantes en las refineras son cuatro:

- Desasfaltado
- Desaromatizado.
- Hidrogenación
- Desparafinado

El objetivo del desasfaltado es separar las materias asfálticas contenidas en los aceites de los crudos asfálticos, para evitar la aparición de residuos sólidos (asfaltos). La eliminación de los asfaltos se lleva a cabo con una mezcla de butano-propano y la

separación es a causa de las diferencias de polaridad: Los aceites y la mezcla butano-propano son apolares, y los asfaltenos son polares. Por tanto, los aceites quedarán disueltos en la mezcla de disolventes.

El desaromatizado se realiza mediante un proceso de extracción con disolventes, y su objetivo es la eliminación de los compuestos aromáticos de las bases lubricantes. De este proceso se hablará con detalle en el siguiente apartado (2.1.2.), ya que este trabajo trata exclusivamente de él.

La hidrogenación es un proceso químico, cuyo objetivo principal es anular la reactividad de los dobles enlaces presentes en los hidrocarburos nafténicos. En las refinerías con producción de lubricantes, esta unidad se dispone a continuación de la desaromatización, de modo que los aromáticos residuales se puedan hidrogenar a naftenos.

La última etapa del refino es el desparafinado, cuyo objetivo es separar las fracciones de parafina cerosa para evitar que la presencia de estos compuestos tan fácilmente congelables perjudique la fluidez del lubricante. Su separación se consigue mediante cristalización a baja temperatura y posterior filtración. Como la filtrabilidad de la torta a baja temperatura es muy mala (debido a la alta viscosidad de la fase líquida), previamente se mezclan las bases con un diluyente; el más utilizado es una mezcla de tolueno y metiletilcetona (MEK).

La formulación final de los aceites lubricantes se realiza por la mezcla de las diferentes bases obtenidas de los residuos atmosféricos, refinadas. Con todos los procesos de refino se habrá conseguido una mejora en las propiedades físico-químicas de los aceites. Sin embargo, la mayoría de las veces resulta imposible satisfacer con ello las cada vez más exigentes especificaciones de los aceites requeridos para servicios muy severos. Por ello, se hace imprescindible recurrir a la utilización de aditivos específicos que mejoran determinadas características de las mezclas resultantes. Estas mezclas finales contienen, aproximadamente, de un 15 a un 20% en peso de aditivos.

Aunque existen muchos y muy diferentes tipos de aditivos, cuya composición suele mantenerse en secreto por los fabricantes, pueden considerarse los siguientes grandes grupos clasificados por su funcionalidad:



- Mejoradores del índice de viscosidad (índice característico de la variación de la viscosidad cinemática con la temperatura).
- Depresores del punto de fluidez (“pour point”).
- Mejoradores de la untuosidad.
- Aditivos de extrema presión.
- Aditivos antidesgaste.
- Inhibidores de oxidación.
- Inhibidores de corrosión.
- Aditivos Detergentes/Dispersantes.
- Aditivos antiespumantes.

Una vez realizados todos estos pasos, en el mercado existen diferentes tipos de lubricantes diferenciados entre sí por sus intervalos de viscosidad. Las cualidades y propiedades de cada uno dependerán del crudo de base utilizado, de los procesos de producción y de los aditivos empleados.

2.1.2. Extracción con disolventes de los componentes aromáticos

Como se ha comentado, la variación de la viscosidad con la temperatura es una característica importante de los aceites desde el punto de vista de su utilización, que depende de la naturaleza química de sus componentes. Concretamente los hidrocarburos aromáticos proporcionan variaciones de viscosidad mucho mayores, a igualdad de variación de temperatura, que las parafinas y los naftenos. Por ello, uno de los procesos en el refino de las bases de aceites lubricantes es la extracción de los aromáticos.

Para eliminar los componentes aromáticos se utiliza la extracción con disolventes y no la destilación, debido a que los puntos de ebullición de los componentes que forman las bases se solapan. Por tanto, se han buscado disolventes con capacidad para eliminar los componentes aromáticos de las bases, separándolos de los compuestos deseados.

El proceso de extracción tiene aplicación práctica con diversos disolventes como son el fenol, el furfural, el dióxido de azufre licuado, la N-metil-2-pirrolidina (NMP), etc. Cualquiera de estos disolventes debe cumplir, de forma general, ser inmiscible

respecto a la base lubricante el mayor grado posible y disolver preferentemente las especies de carácter muy aromático y menos a las de carácter parafínico que son las preferidas para la lubricación. Además, los disolventes utilizados para extracción, en general, deben poseer unas determinadas características:

- Alta densidad.
- No tener tendencia a formar emulsión.
- No corrosivo para los metales.
- Baja tensión de vapor.
- Estabilidad térmica satisfactoria.

El dióxido de azufre fue el primer disolvente utilizado a gran escala pero su uso ha decrecido a causa de su baja selectividad y a la formación de ácidos de azufre; el fenol presenta problemas debido a que la selectividad depende altamente del contenido en agua, lo que también ocurre con la NMP; el furfural es el más usado por ser el que tiene mayor selectividad, y además esta decrece más lentamente con el incremento de la temperatura que el resto de los disolventes para la extracción.

El proceso consiste en mezclar las bases con el disolvente, para así obtener un refinado y un extracto. El refinado contendrá una mínima parte de disolvente, y el extracto contiene casi todo el disolvente, y los compuestos de la base lubricante que se hayan disuelto en él. Lo que se utiliza para la fabricación de aceites lubricantes es el refinado, y el extracto puede tener diferentes usos: gomas, tinta de imprenta, componente del fuel-oil, alimento del crack para obtener gasolinas aromáticas. Para el uso de estas dos fracciones se debe eliminar el disolvente por destilación a vacío. Refinado y extracto presentan diferentes características:

- Gravedad específica: En el extracto es superior al refinado. Por ello, en el proceso el extracto queda en la parte inferior de la columna de extracción.
- Viscosidad: El refinado es menos viscoso, ya que está compuesto de cadenas parafínicas que son menos viscosas que los anillos aromáticos que presenta el extracto.
- Contenido de azufre: En el extracto es menor que en el refinado.



- Color: El refinado de forma general, es color ámbar y el extracto presenta un color marrón oscuro.

Las variables que influyen en el proceso son, principalmente, la relación disolvente/carga, y la temperatura a la que se lleva a cabo la extracción. A mayor relación disolvente/carga, mejores serán los resultados obtenidos ya que el disolvente tendrá capacidad para disolver más compuestos aromáticos. Sin embargo, en la práctica esta relación debe minimizarse lo máximo posible para encontrar un compromiso entre la obtención de un bajo porcentaje en aromáticos del refinado, y el coste de la energía para recuperar el disolvente una vez realizada la extracción.

En cuanto a la temperatura, su incremento producirá un aumento de la solubilidad de los compuestos aromáticos en el disolvente, pero también un aumento de esta para el resto de los componentes. Es decir, cuando la temperatura aumenta, la selectividad del disolvente en aromáticos decrecerá, y se empezarán a disolver el resto de los componentes en mayor grado que a temperaturas inferiores. Por otro lado, el aumento de temperatura en el proceso de extracción está limitado por la temperatura a la cual no existen dos fases diferenciadas (temperatura de miscibilidad). Dicha temperatura depende de la base lubricante objeto de la extracción, aunque aproximadamente puede cifrarse de 120 a 145°C en el caso del furfural.

Un esquema del proceso industrial puede observarse en la figura 2-2. La extracción se lleva a cabo en una columna de discos giratorios a una presión de 5-7 atm, operando en continuo. El furfural que queda retenido en la fase refinada se separa mediante una serie de destilaciones "flash" consecutivas. El furfural recuperado de esta fracción, al estar a alta presión y por encima de 110°C se encuentra seco y puede ser reutilizado directamente, por lo que se recicla a la columna de extracción.

El extracto también se separa del furfural mediante destilación "flash", primero en frío a baja presión y, después, en caliente a alta presión, reciclándose una parte a la columna de extracción, para mejorar la eficacia del desaromatizado; el resto se somete a una última destilación "flash" a vacío.

El furfural se destila, separándose por fondo el disolvente seco y por cabeza el azeótropo (el furfural forma un azeótropo con el agua) que, al condensar, se separa en

dos fases. La fase acuosa se redestila, para recuperar el furfural contenido antes de verter fuera de la planta el agua condensada.

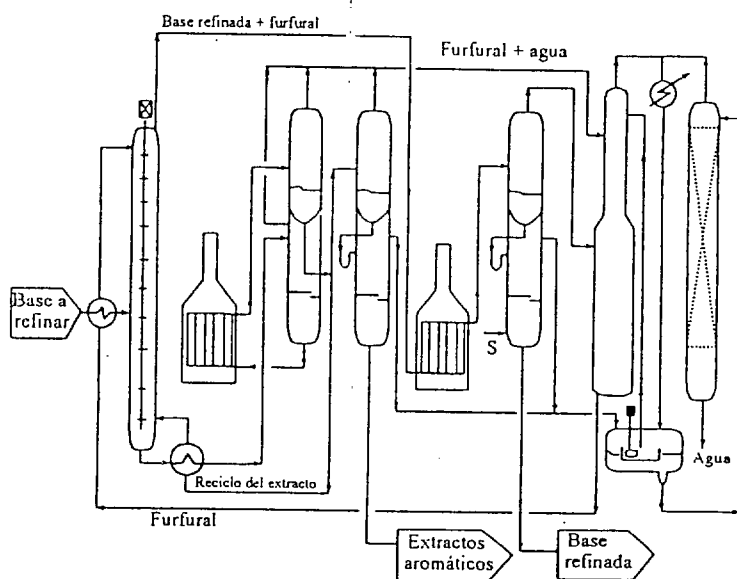


Figura 2-2. Proceso industrial de desaromatizado mediante extracción con furfural

2.2. TERMODINÁMICA DE MEZCLAS PETROLÍFERAS

Las mezclas petrolíferas presentan una composición excesivamente compleja puesto que contienen muchos tipos diferentes de hidrocarburos y de compuestos orgánicos e inorgánicos. Incluso, las diferentes fracciones que se obtienen a partir de él por destilación presentan compuestos muy variados. Por tanto, el conocimiento de cada especie química presente en las distintas fracciones del petróleo, y de su composición, se hace muy compleja.

Una manera de simplificar la caracterización de las mezclas petrolíferas, es suponer que están compuestas de un número determinado y limitado de compuestos tipo donde se puedan englobar todas las especies químicas de la mezcla. La selección de los compuestos tipo puede hacerse bajo diferentes conceptos. En operaciones de destilación, es frecuente hacer la clasificación por intervalos de temperaturas de ebullición, en cuyo caso, los compuestos tipo reciben el nombre de pseudocomponentes. En operaciones donde la separación no se realiza por intervalos de temperaturas de

ebullición, como por ejemplo, en procesos de extracción, la clasificación se realiza en base a la naturaleza química de los compuestos. Para la elección de los compuestos tipo de una determinada mezcla, se debe intentar que estos sean los menos posibles, y que sean lo más diferentes posible entre sí.

2.2.1. Caracterización del petróleo y sus fracciones

A pesar de que se ha progresado mucho en la identificación de las especies químicas presentes en el petróleo, por lo general, es suficiente para el diseño y análisis de las operaciones básicas presentes en la industria del petróleo, la caracterización en laboratorio de las diferentes fracciones por medio de diversos métodos. Estos métodos implican la medida tanto de propiedades físicas, como de composición en determinados compuestos tipo. Los métodos que permiten medirlas están estandarizados y publicados por la ASTM (American Society for Testing and Materials). Algunos de los métodos utilizados para la medida de las propiedades físicas se mencionan a continuación:

- ASTM D1747 para la medida del índice de refracción.
- ASTM D445 para la medida de la viscosidad cinemática.
- Métodos de caracterización por destilación para determinar la distribución de los puntos de ebullición: ASTM D86, ASTM D1160, ASTM D2882 o curva TBP, ASTM D2887, etc.

Las propiedades físicas medidas mediante estos métodos, y muchos otros existentes, nos permitirán, algunas veces, el diseño de equipos directamente, y otras, la obtención de otras propiedades físicas mediante correlaciones, puesto que todas las propiedades físicas están relacionadas entre sí. Por ejemplo, existen correlaciones para diferentes sustancias que relacionan índice de refracción con densidad.

Por otro lado, se pueden correlacionar propiedades físicas con composición en determinados compuestos tipo. Esto proporciona un gran ahorro de tiempo y dinero, puesto que las medidas de composición son bastante más laboriosas que la medida de propiedades físicas. A modo de ejemplo, en este trabajo se han realizado determinaciones experimentales de composición mediante una norma estandarizada (ASTM D2007). El tiempo estimado para realizar este ensayo son cuatro horas. En cambio, Repsol-YPF ha establecido unas correlaciones empíricas para la obtención de

las mismas composiciones. Para ello, es necesaria la medida de determinadas propiedades físicas, las cuales pueden hacerse in situ en la línea de proceso, y requieren una inversión de tiempo menor.

Por tanto, la caracterización de las muestras petrolíferas en el laboratorio es de gran importancia puesto que permite el diseño de los equipos para llevar a cabo los procesos, en algunos casos directamente y en otros mediante correlaciones que permiten el cálculo de variables que nos permiten este diseño.

2.2.2. Simulación mediante modelos matemáticos

La simulación de procesos es una herramienta de gran importancia en la ingeniería química puesto que permite realizar diseños de instalaciones y encontrar las condiciones óptimas de un proceso de una manera rápida. Para ello se usan programas comerciales que pueden realizar complicados cálculos matemáticos. Algunos de los programas más utilizados son PRO2, ASPEN y HYSIS. Estos programas simulan los procesos mediante modelos matemáticos que requieren una serie de parámetros, los cuales tendrán valores diferentes para cada sistema.

En el caso de la simulación del proceso industrial de la extracción con disolventes se lograría obtener información de las condiciones óptimas del proceso para incrementar su eficacia, como son la cantidad de disolvente a utilizar y la temperatura. Con esta información podrían diseñarse los equipos donde se da la extracción.

Los cálculos concernientes a las operaciones de extracción requieren los datos de equilibrio líquido-líquido del sistema empleado en el proceso que se está estudiando. Los datos de equilibrio consisten en la determinación de los coeficientes de distribución de cada uno de los compuestos que toman parte en la operación. La ecuación de obtención de estos coeficientes se presenta a continuación:

$$K_i = \frac{x_i^I}{x_i^{II}} = \frac{\gamma_i^{II}}{\gamma_i^I};$$

Para el cálculo de los coeficientes de actividad en cada fase (γ_i^{II} y γ_i^I) existen diferentes modelos termodinámicos. Entre los más utilizados se encuentran el NRTL, UNIQUAC y UNIFAC. En el caso del presente trabajo se ha utilizado el modelo

termodinámico NRTL, por lo que a continuación se muestra su expresión matemática para el cálculo del coeficiente de actividad del componente i en alguna de las dos fases:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^c (\tau_{ij} G_{ij} X_j)}{\sum_{k=1}^c (G_{ki} X_k)} + \sum_{j=1}^c \left[\frac{X_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^c (G_{ki} X_k)} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^c (\tau_{ij} G_{kj} X_k)}{\sum_{k=1}^c (G_{kj} X_k)} \right) \right]$$

Donde:

$$\begin{aligned} G_{ij} &= \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}); & A_{ij} &\neq A_{ji}; \\ \tau_{ij} &= a_{ij}/RT = A_{ij} + B_{ij}/T + E_{ij} \ln T + F_{ij} T; & B_{ij} &\neq B_{ji}; \\ \alpha_{ij} &= C_{ij} + D_{ij}(T - 273.15K); & C_{ij} &= C_{ji}; \\ \tau_{ii} &= 0; & D_{ij} &= D_{ji}; \\ G_{ii} &= 1; & E_{ij} &\neq E_{ji}; \\ & & F_{ij} &\neq F_{ji}; \end{aligned}$$

Para el cálculo de los coeficientes de actividad será necesaria la obtención los parámetros a_{ij} y α_{ij} . Los parámetros a_{ij} representan las diferencias entre energías de interacción entre pares de moléculas, y los coeficientes α_{ij} representan la tendencia de las especies i y j a ser distribuidas al azar. Las ecuaciones indicadas para τ_{ij} y α_{ij} , incluyen la dependencia con la temperatura propuesta por ASPEN. Para el desarrollo de un modelo de simulación en ASPEN, basado en esta ecuación, para un sistema determinado, se deben calcular los parámetros de interacción binaria A_{ij} , A_{ji} , B_{ij} , B_{ji} , C_{ij} , D_{ij} , E_{ij} , E_{ji} , F_{ij} y F_{ji} , entre todos los compuestos que toman parte en el proceso.

El problema para el cálculo que se presenta con los aceites lubricantes, es que están compuestos de un alto número de componentes diferentes, y se desconocen las composiciones en cada uno de ellos. Para salvar este problema se supone que la base lubricante está constituida por tres grupos de compuestos que engloban a todos los compuestos individuales: aromáticos, saturados y polares. Estos grupos se han seleccionado en función de la naturaleza química de los componentes de las bases lubricantes, y en cada grupo se pretenden englobar los siguientes compuestos:

- **Aromáticos:** Compuestos que en su estructura presentan al menos un anillo con tres dobles enlaces conjugados.
- **Saturados:** Se incluyen en este grupo las parafinas (lineales y ramificadas) y los naftenos.
- **Polares:** En este grupo se han incluido los compuestos con heteroátomos, sobre todo los compuestos de azufre presentes en las bases lubricantes.

3. OBJETIVOS



El principal objetivo de este proyecto de investigación es el desarrollo de un modelo de simulación, basado en la ecuación NRTL, para el proceso de extracción de aromáticos de la base lubricante SPD. Para ello se ha seguido el siguiente plan de trabajo:

- 1- Realización de cuatro experimentos de extracción a diferentes relaciones furfural-SPD (1 y 9) y a diferentes temperaturas (50 y 90°C). De cada una de las extracciones se obtiene un refinado y un extracto cuyas masas permiten observar diferencias entre experimentos en cuanto al rendimiento.
- 2- Caracterización de carga(SPD), refinados y extractos, determinando índice de refracción, viscosidad, curvas de destilación y composición en saturados, aromáticos y polares. Con ello se pretende observar las diferencias entre muestras.

- 3- Obtención de los parámetros de interacción binaria del modelo termodinámico NRTL mediante simulación en ASPEN, a partir de composiciones de fases líquidas en equilibrio. Dichas composiciones se hayan correlacionadas con las propiedades físicas de las mezclas.
- 4- Comprobación de la bondad del modelo y de las correlaciones entre propiedades físicas y composición. Para ello se simula el proceso de extracción en una etapa en las condiciones de los experimentos realizados y se comparan los resultados predichos con los experimentales.

4. MEDIDAS EXPERIMENTALES



Se realizaron cuatro experimentos de extracción de la base lubricante SPD con furfural como disolvente. De cada experimento se obtienen dos fases: refinado y extracto. De estas dos fases se elimina el disolvente, y se procede a la caracterización de cada una de ellas. A continuación se detallan cada uno de estos procesos.

4.1. PRODUCTOS EMPLEADOS

En el desarrollo de la presente investigación se han utilizado los siguientes productos:

- Base lubricante Spindle suministrada por REPSOL-YPF.
- Furfural suministrado por REPSOL-YPF.
- Atapulgita, para norma ASTM D2007, suministrada por FORCOVEN PRODUCTS.
- Gel de sílice activado, para norma ASTM D2007 suministrado por FORCOVEN PRODUCTS.
- n-pentano para análisis del 99% en riqueza. Suministrado por SCHARLAU.

- Acetona para análisis suministrado por SCHARLAU.
- Tolueno para análisis suministrado por SCHARLAU.
- Cloruro cálcico anhidro en gránulos suministrado por SCHARLAU.

4.2. EXPERIMENTOS DE EXTRACCIÓN

INSTALACIÓN EXPERIMENTAL:

Para la extracción se ha utilizado un reactor cilíndrico de 500 ml de capacidad que puede verse representado en la figura 4-1. Este reactor presenta diferentes vías de entrada-salida para diversas funciones: una llave de paso en su parte inferior para la extracción de las fases líquidas separadas (las cuales son recogidas en matraces de fondo redondo), además de diferentes bocas en la parte superior: una para la introducción de nitrógeno, otra para la introducción de un medidor de temperatura, otra para permitir el paso del agitador y otra para la introducción de un sistema de refrigeración abierto a la atmósfera para la condensación de vapores.

El reactor viene provisto de un encamisado para la circulación de un líquido de calefacción. En los experimentos del presente proyecto se ha utilizado silicona. Esta proviene de un baño termostático provisto de una resistencia para el calentamiento, de un controlador de temperatura, y de una pequeña bomba para la impulsión de la silicona, la cual es recirculada al baño una vez ha pasado por el reactor. La medida de la temperatura dentro del reactor se obtuvo por un termómetro de mercurio introducido en él.

La operación de extracción debe darse en un medio agitado. Para ello se utiliza un agitador de cuatro paletas el cual es movido por un motor modelo IKA EUROSTAR DIGITAL. Con este motor es posible variar la velocidad de giro en un rango de 50 a 2000 rpm.

El reactor se encuentra en el interior de una campana extractora de gases debido a la toxicidad del furfural. Por esto mismo, para la manipulación del furfural, se utiliza una máscara para vapores.

Para el proceso de eliminación del disolvente de cada fase separada se utilizó un rotavapor modelo Laborota 4000 con baño de silicona, conectado a una bomba de vacío.

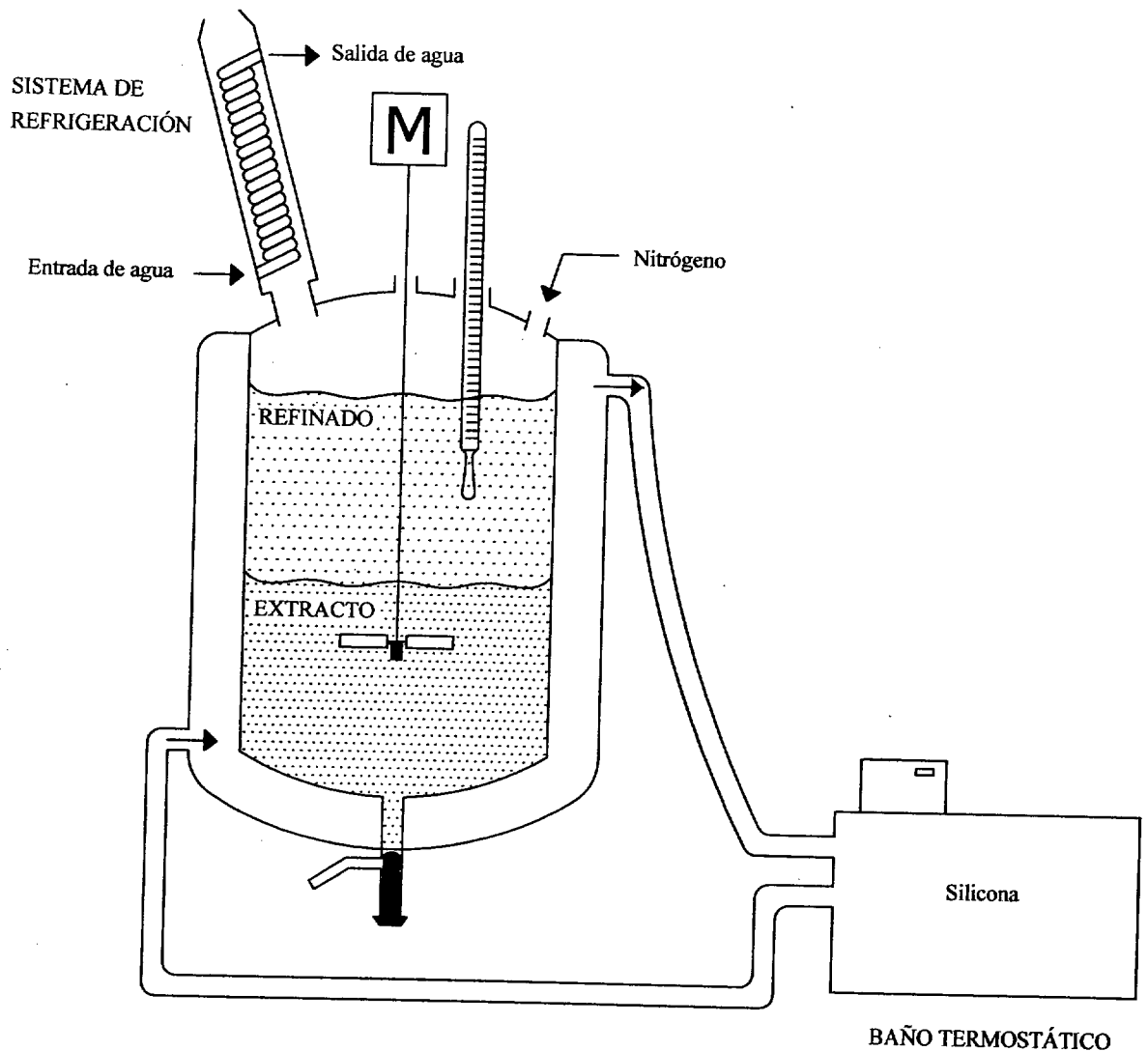


Figura. 4-1: Reactor de extracción

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL:

Se realizaron cuatro experimentos de extracción en diferentes condiciones de temperatura y relación furfural/carga (F/C) en peso. Las dos relaciones diferentes utilizadas han sido 9/1 y 1/1, y las dos temperaturas utilizadas han sido 50 y 90 °C. De esta manera, las condiciones de los diferentes experimentos fueron:

Experimento	F/C (peso)	T (°C)
1	9/1	50
2	1/1	50
3	1/1	90
4	9/1	90

Para comenzar cada experimento, se pesan las cantidades necesarias de furfural y de SPD para obtener la relación deseada, teniendo en cuenta la capacidad del reactor. Antes de introducir las cantidades pesadas en el reactor, se pone en marcha el baño termostático de silicona, para que el reactor tome la temperatura a la que va a realizarse el experimento. Una vez alcanzada la temperatura deseada, se conecta el sistema de agitación a una velocidad de 430 rpm, y se hace pasar por el reactor una pequeña corriente de nitrógeno con el fin de mantenerlo inertizado para que el furfural no se oxide. Después de una hora, se detiene la agitación para que las fases decanten durante otra hora más aproximadamente. La diferencia entre las fases es la siguiente: el refinado, en la parte superior del reactor, es de un color marrón claro, y el extracto, en la parte inferior, es de un color marrón muy oscuro.

Las fases se descargan del reactor mediante la llave de la parte inferior en dos matraces de fondo redondo, y se procede a la eliminación del disolvente mediante el rotavapor. Para ello se coloca el matraz en este, y se calienta el baño a la máxima temperatura (100°C). Cuando la mezcla del matraz ha estado un tiempo suficiente dentro del baño como para haber alcanzado esta temperatura, se conecta la bomba de vacío, y se deja destilar. Una vez que la destilación ha concluido, se conecta nitrógeno al rotavapor durante 15 minutos para arrastrar las últimas trazas de furfural que queden en el matraz. Transcurrido este tiempo, se supondrá que todo el furfural ha sido eliminado, y podrá determinarse por pesada la cantidad de refinado y de extracto.

4.3. CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS

La caracterización de las muestras (refinados, extractos y alimento) consistió en la determinación de lo siguiente:

- Composición en saturados, aromáticos y polares mediante el ensayo normalizado ASTM D2007.
- Viscosidad mediante el ensayo ASTM D445.
- Índice de refracción mediante el ensayo ASTM D1747.
- Curvas de destilación mediante destilación simulada por cromatografía de gases (ASTM D2887). Este ensayo se realizó, además, para cada una de las fracciones separadas mediante el ensayo ASTM D2007.

4.3.1. Determinación de la composición. ASTM D2007

El método consiste en hacer pasar la muestra a caracterizar por dos columnas con diferente relleno utilizando como eluyente n-pentano. De esta manera se conseguirá separar los grupos de compuestos (saturados, aromáticos y polares) en tres fracciones, en función de su adsorción en los rellenos. Una vez separadas las tres fracciones se procede a la desorción de los compuestos que quedan adsorbidos en los rellenos. Por último, deberá eliminarse el disolvente de las fracciones obtenidas para proceder a su pesada, y a partir de esta, obtener la composición de la muestra en tanto por ciento.

Para comenzar el ensayo, debe montarse la instalación que se muestra en la figura 4-2. Esta se compone de dos columnas de vidrio unidas y cargadas con atapulgita y gel de sílice: La superior contiene 100 g de arcilla (atapulgita), y la inferior contiene 50 g de atapulgita y 200 g de gel de sílice. Se coloca un matraz de 500ml en la parte inferior de la instalación para la recogida de los efluentes, y una pequeña porción de lana de vidrio en la columna superior. Es importante que el nivel de empacamiento en cada columna sea lo más homogéneo posible.

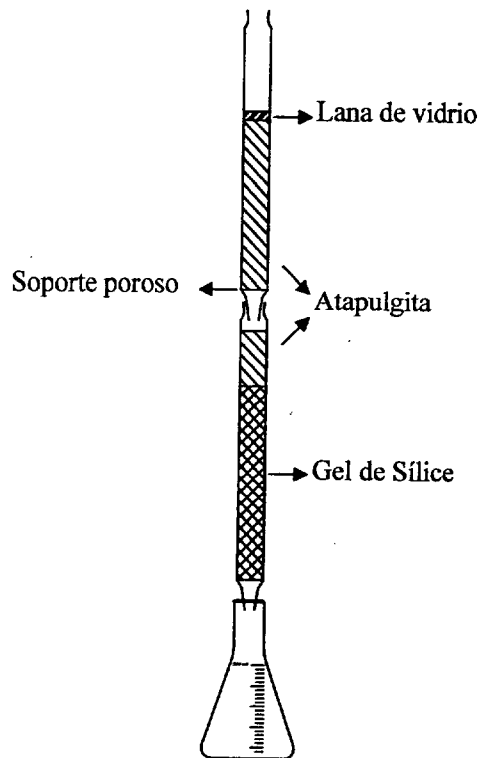


Figura 4-2. Columnas de separación ASTM D2007

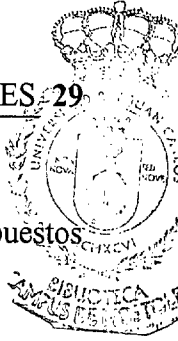
Una vez montada la instalación se prepara la muestra. Para ello se toman (10 ± 0.5)g de la sustancia que se vaya a analizar, y se diluyen con 25ml de n-pentano. Esta disolución debe mezclarse muy bien para que sea homogénea.

El procedimiento para la separación de componentes en las dos columnas será el siguiente: se empapa el relleno de las columnas con aproximadamente 25 ml de n-pentano, y a continuación se añade la muestra. La lana de vidrio se utiliza para que al adicionar el disolvente y la muestra no produzcan agitación en la arcilla de relleno. Para que los compuestos presentes en la muestra eluyan a lo largo de las columnas, se van añadiendo pequeños volúmenes de n-pentano, procurando mantener constante la altura de líquido en la columna superior. La distribución de los compuestos se obtiene en función de su afinidad con los diferentes rellenos. En la arcilla quedan adsorbidos los componentes polares, en el gel de sílice los aromáticos, y los saturados se recogen en el erlenmeyer diluidos con n-pentano. Por tanto, la fracción de saturados estará preparada desde este momento para la posterior eliminación del disolvente. Se supone que esta separación ha concluido una vez se han recogido (280 ± 10)ml de efluente en el erlenmeyer.

Una vez obtenido este volumen, se separan las columnas: la inferior se deja drenar, y la superior se lava con n-pentano hasta obtener aproximadamente 200ml de disolución. Los dos volúmenes obtenidos del drenaje y del lavado constituirán una parte de la fracción de componentes aromáticos. La otra parte se obtendrá posteriormente mediante el proceso de desorción del gel de sílice de la columna inferior. Este proceso se explicará más adelante.

El proceso continúa, después de la separación de las columnas, con la desorción de los compuestos polares del relleno de la columna superior. La desorción de estos compuestos se conseguirá añadiendo a la columna 300ml de una mezcla al 50% de tolueno y acetona. La disolución obtenida es de color amarillo oscuro debido a la coloración de los compuestos polares. Esta disolución es recogida en un embudo de decantación, y debe agitarse dejándola posteriormente en reposo para la eliminación de una posible fase acuosa que podría aparecer, aunque en los ensayos realizados para este proyecto no sucedió con ninguna muestra. Después se añaden unos 10g de cloruro de calcio anhidro, se agita y se vuelve a dejar en reposo para dejar que el cloruro de calcio absorba posibles trazas de agua. Para eliminar el cloruro de calcio se utiliza un filtro de pliegues, el cual deberá ser lavado con n-pentano para no perder demasiada cantidad de compuestos polares.

Llegado este punto, se tienen las fracciones de compuestos polares y saturados preparadas para la eliminación de disolventes. Queda por desorber la fracción de aromáticos del gel de sílice, lo cual se realizará haciendo pasar tolueno caliente por la columna inferior. Para ello se utiliza la instalación que se presenta en la figura 4-3. Esta instalación consta de un matraz de tres bocas, en el cual se introducen 200ml de tolueno que son calentados mediante una manta calefactora. El tolueno debe llegar a su punto de ebullición, y los vapores generados ascenderán por la columna conectada al matraz de tres bocas. Estos vapores ascienden por el sistema de refrigeración, condensando y cayendo sobre la columna de gel de sílice, lo que provocará la desorción de los compuestos aromáticos, que se recogen en el matraz de tres bocas. Se dará por concluída la desorción cuando hayan transcurrido dos horas de evaporación de tolueno, y se haya dejado drenar todo el líquido que eluye de la columna. A lo obtenido en el matraz de tres bocas debe añadirse lo obtenido anteriormente del drenado y lavado de



las columnas de separación, y todo ello constituirá la fracción de compuestos aromáticos.

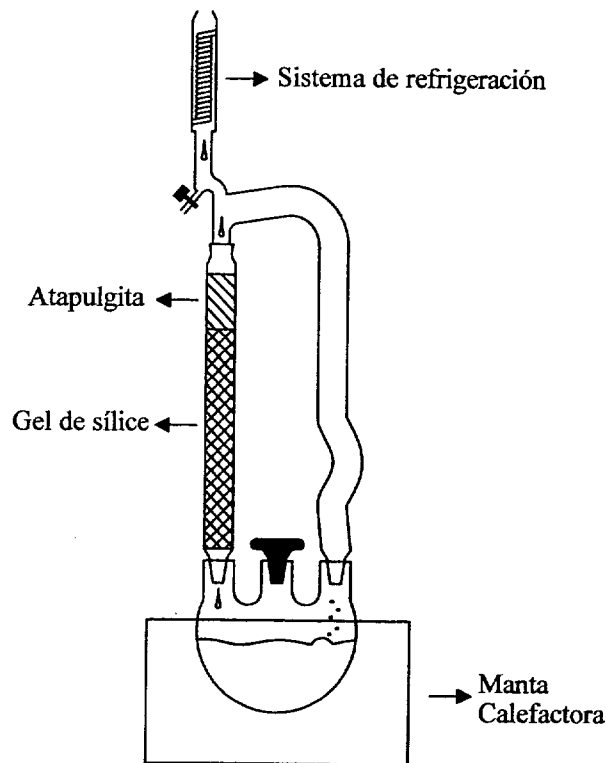


Figura 4-3. Instalación de desorción de aromáticos (ASTM D2007)

Una vez obtenidas las tres fracciones (saturados, aromáticos y polares), se procede a la eliminación del disolvente de cada una de ellas. Los saturados estarán diluidos en n-pentano. Para su eliminación, se conecta el matraz al rotavapor y se selecciona una temperatura de 60-70°C. En este caso, no es necesario aplicar vacío. Los aromáticos y polares van diluidos en tolueno y una mezcla acetona/tolueno, respectivamente. La eliminación de la acetona es similar a la del n-pentano, pero para eliminar el tolueno hay que aplicar una temperatura mayor (80-90°C) y vacío. Las últimas trazas de disolvente se eliminan transfiriendo cada fracción a un vaso de precipitados y calentando mediante una placa. Se hace pasar, además, una corriente de nitrógeno para evitar pérdidas. Se podrá afirmar que no queda disolvente en la fracción cuando 3 pesadas consecutivas separadas cada una 5min aproximadamente, no difieran su valor entre ellas.

El aspecto de cada fracción, una vez eliminados los disolventes, es diferente: los saturados son transparentes y viscosos. Los aromáticos son de apariencia similar pero de color amarillo. Y los compuestos polares son sólidos a temperatura ambiente y de color marrón muy oscuro.

4.3.2. Medida de la viscosidad. ASTM D445

Se han utilizado dos viscosímetros normalizados diferentes, específicamente diseñados para la determinación de la viscosidad de los productos del petróleo. Concretamente fueron de tipo Cannon-Fenske para líquidos transparentes. El rango de viscosidades cinemáticas entre las que puede medir es de 0.5 a 20000 mm²/s. Para poder medir a la temperatura deseada se utilizó un baño de silicona con control de temperatura.

Como puede observarse en la figura 4-4, los viscosímetros consisten en un tubo de vidrio con varios ensanchamientos, y en cuyo interior se encuentra un capilar. Existen dos marcas dibujadas encima y debajo de uno de los ensanchamientos, entre las cuales debe medirse el tiempo que tarda la muestra en pasar. Para ello, se carga la muestra en el viscosímetro por succión mediante una pera de goma, y se introduce en el baño una vez esté a la temperatura deseada. Se esperan unos minutos para que el líquido a medir tome esta temperatura. Transcurrido este tiempo, se quita la pera de la parte superior del tubo, y el líquido empezará a fluir. Para la medida de la viscosidad se debe cronometrar el tiempo que tarda el fluido en pasar entre las dos marcas del viscosímetro.

La viscosidad cinemática se calcula multiplicando el tiempo medido por una constante que depende del viscosímetro y de la temperatura. Estas constantes vienen suministradas con los viscosímetros y tienen unidades de (mm²/s)/s. Por tanto, la viscosidad quedará en unidades de centistokes (mm²/s) al multiplicar la constante por el tiempo en segundos.



Fig. 4-4. Viscosímetro de Cannon-Fenske

4.3.3. Medida del índice de refracción. ASTM D1747

Para medir el índice de refracción se ha utilizado un refractómetro modelo ATAGO 3T. El refractómetro se compone de un prisma de vidrio sobre el cual se aplica la sustancia de la que se desea medir el índice de refracción, de una lámpara de sodio para obtener una luz monocromática, y de un sistema de recirculación de agua de calefacción para poder medir a la temperatura deseada. Para el calentamiento del agua de calefacción se utiliza un baño con resistencia controlada, y para la medida de la temperatura de este agua en el prisma, se utiliza un termómetro digital.

Para comenzar, se conecta el baño a la temperatura que se deba tomar la medida (en el presente proyecto 70°C) y se espera a que el prisma llegue a ella. Esta temperatura deberá ser constante, pues el índice de refracción varía en gran medida con la temperatura. Una vez se ha conseguido, se procede a cargar la muestra sobre el prisma con ayuda de una pipeta, procurando mojarlo completamente.

Una vez cargada la muestra correctamente se conecta la lámpara para que puedan atravesar el prisma los rayos de luz. Entonces, mirando a través del ocular, se debe encontrar la interfase o la división de campo, que puede ser distinguida por dos porciones muy diferenciadas: una clara y otra oscura, separadas por una banda difusa. Esta imagen podrá comprenderse si se observa la figura 4-5. La división de campo se corresponde con el rayo de luz que penetra en el prisma más tangencial a la superficie.

Este rayo de luz se denomina rayo límite. La zona iluminada se debe a que el resto de rayos de luz que atraviesan el prisma se refractan a la derecha de la división de campo, iluminando la zona. El dato que proporciona el refractómetro se basa en la medida del ángulo α de la figura.

Los pasos para la medida podrán comprenderse mejor visualizando la figura 4-6. La línea de división de campo debe ser enfocada moviendo el prisma con los reguladores del refractómetro, para que la interfase quede perfectamente nítida. Entonces, deberemos mover esta línea hasta que pase por la intersección de las dos líneas cruzadas que se observan por el ocular. Después, accionando el interruptor de escala obtendremos directamente el valor del índice de refracción.

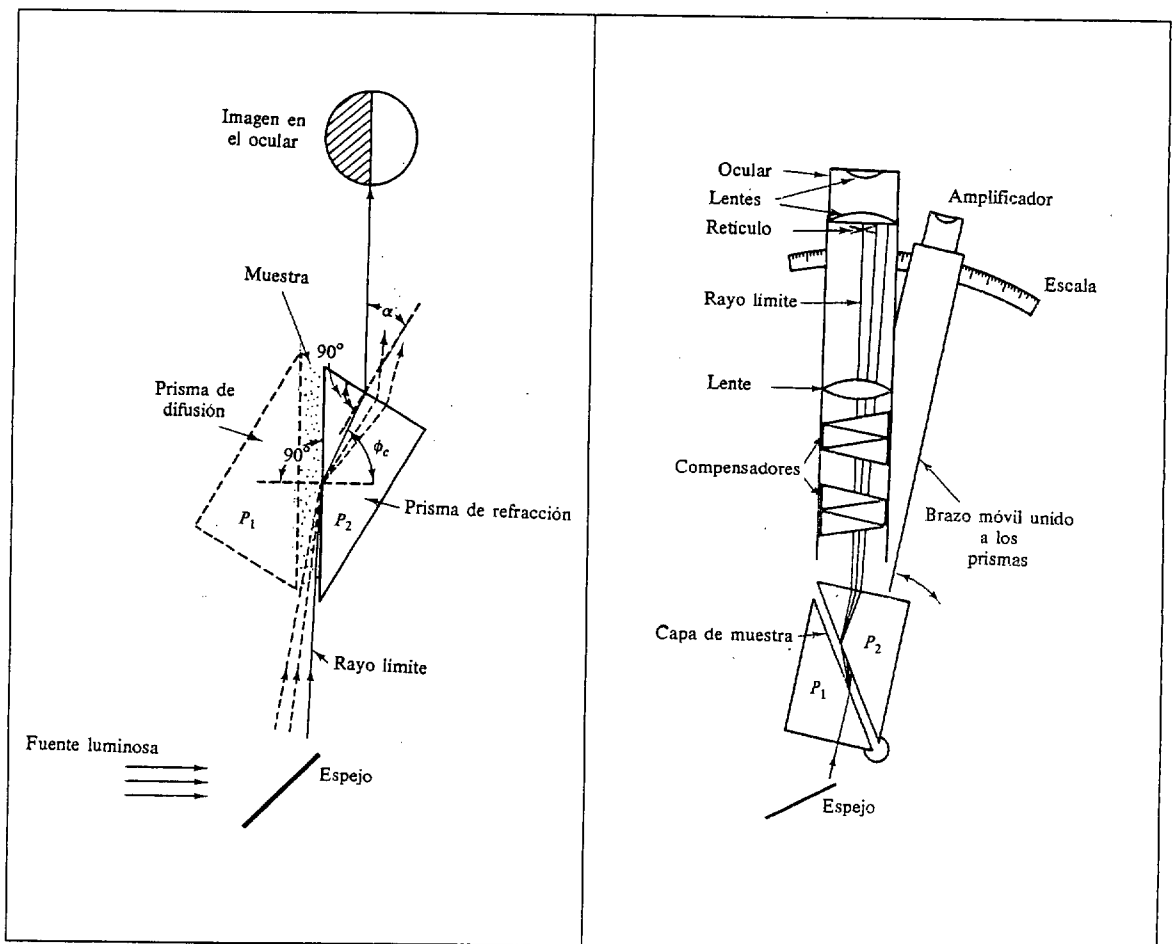


Fig. 4-5. Rayo límite en el refractómetro

Fig. 4-6. Funcionamiento del refractómetro

Los valores experimentales fueron dados por correctos después de realizar varias medidas de las mismas muestras, y comprobar que la diferencia entre ellas no excedía

las 0.0006 unidades que establece la norma ASTM-D1747 para la medida del índice de refracción..

4.3.4. Determinación de las curvas de destilación. ASTM D2887

La destilación es una importante herramienta para la caracterización de los productos petrolíferos y sus fracciones, ya que sirve para obtener información sobre diferentes cortes de esos productos. Existen diferentes métodos de caracterización para fracciones petrolíferas. Un ejemplo es el ensayo TBP, el cual es el método más riguroso. Sin embargo, la destilación simulada es la técnica más simple y barata para describir el intervalo de temperaturas de ebullición de una fracción petrolífera.

El método se basa en la elución ordenada de una mezcla de hidrocarburos a través de una columna cromatográfica según sus tiempos de retención, los cuales están relacionados con las temperaturas de ebullición. Este método es aplicable a muestras que presenten temperaturas de ebullición entre 55 y 538°C.

El equipo utilizado para el presente trabajo ha sido un cromatógrafo de gases VARIAN CP-3800, equipado con detector de ionización de llama y una columna capilar de CHROMPACK denominada WCOT ULTIMETAL de 10 metros de longitud, un diámetro interno de 0.53 mm y 0.17 μm de espesor de fase estacionaria. El equipo dispone de un software específico para Destilación Simulada denominado STARSTM también de la firma VARIAN.

Para la determinación de las temperaturas de ebullición a partir de los tiempos de retención, se realiza una calibración utilizando una muestra de composición conocida. Al cargar esta muestra en el cromatógrafo se obtiene la gráfica de la figura 4-7. En ella se presenta el cromatograma obtenido para la muestra, y la curva que correlaciona tiempos de retención con puntos de ebullición.

La preparación de las muestras para cargar en el cromatógrafo se realiza diluyendo 0.04g, aproximadamente, de muestra en disulfuro de carbono hasta llenar un vial de 2 ml de capacidad.. A parte de la carga de estas muestras, es necesario cargar un blanco al cromatógrafo con disulfuro de carbono para conseguir eliminar la señal del disolvente.

Las muestras contenidas en los viales, son evaporadas y transportadas a la columna capilar. Los tiempos de retención obtenidos se transforman a temperaturas de ebullición por calibración. La información que nos proporciona el cromatógrafo se da como una tabla de valores con el tanto por ciento en volumen destilado, y la temperatura de ebullición de cada uno de esos porcentajes de destilado.

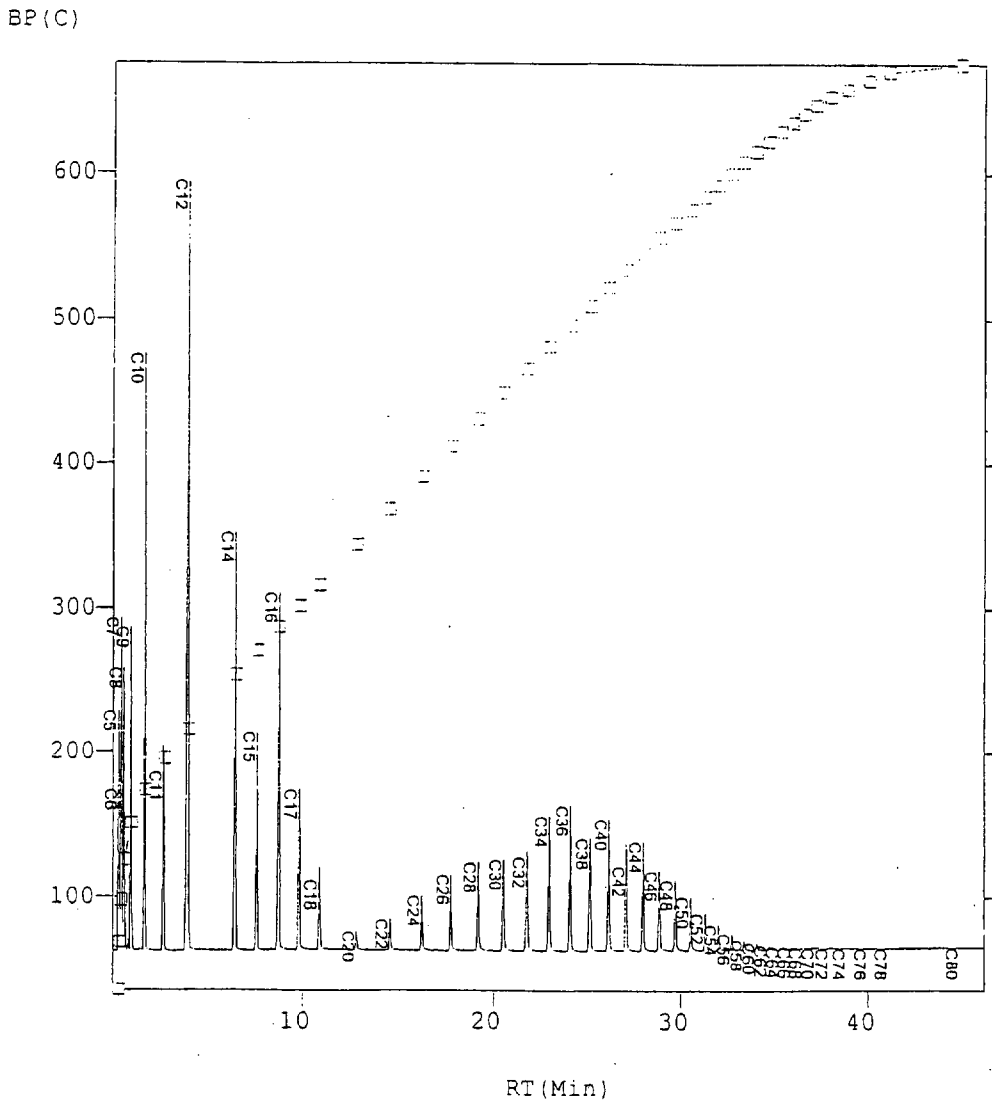


Figura 4-7. Gráfica de calibración para la destilación simulada

5. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS



En este apartado se presentan, en primer lugar, los resultados obtenidos en los experimentos de extracción realizados, y en la caracterización de cada muestra obtenida, y en segundo lugar, se presentan los resultados obtenidos para el desarrollo del modelo de simulación.

5.1. RESULTADOS DE LOS EXPERIMENTOS

5.1.1. Experimentos de extracción

Como se comentó en el apartado 4 de esta memoria, se realizaron cuatro experimentos de extracción de la base lubricante SPD con furfural como disolvente, a diferentes temperaturas y a diferentes relaciones furfural/carga (F/C). Para cada experimento, las cantidades en peso (m) utilizadas de furfural y de carga, así como las cantidades de refinado y de extracto obtenidas (después de eliminar el furfural) se muestran en la tabla 5-1. También se presentan en esta tabla los rendimientos (η) en extracto y refinado para cada experimento, los cuales se obtienen a partir de las masas de la carga, del extracto y del refinado:

$$\eta_{\text{REF}} = \frac{m_{\text{REF}} \cdot 100}{m_{\text{CARGA}}};$$

$$\eta_{\text{EXT}} = \frac{m_{\text{EXT}} \cdot 100}{m_{\text{CARGA}}};$$

Tabla 5-1. Cantidades y rendimientos en cada experimento

EXPTO.	T /°C	F/C	m _{CARGA} /g	m _{FUR} /g	m _{REF} /g	m _{EXT} /g	η _{REF} /%peso	η _{EXT} /%peso
1	50	9	51,94	467,46	25,53	26,41	49,15	50,85
2	50	1	262,95	262,95	212,87	50,08	80,95	19,05
3	90	1	257,15	257,15	188,39	68,76	73,26	26,74
4	90	9	49,59	446,31	15,64	33,95	34,54	65,46

Se puede observar que a mayor cantidad de furfural utilizada e igual temperatura, mayor es el rendimiento en extracto, lo que indica una mayor disolución de compuestos en el furfural, y por tanto, una mayor eficacia en el proceso de extracción. En cuanto a la temperatura, se observa que a 90°C el rendimiento en extracto es mayor que a 50°C, comparando experimentos a igual relación F/C. Sin embargo, esta diferencia no es tan grande como la observada para diferentes relaciones F/C e igual temperatura. Estas observaciones son confirmadas en el siguiente apartado (5.1.2.1.), donde se presenta la composición en saturados, aromáticos y polares para cada una de las muestras separadas mediante la extracción.

5.1.2. Caracterización

Como se comentó en el apartado 4 (medidas experimentales), para la caracterización de cada refinado y extracto se ha procedido a la determinación de la composición, viscosidad, índice de refracción y curvas de destilación. A continuación se muestran los resultados obtenidos.

5.1.2.1 Composición

De la aplicación del ensayo normalizado ASTM D2007 para cada refinado y extracto y para la carga, se determinaron por pesada las cantidades de compuestos (saturados, polares y aromáticos) presentes en la muestra analizada. A partir de los pesos de las tres fracciones y de la muestra, se calculan los porcentajes en peso de cada una de las fracciones, mediante expresiones similares a las presentadas para el cálculo de los rendimientos en extracto y refinado. Estos porcentajes se presentan en la tabla 5-2.



Tabla 5-2. Composiciones para cada muestra

MUESTRA		X_{SAT}	X_{POL}	X_{ARO}
CARGA		52,6	1,2	46,2
R-1	F/C=9	83,02	0,53	16,45
E-1	T=50°C	23,83	2,7	73,47
R-2	F/C=1	63,73	0,63	35,64
E-2	T=50°C	11,78	3,99	84,23
R-3	F/C=1	62,26	0,64	37,1
E-3	T=90°C	28,04	3,6	68,36
R-4	F/C=9	85,32	0,11	14,57
E-4	T=90°C	34,73	1,7	63,57

En esta tabla se presentan los refinados y los extractos representados como R-n y E-n, respectivamente, siendo n el número del experimento al que pertenecen. Los compuestos tipo son saturados, aromáticos y polares, y las variables X_{SAT} , X_{POL} y X_{ARO} representan sus porcentajes en peso.

Observando la tabla 5-2 puede observarse la gran diferencia que existe entre refinados y extractos, y entre estos, a su vez, con la carga. En la carga, el porcentaje de saturados y aromáticos es muy similar entre sí, lo que no ocurre en extractos y refinados. En los refinados, los compuestos mayoritarios son los saturados en porcentajes aproximados de un 60 a un 80%, y en los extractos los compuestos mayoritarios son los aromáticos, en porcentajes similares (60 – 80%). Con estas observaciones se puede comprobar la función de la extracción: el furfural disuelve los compuestos aromáticos, quedando en el refinado una mayoría de compuestos saturados. Por otro lado, puede observarse que la mayor parte de los compuestos polares presentes en la carga son separados con el extracto, lo cual también es beneficioso puesto que los compuestos polares no son deseables en los aceites lubricantes debido a que son sólidos a temperatura ambiente.

En la tabla 5-2 pueden observarse también diferencias entre experimentos según las condiciones de cada uno de ellos. En cuanto a la relación F/C, se corrobora lo comentado en el apartado anterior (5.1.1.), ya que se observa que en los experimentos 2 y 3 (relación F/C 1) el porcentaje de aromáticos en los refinados es bastante más alto que en los experimentos 1 y 4 (relación F/C 9). Es decir, a mayor relación F/C, el

furfural es capaz de disolver una mayor cantidad de compuestos aromáticos, obteniendo unos refinados con mejores características en cuanto a relación viscosidad-temperatura.

Con respecto a la temperatura, no se encuentran grandes diferencias en cuanto al contenido en compuestos aromáticos. Para los experimentos con relación F/C 9, la cantidad de compuestos aromáticos en el refinado es bastante parecida: 16.45% a 50°C y 14.57% a 90°C. Si se observan los experimentos a relación F/C 1, la diferencia tampoco es grande: 35.64% a 50°C y 37.1% a 90°C. En lo que sí se observan mayores diferencias es en el contenido en saturados de los extractos, lo cual está relacionado con la selectividad del disolvente. Se observa en la tabla 5-2 que para los experimentos con igual relación F/C, la cantidad de saturados en los extractos es mayor en el caso de los experimentos a 90°C. Por tanto, se comprueba que al aumentar la temperatura, la selectividad del furfural en compuestos aromáticos disminuye puesto que empieza a aumentar la solubilidad del resto de los compuestos.

Una prueba de la calidad de los datos experimentales, se realizó mediante un balance de materia para cada grupo de compuestos en todos los experimentos. Los resultados deberán coincidir o ser muy aproximados al contenido en cada grupo de compuestos de la carga. Las expresiones utilizadas para el cálculo fueron las siguientes:

$$\begin{aligned}\sum SAT &= X_{SAT, CARGA} = X_{SAT, EXT} \frac{\eta_{EXT}}{100} + X_{SAT, REF} \frac{\eta_{REF}}{100}; \\ \sum ARO &= X_{ARO, CARGA} = X_{ARO, EXT} \frac{\eta_{EXT}}{100} + X_{ARO, REF} \frac{\eta_{REF}}{100}; \\ \sum POL &= X_{POL, CARGA} = X_{POL, EXT} \frac{\eta_{EXT}}{100} + X_{POL, REF} \frac{\eta_{REF}}{100};\end{aligned}$$

Realizando estos cálculos, se obtuvieron los resultados presentados en la tabla 5-3.

Tabla 5-3. Resultados de los balances de materia en compuestos tipo para cada experimento

EXPTO.	ΣSATURADOS /%	ΣPOLARES /%	ΣAROMÁTICOS /%
CARGA	52,6	1,2	46,2
1	52,9	1,6	45,4
2	53,8	1,3	44,9
3	53,1	1,4	45,5
4	50,7	1,2	48,1

Puede comprobarse en esta tabla, que los balances de materia para cada grupo de compuestos en los diferentes experimentos, se aproximan a los porcentajes de la carga. Por tanto, se puede afirmar que no ha habido pérdidas considerables al realizar los ensayos y por consiguiente, los resultados son válidos.

5.1.2.2. Viscosidad e índice de refracción

La viscosidad cinemática fue medida mediante el método descrito en el apartado 4 de esta memoria a 70°C, y mediante los resultados obtenidos se obtuvo también el llamado *viscosity blending* (VBN), que es una magnitud muy empleada en la industria del petróleo, entre otras razones, porque es una propiedad aditiva en masa como se verá más adelante. Para la obtención del VBN experimental se utiliza la siguiente ecuación empírica:

$$\text{VBN} = 23.1 + 33.47 \cdot \text{LOG}[\text{LOG}(v + 0.8)]$$

Donde v representa la viscosidad cinemática de la muestra.

De la misma manera, el índice de refracción fue medido según lo descrito en el apartado 4 de esta memoria, a una temperatura de 70°C. Los valores medidos tanto para viscosidad, como para índice de refracción son presentados en la tabla 5-4.

Tabla 5-4. Resultados obtenidos experimentalmente de la medida de la viscosidad y del índice de refracción

MUESTRA		VISCOSIDAD (70°C) /cSt	VBN Exp.	IR Exp.
CARGA		4,59	18,6	1,4824
R-1	F/C=9	4,08	17,7	1,4471
E-1	T=50°C	5,02	19,2	1,5239
R-2	F/C=1	3,56	16,6	1,4673
E-2	T=50°C	4,77	18,8	1,5563
R-3	F/C=1	4,5	18,4	1,4704
E-3	T=90°C	4,6	18,6	1,5237
R-4	F/C=9	4,35	18,2	1,4456
E-4	T=90°C	4,82	18,9	1,5016

En cuanto a la viscosidad, se puede observar en la tabla 5-4, que los extractos presentan una mayor viscosidad que los refinados, aunque no mucho mayor. Por tanto, los grupos de compuestos que presentan una mayor viscosidad son los aromáticos y los polares, puesto que estos se encuentran en una proporción mayor en el extracto.

En cuanto al índice de refracción, se observa en la tabla 5-4, que los refinados presentan menor índice de refracción que los extractos, y que el alimento tiene un valor intermedio entre refinados y extractos. Estos resultados son coherentes puesto que existe una relación lineal entre la densidad y el índice de refracción, como se verá más adelante, y se sabe que los extractos son más densos que los refinados. Por otro lado, se observa que los refinados 1 y 4 (F/C=9) presentan unos índices de refracción inferiores a los de los refinados 2 y 3 (F/C=1). La diferencia en relación a la composición se encuentra en el contenido de aromáticos: en el caso de los refinados 1 y 4 esta cantidad es menor que para los refinados 2 y 3, por lo que los compuestos aromáticos provocan un mayor índice de refracción, y por la misma razón, los extractos presentan índices de refracción mayores que los refinados.

5.1.2.3. Curvas de destilación mediante destilación simulada.

Las curvas de destilación se obtuvieron de la realización del ensayo normalizado ASTM D2887, explicado en el apartado 4, para refinados, extractos y carga, y para cada una de las tres fracciones contenidas en ellos y separadas mediante la realización del ensayo ASTM D2007. Los resultados se obtienen directamente del cromatógrafo en forma de tablas con los datos de porcentaje en volumen destilado, y temperatura de ebullición, como ya se comentó. A continuación se muestran estos datos en forma de gráficas que representan la temperatura de ebullición frente al porcentaje en volumen destilado, y donde se comparan las diferentes curvas obtenidas. Para los diferentes experimentos no se encontraron diferencias relevantes entre ellos, por lo que los resultados son sólo comentados para el caso de los experimentos 1 y 2, que son los que presentan mayor claridad en las representaciones gráficas:

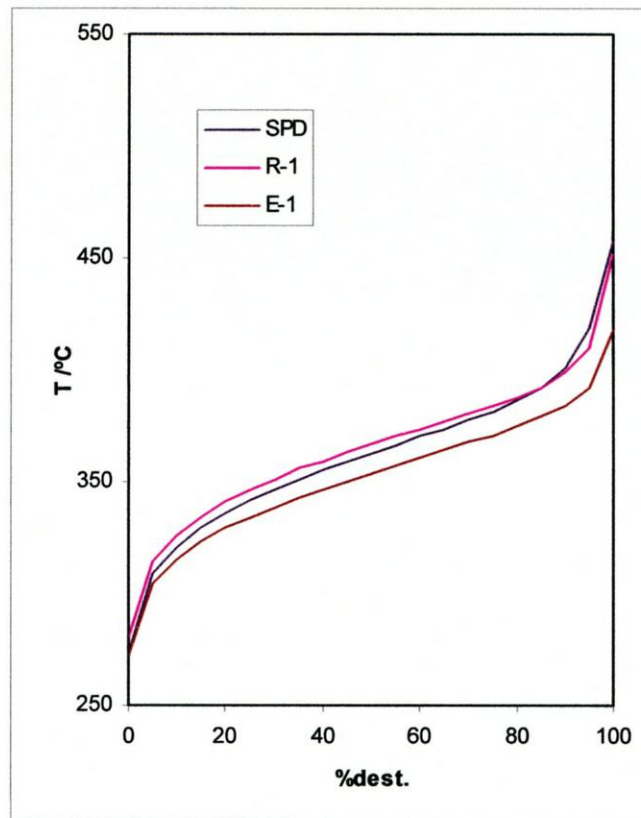


Figura 5-1. Curva de destilación para carga, refinado y extracto en el experimento 1

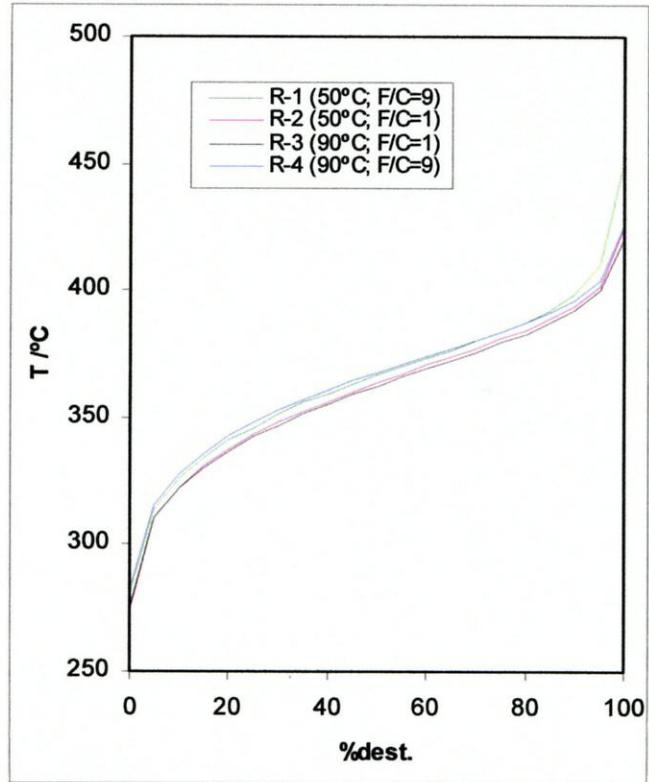


Figura 5-2. Curva de destilación de todos los refinados

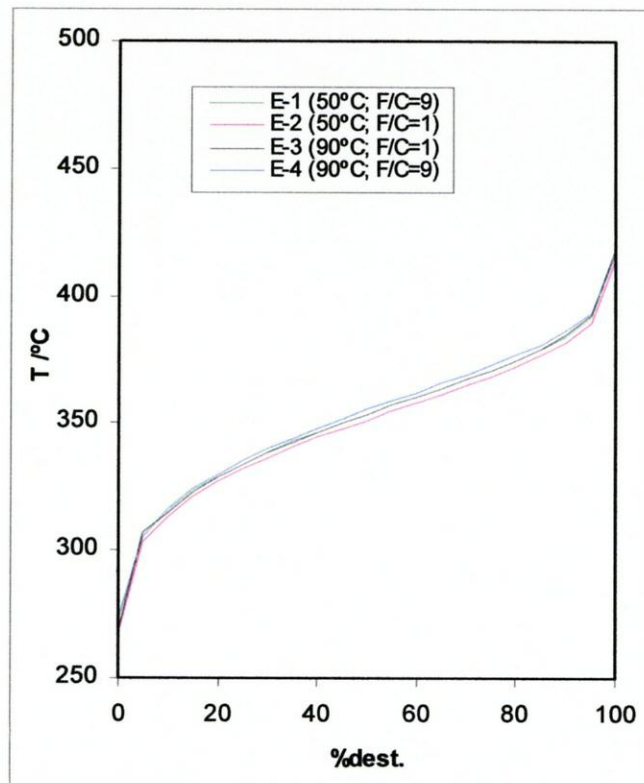


Figura 5-3. Curva de destilación de todos los extractos

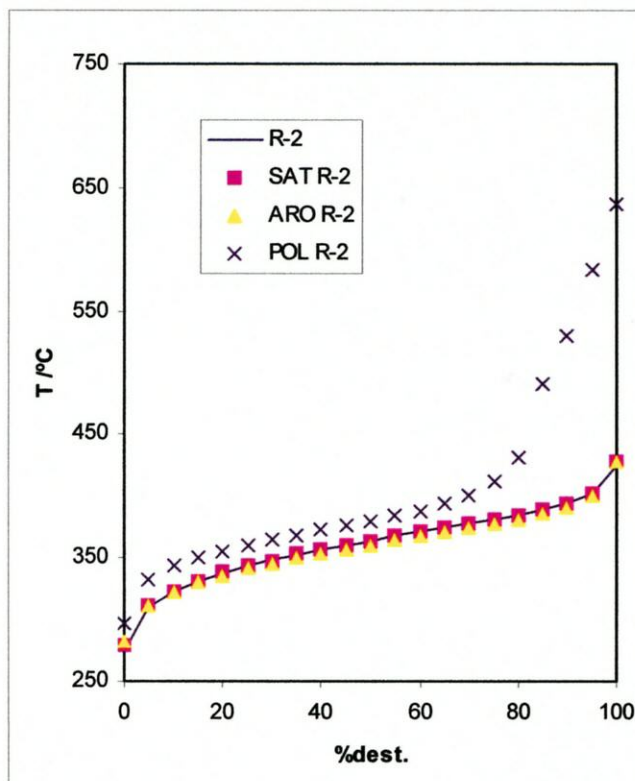


Figura 5-4. Curva de destilación para el R-2 y cada uno de los compuestos que lo componen

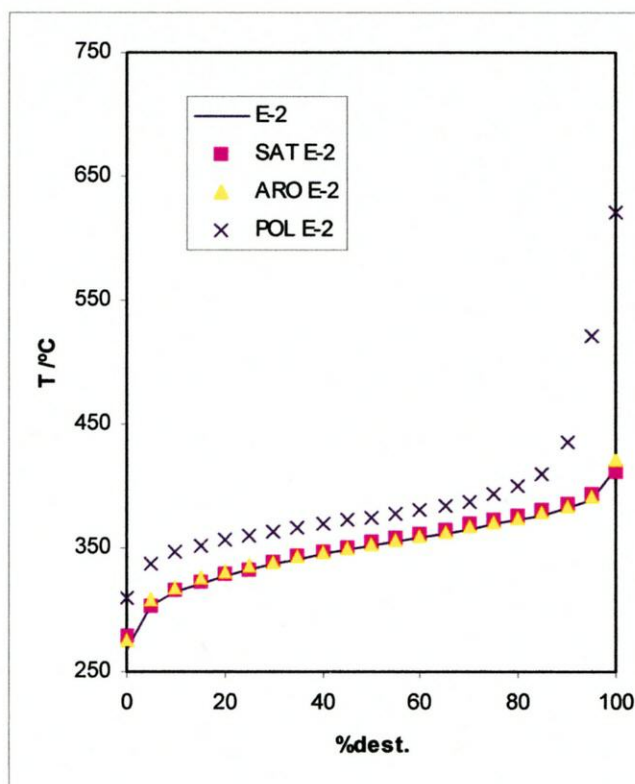


Figura 5-5. Curva de destilación para el E-2 y cada uno de los compuestos que lo componen



Como se puede observar en la gráfica 5-1, la curva de destilación del refinado aparece por encima de la curva del extracto. Esto ocurre porque este último presenta un menor contenido de hidrocarburos lineales (los compuestos saturados) que son los que presentan una mayor temperatura de ebullición puesto que son hidrocarburos de cadena larga. Por la misma razón, es lógico que la curva para la carga presente temperaturas de ebullición intermedias entre el refinado y el extracto, puesto que la carga presenta menor porcentaje de saturados que el refinado, pero mayor que el extracto. La diferencia de temperaturas de ebullición entre los grupos de compuestos, puede comprobarse observando las figuras 5-4 y 5-5. En ellas la curva para los compuestos aromáticos se presenta minimamente por debajo de la curva para compuestos saturados.

Para encontrar posibles diferencias entre refinados y extractos de diferentes experimentos, se dibujaron las gráficas 5-2 y 5-3, en las que se representan los cuatro refinados en una, y los cuatro extractos en otra. Observando estas gráficas, se puede apreciar que no existen grandes diferencias entre los refinados, y lo mismo ocurre para los extractos. Esto ocurre porque las diferencias de composición no son muy grandes entre unos y otros. Sin embargo, en el caso de los refinados, se aprecia que las curvas que están por encima del resto corresponden con las curvas para los experimentos 1 y 4, que son los que se han realizado a mayor relación F/C, y los que presentan mayor proporción en compuestos saturados, lo cual es coherente según lo comentado en el caso de la figura 5-1.

Para las gráficas 5-4 y 5-5 se observa que la fracción de compuestos polares es la que mayores temperaturas de ebullición presenta. También se puede ver como las temperaturas de ebullición de aromáticos, saturados y refinado o extracto son prácticamente las mismas. Esto último tiene su fundamento en las proporciones mayoritarias de aromáticos y saturados en las diferentes muestras. Por la misma razón, el punto de ebullición más alto de los compuestos polares no se manifiesta en las curvas de destilación de las muestras (refinados y extractos) debido a su bajo contenido en ellas.

5.2. MODELO DE SIMULACIÓN

La simulación llevada a cabo en este trabajo consta de dos partes diferenciadas: en una primera parte se trata de obtener los parámetros de interacción binaria entre los compuestos tipo que requiere el modelo termodinámico NRTL, y en una segunda parte, se comprueba si el modelo con los parámetros obtenidos, predice correctamente los resultados experimentales. Para ambas partes se utilizó el software de simulación de procesos químicos ASPEN.

5.2.1. Compuestos tipo: propiedades

El ensayo experimental ASTM D2007, proporciona valores de composición en tres grupos de compuestos, que engloban a todos los presentes en las bases lubricantes. Es decir, cuando se habla de aromáticos, esta designación es referida a un grupo de compuestos, y lo mismo puede decirse para los compuestos polares y saturados. Sin embargo, para el desarrollo del modelo de simulación, cada grupo de compuestos se considera como un solo componente (compuesto tipo), y es necesaria la caracterización de cada uno de ellos. Esta caracterización consiste en el cálculo de unas propiedades medias para cada uno de los grupos de compuestos separados mediante la norma ASTM D2007. Las propiedades medias determinadas en este trabajo han sido el índice de refracción, la densidad a 70°C (D70) y el viscosity blending (VBN). Para la obtención de estas se han utilizado las siguientes expresiones:

$$VBN_{CALCULADO} = \overline{VBN}_{SAT} \cdot \frac{X_{SAT}}{100} + \overline{VBN}_{ARO} \cdot \frac{X_{ARO}}{100} + \overline{VBN}_{POL} \cdot \frac{X_{POL}}{100};$$

$$\left(\frac{\overline{IR}}{\overline{D70}} \right)_{CALCULADO} = \left(\frac{\overline{IR}}{\overline{D70}} \right)_{SAT} \cdot \frac{X_{SAT}}{100} + \left(\frac{\overline{IR}}{\overline{D70}} \right)_{ARO} \cdot \frac{X_{ARO}}{100} + \left(\frac{\overline{IR}}{\overline{D70}} \right)_{POL} \cdot \frac{X_{POL}}{100};$$

En estas expresiones, el primer término (propiedad calculada) hace referencia a la propiedad de la muestra, ya sean refinados, extractos o la carga. Como puede observarse, estas propiedades se calculan mediante un balance de materia, teniendo en cuenta las propiedades medias (\overline{VBN} , \overline{IR} , $\overline{D70}$) para cada uno de los compuestos tipo. Por tanto, es necesario que la propiedad presente la característica de ser aditiva en masa. Como se comentó anteriormente, el VBN lo es, pero el índice de refracción no. La que sí constituye una propiedad aditiva en masa, en relación al IR, es la fracción IR/D70; es

decir, el índice de refracción dividido por la densidad a la misma temperatura a la que se realizó la medida del primero. Para el cálculo de la densidad, se utiliza una correlación que ha sido obtenida para las muestras de este tipo de experimentos, que relaciona linealmente índice de refracción y densidad.

El cálculo de las propiedades medias para cada compuesto se realiza mediante un método iterativo basado en la minimización del error entre las propiedades calculadas y las experimentales (presentadas en tabla 5-4). Las propiedades medias obtenidas de esta manera, se utilizan para compararlas con otras obtenidas mediante unas correlaciones propuestas por Repsol-YPF, las cuales han sido desarrolladas para el cálculo de las composiciones en el equilibrio en saturados, aromáticos y polares, a partir de propiedades físicas medidas de refinados y extractos obtenidos en experimentos de extracción con furfural. De esta manera, se podrá comprobar la bondad de las correlaciones.

En la tabla 5-5 se presentan las propiedades calculadas para el índice de refracción y el VBN, y en la tabla 5-6 se presentan las propiedades medias (IR, D70 y VBN) obtenidas a partir del cálculo de minimización de error (experimentales), junto a las obtenidas mediante las correlaciones (calculadas).

Tabla 5-5. Propiedades calculadas para el VBN y el IR

MUESTRA		VBN 70°C Cal.	IR 70 °C Cal.
CARGA		18,0	1,4862
R-1	F/C=9	17,9	1,4498
E-1	T=50°C	18,4	1,5266
R-2	F/C=1	17,9	1,4721
E-2	T=50°C	18,6	1,5460
R-3	F/C=1	17,9	1,4739
E-3	T=90°C	18,6	1,5213
R-4	F/C=9	17,8	1,4470
E-4	T=90°C	18,1	1,5102

Tabla 5-6. Valores para las propiedades medias VBN, IR y D70

	VBN		IR		D70	
	Cal	Exp	Cal	Exp	Cal	Exp
SAT	17,4	17,76	1,420	1,4210	0,770	0,778
ARO	19,0	17,76	1,567	1,5568	0,985	0,980
POL	82,0	39,89	1,620	1,7000	1,300	1,311

Comparando los valores de las tablas 5-4 y 5-5, se observa que los valores calculados son similares a los experimentales. Para observar de forma gráfica las diferencias, se dibujaron las figuras 5-6 y 5-7 donde se representan los valores experimentales como la recta diagonal continua, y los valores calculados como puntos:

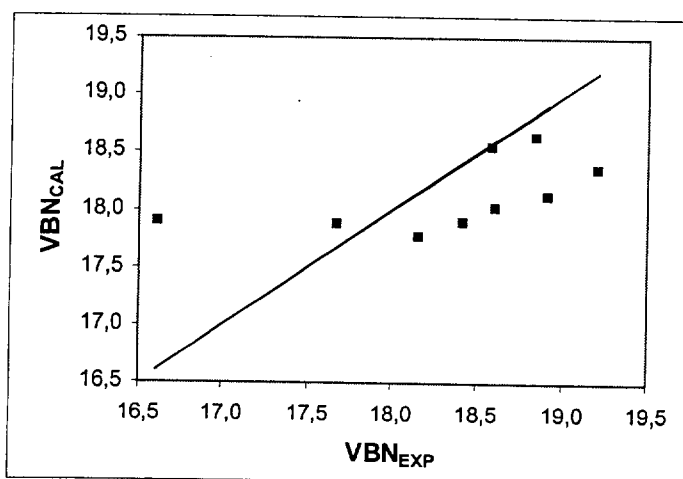


Figura 5-6. VBN. Propiedad calculada frente a experimental

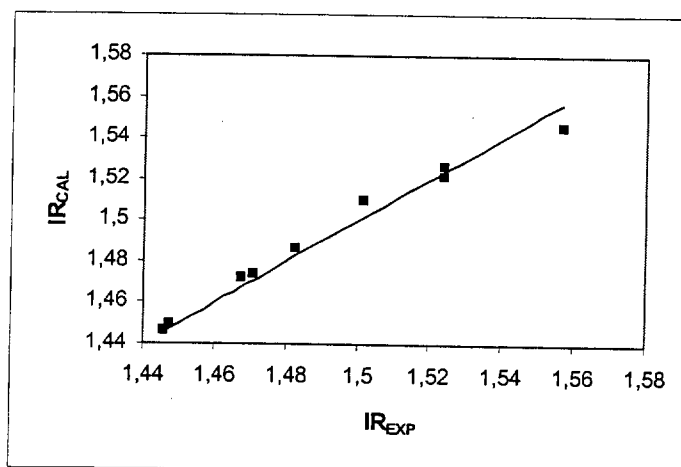


Figura 5-7. IR. Propiedad calculada frente a experimental

En estas gráficas se observa que los valores calculados, se ajustan mejor a los experimentales en el caso del índice de refracción.

Para las propiedades medias de la tabla 5-6, puede observarse una buena aproximación de las propiedades calculadas a las experimentales. Los valores que más difieren de los experimentales son los correspondientes a las propiedades medias de los compuestos polares, sobre todo en el caso del VBN. Esto es razonable, puesto que el contenido en compuestos polares de las diferentes muestras es un valor muy pequeño (0.1 – 4%), lo cual conlleva una menor influencia en el cálculo del valor de la propiedad media y esto dificulta su determinación.

Por lo anteriormente expuesto, las correlaciones empíricas propuestas por Repsol-YPF son válidas para los cálculos, puesto que aproximan en gran medida las propiedades medias a los valores experimentales. Esto podrá confirmarse en los siguientes apartados (5.2.2. y 5.2.3.), donde el desarrollo del modelo se ha realizado en base a las composiciones estimadas según estas correlaciones, y a continuación ha sido comprobado.

5.2.2. Obtención de los parámetros para el modelo NRTL

El punto de partida para la obtención de los parámetros de interacción binaria, han sido nueve experimentos de extracción de la base lubricante SPD realizados por Repsol-YPF, de los cuales se conocen las propiedades físicas (índice de refracción, viscosidad, densidad, etc) tanto de la carga como de cada extracto y refinado. A partir de estas propiedades y mediante las correlaciones comentadas en el anterior apartado, se estimaron las composiciones de cada una de las muestras en saturados, aromáticos y polares. Estas composiciones se supondrán como experimentales para este apartado.

Para encontrar los parámetros del modelo que puedan predecir las cantidades y las composiciones de cada refinado y extracto en las extracciones de SPD realizadas con furfural, deben introducirse en ASPEN los siguientes datos:

- Composición en tanto por 1 de los componentes (compuestos tipo y furfural) en cada una de las fases, para todos los experimentos. Para ello deberán declararse en el programa los tres compuestos tipo, llamados en ASPEN “pseudocomponentes”, y el disolvente furfural.
- Dos propiedades físicas (propiedades medias) de cada compuesto tipo.

Como se comentó en la introducción (apartado 2), de la forma en que está programada en ASPEN, cada interacción binaria en NRTL viene descrita por 6 parámetros, A, B, C, D, E y F, entre los que se cumplen las siguientes relaciones:

$$A_{ij} \neq A_{ji}, B_{ij} \neq B_{ji}, C_{ij} = C_{ji}, D_{ij} = D_{ji}, E_{ij} \neq E_{ji}, F_{ij} \neq F_{ji}.$$

Se observa que el número de parámetros distintos a determinar es muy elevado, por lo se han asumido ciertas simplificaciones para reducir este número. Estas simplificaciones se han hecho en base a resultados previos obtenidos en el estudio de otras bases lubricantes, y consisten en suponer que los parámetros D, E y F tienen un valor nulo.

Teniendo en cuenta las simplificaciones y los datos a introducir en ASPEN, se obtuvieron los siguientes parámetros del modelo:

Tabla 5-7. Parámetros obtenidos del modelo NRTL

PARÁMETROS	Furf-sat	Furf-arom	Furf-polar	Sat-arom	Sat-pol	Arom-pol
A_{ij}	-3,27	-6,79	-9,79	2,11	-27,00	-24,64
A_{ji}	-1,27	-22,29	4,55	-5,25	4,99	-0,85
B_{ij}	3028,77	1144,12	2537,77	-2176,41	-1968,41	485,75
B_{ji}	135,13	9222,79	-9794,99	1411,80	2890,88	5136,91
$C_{ij}=C_{ji}$	0,10	0,28	0,48	0,33	0,38	0,10

Los datos de composiciones experimentales y los calculados por ASPEN mediante el modelo obtenido, son muy similares como puede comprobarse en las siguientes tablas, donde esta vez las composiciones se expresan en tanto por 1:



Tabla 5-8. Composiciones calculadas y experimentales para los refinados de los nueve experimentos

EXPTO.	REFINADOS							
	X_{FUR}		X_{SAT}		X_{ARO}		X_{POL}	
	EXP	CAL	EXP	CAL	EXP	CAL	EXP	CAL
1	0,0792	0,0795	0,5920	0,5809	0,3219	0,3322	0,0069	0,0074
2	0,0676	0,0658	0,6954	0,6953	0,2334	0,2357	0,0036	0,0033
3	0,0592	0,0601	0,7393	0,7440	0,1992	0,1936	0,0023	0,0023
4	0,1180	0,1174	0,5668	0,5655	0,3086	0,3096	0,0066	0,0075
5	0,0847	0,0854	0,6945	0,6952	0,2177	0,2168	0,0031	0,0026
6	0,0833	0,0854	0,6958	0,6954	0,2178	0,2168	0,0031	0,0025
7	0,0782	0,0764	0,7406	0,7422	0,1795	0,1800	0,0017	0,0014
8	0,1938	0,1939	0,5132	0,5151	0,2868	0,2851	0,0062	0,0059
9	0,1165	0,1164	0,6846	0,6850	0,1963	0,1976	0,0026	0,0010

Tabla 5-9. Composiciones calculadas y experimentales para los extractos de los nueve experimentos

EXPTO.	EXTRACTOS							
	X_{FUR}		X_{SAT}		X_{ARO}		X_{POL}	
	EXP	CAL	EXP	CAL	EXP	CAL	EXP	CAL
1	0,8071	0,8112	0,0218	0,0227	0,1660	0,1611	0,0051	0,0051
2	0,9043	0,9051	0,0209	0,0195	0,0727	0,0733	0,0021	0,0021
3	0,9319	0,9308	0,0186	0,0193	0,0481	0,0485	0,0014	0,0014
4	0,7703	0,7703	0,0470	0,0470	0,1775	0,1775	0,0052	0,0052
5	0,8826	0,8826	0,0368	0,0367	0,0783	0,0784	0,0023	0,0023
6	0,8823	0,8827	0,0371	0,0367	0,0784	0,0784	0,0022	0,0022
7	0,9109	0,9104	0,0352	0,0356	0,0525	0,0526	0,0014	0,0014
8	0,6888	0,6883	0,1077	0,1076	0,1979	0,1985	0,0056	0,0056
9	0,8420	0,8421	0,0693	0,0694	0,0864	0,0862	0,0023	0,0023

A continuación se presentan unas gráficas a modo de las utilizadas en el caso del VBN y el IR, para observar la dispersión de los datos calculados frente a los experimentales:

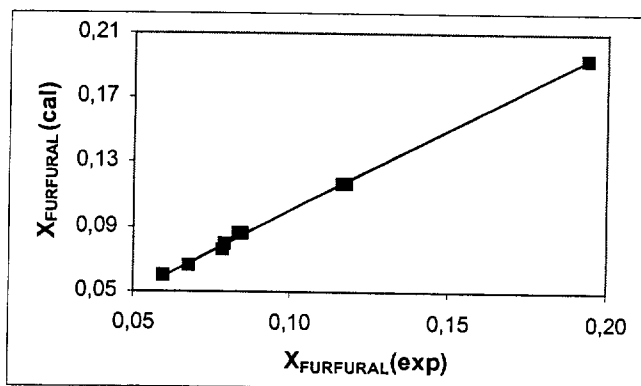


Figura 5-8. Furfural en los refinados

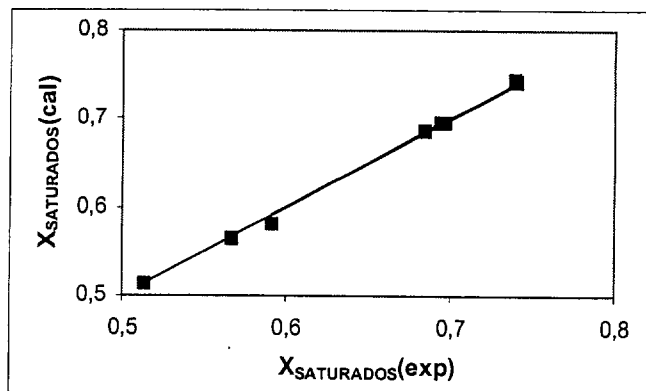


Figura 5-9. Saturados en los refinados

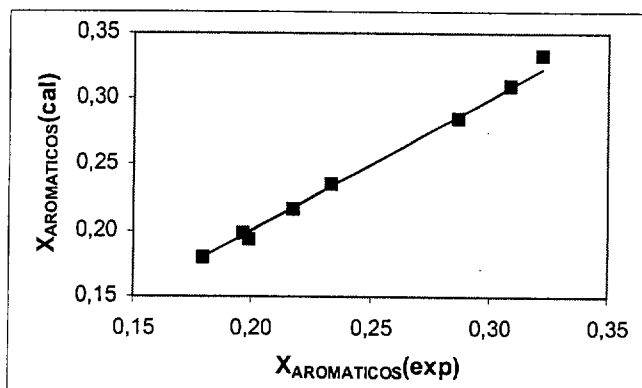


Figura 5-10. Aromáticos en los refinados

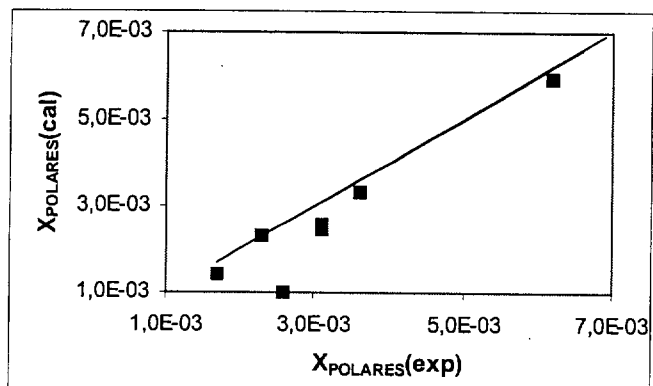


Figura 5-11. Polares en los refinados

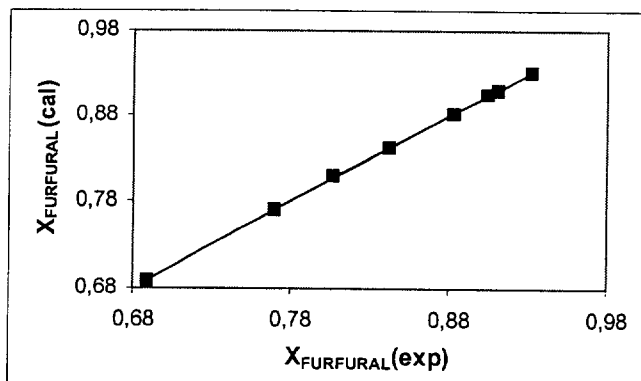


Figura 5-12. Furfural en los extractos

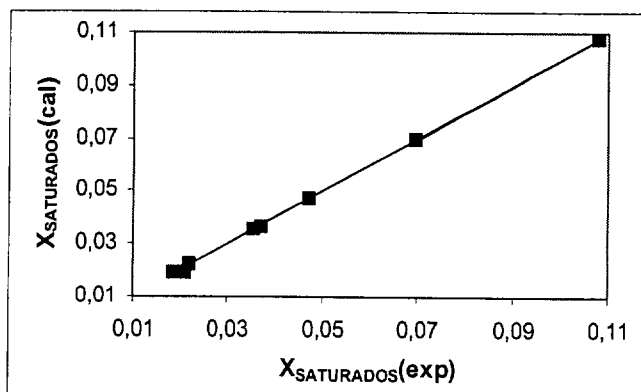


Figura 5-13. Saturados en los extractos

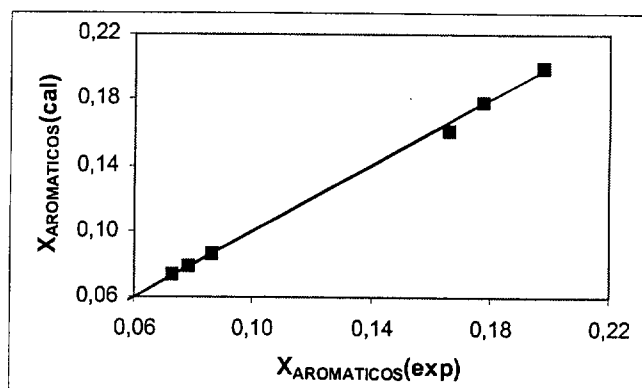


Figura 5-14. Aromáticos en los extractos

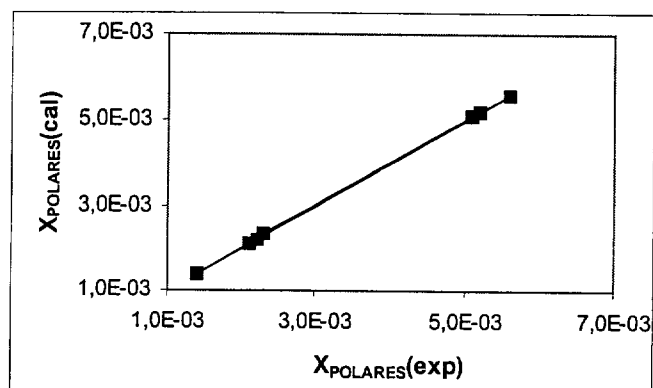
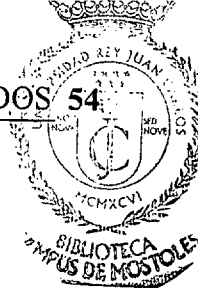


Figura 5-15. Polares en los extractos

De estas gráficas destaca la buena aproximación de los valores calculados a los experimentales, tanto para los refinados como para los extractos. Donde se observa una mayor dispersión de los datos, es en el caso de los polares en los refinados. Esto es consecuencia de las pequeñas proporciones de estos compuestos en las muestras: la estimación de un pequeño valor, tendrá la posibilidad de diferir en mayor medida, que si se estima un valor alto.



5.2.3. Comprobación del modelo obtenido

Para comprobar si el modelo obtenido predice correctamente datos experimentales, se simularon en ASPEN cuatro experimentos de extracción en una etapa con las mismas condiciones de temperatura y relación furfural/carga que las utilizadas para los experimentos realizados en este trabajo. La simulación se llevó a cabo mediante el modelo termodinámico NRTL con los parámetros de interacción binaria expuestos anteriormente. La comparación entre los datos experimentales y los que predice el modelo, permitirá comprobar la bondad de este, y por tanto, la bondad de las correlaciones propuestas por Repsol-YPF.

Las composiciones obtenidos mediante simulación comparadas con las experimentales, se presentan en las tablas 5-10 y 5-11 en tanto por 1. Los resultados se muestran en base seca, es decir, una vez eliminado el furfural:

Tabla 5-10. Resultados experimentales y calculados para los refinados después de la simulación

REFINADOS						
EXPTO.	X_{SAT}		X_{ARO}		X_{POL}	
	EXP	CAL	EXP	CAL	EXP	CAL
1	0,830	0,808	0,165	0,190	0,005	0,002
2	0,637	0,632	0,356	0,361	0,006	0,008
3	0,623	0,641	0,371	0,351	0,006	0,008

Tabla 5-11. Resultados experimentales y calculados para los extractos después de la simulación

EXTRACTOS						
EXPTO.	X_{SAT}		X_{ARO}		X_{POL}	
	EXP	CAL	EXP	CAL	EXP	CAL
1	0,238	0,290	0,735	0,690	0,027	0,020
2	0,118	0,106	0,842	0,865	0,040	0,029
3	0,280	0,303	0,684	0,677	0,036	0,020

Para observar de forma gráfica los resultados presentados en las tablas, a continuación se presentan las siguientes figuras:

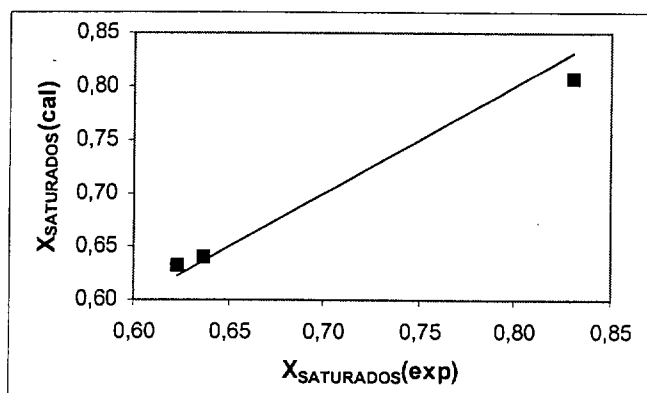


Figura 5-16. Saturados en los refinados

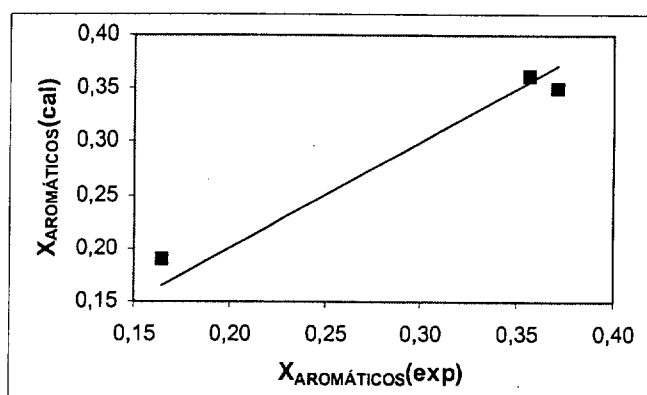


Figura 5-17. Aromáticos en los refinados

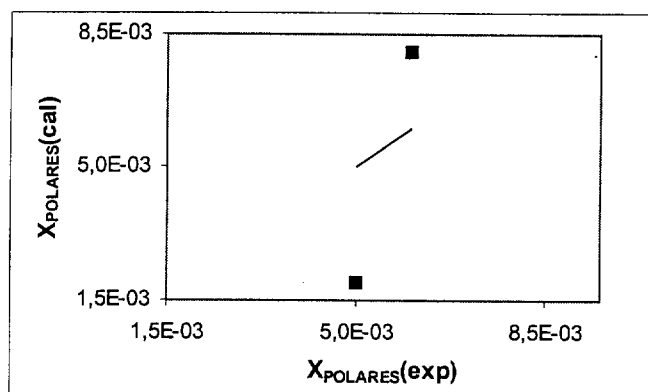


Figura 5-18. Polares en los refinados

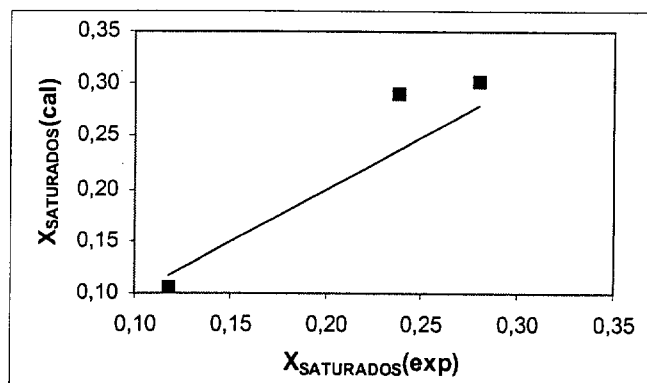


Figura 5-19. Saturados en los extractos

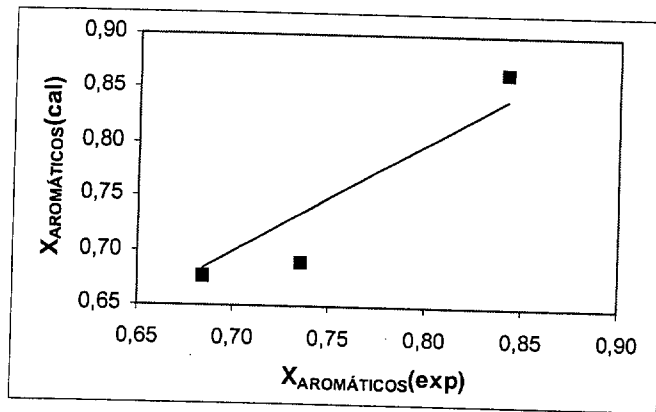


Figura 5-20. Aromáticos en los extractos

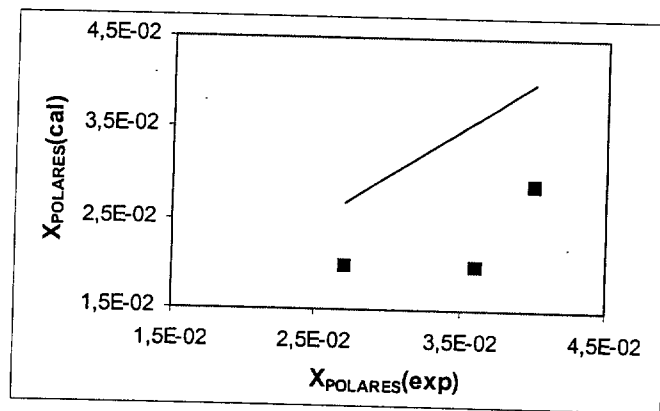


Figura 5-21. Polares en los extractos

Se puede observar según las tablas y las figuras anteriores, que para los experimentos 1, 2 y 3 se obtuvieron resultados de la simulación bastante similares a los obtenidos por experimentación. Para el cuarto experimento, a relación furfural/carga y temperatura máximas, no se llegó a la convergencia del modelo. Esto parece deberse a que el modelo NRTL con los parámetros calculados en la anterior etapa, no predicen bien los resultados en las condiciones extremas de los experimentos. Una de las razones es porque a 90°C, el sistema real se encuentra cerca de las condiciones de miscibilidad entre fases, pudiendo cometer el modelo un pequeño error en los datos de equilibrio, y encontrarse a esta temperatura en las condiciones de miscibilidad. Por tanto, el modelo no calculará composiciones para dos fases diferenciadas, lo que lleva a una no convergencia.

También puede observarse como los valores calculados para los compuestos polares, se aproximan menos a los experimentales en el caso de los refinados. Esto también se observa en el anterior apartado, donde ya se comentó la razón.

Por la buena aproximación de los datos calculados según el modelo, a los valores experimentales, se concluye que el modelo obtenido es una solución válida para la predicción de la operación de extracción de la base lubricante SPD con furfural como disolvente. Por tanto, las correlaciones propuestas por Repsol-YPF predicen correctamente valores de composición, puesto que a partir de ellas se ha obtenido un modelo válido.



6. CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos en la presente investigación se deducen las siguientes conclusiones:

- 1) La eficacia de un proceso de extracción con furfural aumenta al aumentar la relación furfural/carga, puesto que se consiguen eliminar una mayor cantidad de compuestos aromáticos de las bases lubricantes. Sin embargo, industrialmente esta relación está limitada. Por un lado, cuanto mayor es esta relación, la cantidad de refinado producida por unidad de tiempo descende. Por otro lado, el coste de la energía para recuperar el disolvente mediante destilación, es mayor.
- 2) La temperatura utilizada durante el proceso de extracción debe ser intermedia entre las que conllevan una baja solubilidad de compuestos aromáticos en el furfural, y las que provocan una disminución de la selectividad del disolvente en dichos compuestos.



- 3) Las correlaciones propuestas por Repsol-YPF son válidas para la estimación de composiciones a partir de propiedades físicas de refinados y extractos obtenidos de la carga SPD.
- 4) El modelo desarrollado es válido para la simulación de operaciones de extracción de la base lubricante SPD con furfural como disolvente, puesto que no presenta un importante error en la predicción de resultados experimentales. Este modelo de simulación constituye una herramienta de gran valor para la obtención de las condiciones óptimas del proceso.

Como trabajo futuro se propone:

- 1) Unificación de los estudios llevados a cabo con diferentes bases lubricantes, lo que conlleva los siguientes puntos:
 - Desarrollo de una serie de correlaciones aplicables a todas las bases lubricantes.
 - Desarrollo de una correlación entre los parámetros del modelo NRTL y la temperatura de ebullición media de la carga. Con ello se tendrá un modelo de simulación válido para todas las bases lubricantes.
- 2) Utilización de otros modelos termodinámicos:
 - UNIQUAC.
 - UNIFAC.

7. BIBLIOGRAFÍA



1. ASTM D445 – 97. “Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids”
2. ASTM D1747 – 99. “Standard Test Method for Refractive Index of Viscous Materials”.
3. ASTM D2007 – 98. “Standard Test Method for Characteristic Groups in Rubber Extender and processing Oils and Other Petroleum-Derived Oils by the Clay-Gel Absorption Chromatographic Method.”
4. AUSTIN, G.T., “Manual de Procesos Químicos en la Industria”, Ed. Mc Graw Hill, México (1996)
5. DE LUCAS, A.; RODRIGUEZ, L.; SÁNCHEZ, P.; CARNICER, A., “Extraction of Aromatic Compounds from Heavy Neutral Distillate Lubricating Oils by Using Furfural”, Separation Science and Technology, 28, 2465-2477 (1993).
6. D. OLSEN, E., “Métodos ópticos de análisis”, Ed. Reverté, Barcelona (1990).
7. GUPTE, P. A.; DANNER, R. P., “Prediction of liquid-liquid equilibria with UNIFAC: a critical evaluation”, Ind. Eng. Chem. Res., 26, 2036-2042 (1987).
8. MIKITENKO, P.; ASSELINEAU, L., “Solvent extraction of aromatics from middle distillates. Equilibria prediction method by group contribution”, Chemical Engineering Science, 39, 11, 1543-1558 (1984).
9. PERRY, R. H., “Manual del Ingeniero Químico. Tomo I”, Ed. Mc.Graw Hill, 3ª edición, México (1998).
10. PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; GOMES DE AZEVEDO, E., “Termodinámica Molecular de los Equilibrios de Fases”, Ed. Prentice Hall, 3ª edición, Madrid (2000).
11. RAMOS CARPIO, M.A., “Refino del petróleo, gas natural y petroquímica”, Fundación Fomento e Innovación Industrial, Madrid, (1997).

12. RIAZI, M. R., "A continuous model for C7+ fraction characterization of petroleum fluids", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 4299-4307 (1997).
13. RIAZI, M. R.; AL-SAHHAF, T.A., "Physical properties of heavy petroleum fractions and crude oils.", *Fluid Phase Equilibria*, 117, 217-224 (1996).
14. SEN, S. C.; MAITY, S.; GANGULI, K.; GOSWAMI, K.; RAY, P., "Binary liquid-liquid equilibria of aniline-paraffin and furfural-paraffin systems", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 69, 1367-1376 (1991).
15. "Ulman's encyclopedia of industrial chemistry", Ed. Advisory Board, 5ª edición, Cambridge (1990).
16. VAKILI-NEZHAAD, R.G.; MODARRESS, H.; MANSOORI G. A., "Solvent Extraction of Aromatic Components from Lube-Oil Cut by N-methylpyrrolidone (NMP)", *Chem. Eng. Technol*, 22, 847-853 (1999).
17. VIAN O., A., "Introducción a la Química Industrial", Ed. Reverté, 2ª edición, Barcelona (1998).
18. WAUQUIER, J.P., "Petroleum refining. 1 Crude oil- Petroleum products. Process Flowsheets.", Ed. TECHNIP (Institut Français du petrole publications), París (1995).
19. WAUQUIER, J.P., "Petroleum refining. 2 separation processes.", Ed. TECHNIP (Institut Français du petrole publications), París (2000).