



# OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: 2 543 338

51 Int. Cl.:

**G01N 33/28** (2006.01) **C10G 45/72** (2006.01)

(12)

# TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

**T3** 

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 14.09.2005 E 05784088 (6)
(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 22.04.2015 EP 1789785

(54) Título: Proceso para evaluar materia prima de refinería

(30) Prioridad:

15.09.2004 GB 0420561 15.12.2004 GB 0427452

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 18.08.2015

(73) Titular/es:

BP OIL INTERNATIONAL LIMITED (100.0%) CHERTSEY ROAD SUNBURY-ON-THAMES, MIDDLESEX TW16 7BP, GB

(72) Inventor/es:

BUTLER, GRAHAM; COUVES, JOHN WILLIAM; GREENOUGH, PAUL; GUDDE, NICHOLAS JOHN y HODGES, MICHAEL GRAHAM

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

## **DESCRIPCIÓN**

Proceso para evaluar materia prima de refinería

20

40

Esta descripción se refiere a procesos para la evaluación de materias primas de refinería y otros fluidos de múltiples componentes mediante la experimentación de alto rendimiento.

La química de combinación o de alto rendimiento ha revolucionado el proceso de descubrimiento de fármacos. Véase, por ejemplo, 29 Acc. Chem. Res. 1-170 (1996); 97 Chem. Rev. 349-509 (1997); S. Borman, Chem. Eng. News 43-62 (24 de febrero, 1997); A. M. Thayer, Chem. Eng. News 57-64 (12 de febrero, 1996); N. Terret, 1 Drug Discovery Today 402 (1996)). En años recientes, se han desarrollado una cantidad de técnicas de experimentación de alto rendimiento para permitir incrementos significativos en la capacidad para sintetizar y probar materiales catalíticos y de otro tipo por sus propiedades útiles. En general, tales técnicas se han centrado en el desarrollo de aparatos y metodologías, incluyendo el uso creciente de robots y ordenadores para diseñar experimentos y para automatizar la preparación y prueba de catalizadores y materiales, para permitir obtener resultados en forma rápida y reproducible sobre muestras a escala relativamente pequeña. Por ejemplo, se han hecho muchos esfuerzos para desarrollar preparaciones y aparatos de ensayo para numerosos tipos de materiales y propiedades de materiales (tal como se describe en la patente de los Estados Unidos No. 5.776.359) y para reacciones químicas de interés (tal como se describe en las patentes de los Estados Unidos Nos. 5.959.297, 6.063.633 y 6.306.658).

Además, se han aplicado técnicas de alto rendimiento a muchas técnicas analíticas diferentes, incluyendo técnicas de separación tales como cromatografía (tal como se describe en la patente de los Estados Unidos No. 6.866.786). Además, también se ha utilizado el coste de los componentes como un factor en el diseño de bibliotecas o arreglos (tal como se describe en la patente de los Estados Unidos No. 6.421.612).

Las tecnologías de alto rendimiento se han enfocado en general en el descubrimiento de nuevos catalizadores y materiales para los procesos existentes. Ahora hemos desarrollado metodologías de alto rendimiento que pueden ser aplicadas a la detección y optimización de los procesos de refinería.

Los petróleos sin purificar no mezclados contienen una variedad de impurezas hidrocarbonadas no puras, o "especies", por ejemplo, ácidos, compuestos azufrados y compuestos nitrogenados. Diferentes especies causan una gama de diferentes problemas en las refinerías. Debido a que prácticamente todas las refinerías modernas utilizan materias primas que son mezclas de diferentes crudos, en lugar de crudos puros, el efecto de las diferentes especies en el crudos puede ser difícil de predecir y manejar. Esto es porque una vez que se mezcla la materia prima, una especie en particular puede migrar a una fracción diferente (es decir, un "corte" particular de la materia prima que tiene un intervalo de punto de ebullición particular). Una comprensión de la distribución de las diversas especies proporcionaría información de funcionamiento extremadamente útil para la refinería. Dicha información (generalmente conocida como "especiación") es, sin embargo, extremadamente difícil de obtener y consume mucho tiempo por métodos tradicionales y por lo tanto, en la práctica, el análisis tiende a estar restringido al análisis de petróleos sin mezclar. A partir de estos datos, se hacen intentos para predecir el resultado de utilizar una materia prima particular. Tales predicciones, sin embargo, son necesariamente de calidad limitada.

El documento WO 01/51589 describe un método para controlar la producción de una torre de destilación alimentada por un craqueo de fluido catalítico que utiliza uno o más sensores de RMN para obtener mediciones en línea de valores de propiedades seleccionadas de la materia prima y/o de la producción de la torre de destilación. Los valores medidos se proporcionan a un controlador de múltiples variables. Con base en los valores medidos y la información de referencia suministrada por un optimizador, el controlador de múltiples variables determina los valores de las variables manipuladas para controlar el craqueo catalítico para producir productos de cualidades deseadas y maximizar la unidad de retorno económico.

Ahora se ha encontrado un método mediante el cual se puede obtener y manipular una gran cantidad de datos de especiación en un corto período de tiempo, permitiendo un mucho mejor control de las condiciones de refinería.

Tradicionalmente, el petróleo crudo ha sido fraccionado por destilación, y se analiza una especie en particular tanto en fracciones individuales como en el crudo entero. La medición resultante proporciona una estimación de la cantidad total de la especie que se está midiendo; por ejemplo, para especies ácidas, se obtendrá una medida de la acidez total. Si se desea, se pueden llevar a cabo otras mediciones en una o más subfracciones. Sin embargo, las mediciones tradicionales tardar mucho tiempo y utilizan equipos complejos. Un proceso de la presente descripción permite llevar a cabo el análisis en una multiplicidad de fracciones o subfracciones, normalmente todas las fracciones o subfracciones relevantes.

Por lo tanto, la presente descripción proporciona un proceso para la evaluación de una materia prima de refinería, tal como se define en la reivindicación 1.

Como se usa en este documento una serie significa una colección de muestras que tienen alguna relación entre sí. Por ejemplo, la relación puede ser una selección de petróleos crudos que tienen diferente contenido de azufre o diferente contenido de olefina, o puede ser una serie de fracciones obtenidas de una materia prima particular. Una serie por ejemplo puede estar presente en la forma de un sustrato que tiene un conjunto de regiones en las que pueden residir los miembros de esa serie. Un sustrato se refiere a una sustancia que tiene una superficie rígida o semirrígida: en muchos casos, al menos una superficie del sustrato será sustancialmente plana que tiene una cantidad deseada de regiones físicamente separadas para diferentes materiales. Los ejemplos de sustratos, por ejemplo, con cavidades, pozos, regiones elevadas, canales grabados, etc., incluyen placas de microtitulación o placas de microtitulación forradas con viales de vidrio. En algunos casos, el propio sustrato contiene pozos, regiones elevadas, canales grabados, etc., que forman la totalidad o parte de las regiones.

10

15

20

25

30

35

40

El proceso de la presente divulgación se lleva a cabo utilizando técnicas de experimentación de alto rendimiento. El análisis se lleva a cabo sobre una multiplicidad de fracciones o subfracciones, normalmente todas las fracciones o subfracciones relevantes. Típicamente, se proporcionan una pluralidad de pozos que contienen un gran número de muestras, por ejemplo un arreglo de 8 x 12 que contiene 96 muestras, en una placa múltiple. Cada una de estas muestras puede ser igual o diferente. Se puede llevar a cabo un fraccionamiento adicional si se desea. Se analiza luego cada fracción o subfracción, por ejemplo, para el tamaño y el tipo de molécula. Los datos se puede convertir luego en un conjunto de datos, por ejemplo, un conjunto de datos tridimensionales del tipo de molécula / tamaño molecular / abundancia, y se pueden generar mapas de datos. El uso de estos mapas permite comparar diferentes materias primas y por lo tanto optimizar las condiciones de refinería. Tal mapeo nunca antes se había llevado a cabo sobre una materia prima de refinería. En efecto, la medición rápida y precisa de datos está siendo aprovechada para proporcionar información sobre el impacto que una materia prima particular tendrá en la operación de la refinería.

La materia prima de la refinería puede ser cualquier materia prima adecuada de refinería, incluyendo un petróleo crudo, un crudo sintético, un biocomponente, una corriente intermedia, tal como un residuo, gasóleo, gasóleo de vacío, nafta o existencias craqueadas, y mezclas de uno o más de dichos componentes, tales como una mezcla de uno o más petróleos crudos o una mezcla de uno o más petróleos crudos con uno o más crudos sintéticos.

En una refinería típica, se procesan una cantidad de diferentes materias primas de refinería, tales como una cantidad de diferentes petróleos crudos. El valor de una materia prima dependerá del rendimiento, la composición y las propiedades de las fracciones del destilado que esta produce en una refinería dada para las posteriores corrientes de proceso de la refinería y componentes de la mezcla de productos. Las materias primas de refinería también son usualmente mezclas de corrientes de alimentación disponibles, y por lo tanto, es muy difícil predecir el valor de una materia prima en el proceso general de la refinería, incluyendo la calidad y rendimiento detallados del producto. Típicamente, se hacen una cantidad de suposiciones con base en la experiencia operativa previa, pero estas por lo general sólo pueden proporcionar una predicción aproximada. Sin embargo, existen efectos sinergísticos, antagónicos y/o no lineales de la mezcla de materias primas de refinería que son casi imposibles de modelar exitosamente.

La presente divulgación proporciona un proceso para la evaluación de una materia prima de refinería que permite evaluar el valor potencial de una materia prima de refinería antes a su utilización, y potencialmente incluso antes de su compra. Como parte de esta evaluación, la presente divulgación puede proporcionar un proceso para la evaluación de efectos sinergísticos, antagonistas y/o no lineales obtenidos por la mezcla de una materia prima de refinería con una o más de otras materias primas de refinería en un proceso de refinería. Ya que las materias primas de refinería son típicamente mezclas de dos o más materias primas de refinería que se encuentran disponibles para la refinería, y, como se describió anteriormente, los efectos de la mezcla son difíciles de modelar, esto permite evaluar el efecto de la mezcla en diferentes proporciones.

La presente divulgación también puede permitir la optimización del proceso general de refinería para la materia prima de refinería, incluyendo la optimización de varios parámetros del proceso, e incluso ayudar en la selección de la refinería más apropiada en la que se debe procesar una materia prima donde hay más de una opción disponible.

El proceso de la presente divulgación puede ser aplicado a cualquier de las corrientes adecuadas de proceso de refinería, tales como las descritas, por ejemplo, en el Handbook of Petroleum Refining Processes (2a Edición), editado por Robert A Meyers y publicado por McGraw-Hill.

50 En la etapa (ii), se trata la materia prima de refinería para producir una pluralidad de fracciones que tienen diferentes propiedades químicas y/o físicas, siendo cada fracción representativa de una corriente del proceso que puede estar presente en una refinería.

Por el término "representativas de" se entiende que tiene al menos algunas propiedades químicas y/o físicas similares a las de una corriente típica de proceso (materia prima) para un proceso de refinería. De este modo, cada fracción es representativa de una corriente de proceso que puede estar presente en una refinería como una corriente de alimentación para un proceso de refinería.

Por ejemplo, la pluralidad de fracciones puede comprender una pluralidad de diferentes intervalos de punto de ebullición dentro de un intervalo general típico para la corriente de proceso con respecto al proceso equivalente en una refinería. Se puede obtener una fracción con el intervalo de punto de ebullición deseado mediante el uso de un medio de separación adecuado, tal como destilación, por ejemplo, destilación atmosférica o al vacío.

- Las propiedades químicas y físicas deseadas de las corrientes de proceso (materias primas) para procesos de refinería particulares dependerán de la configuración particular de la refinería, pero se describen las propiedades típicas, por ejemplo, en el Handbook of Petroleum Refining Processes (2a Edición), editado por Robert A. Meyers y publicado por McGraw-Hill.
- En un extremo, se puede dividir la materia prima de refinería para producir una porción para cada una de la pluralidad de fracciones posteriormente deseadas, en donde cada porción es tratada para producir una fracción con las propiedades deseadas, tal como con un intervalo de punto de ebullición deseado.
- Alternativamente, se puede dividir inicialmente la materia prima de refinería para producir 2 o más porciones, y cada porción tratada para producir porciones con las propiedades deseadas. Una o más de estas porciones separadas pueden ser posteriormente divididas y tratadas, ya se químicamente y/o físicamente para producir el número requerido de fracciones con las propiedades (diferentes) deseadas. De este modo, cuando un proceso puede ser operado empleando corrientes de proceso con un intervalo variable de punto de ebullición del orden de 150-250°C, se puede tratar una primera porción para producir una fracción con un intervalo de punto de ebullición de 250°C, y se puede tratar una segunda porción para producir una fracción con un intervalo de punto de ebullición de 160°C a 230°C.
- Además de, u opcionalmente como alternativa a, cualesquiera otros tratamientos de la materia prima de refinería para producir una pluralidad de fracciones que tienen diferentes propiedades químicas y/o físicas, siendo cada fracción representativa de una corriente de proceso que puede estar presente en una refinería, el tratamiento de la materia prima de refinería que se va a evaluar puede comprender la etapa de mezclar dicha materia prima de refinería con una o más de otras materias primas de refinería diferentes y, en particular, puede incluir la producción de una pluralidad de fracciones de diferentes propiedades mediante la mezcla de porciones de la materia prima de refinería inicial con otras materias primas de refinería diferentes y/o con otras materias primas de refinería en proporciones diferentes. La materia prima de refinería mezclada puede comprender generalmente una mezcla de 3 a 20 componentes diferentes, tales como petróleos crudos.
- Los métodos utilizados para obtener la pluralidad de fracciones que tienen diferentes propiedades químicas y/o físicas en la etapa (ii) en general, serán representativos de etapas de procesamiento equivalentes que podrían ocurrir en procesos de refinería convencionales. En particular, la columna de microdestilación o el microfraccionador usados en cada porción para obtener fracciones con intervalos de puntos de ebullición definidos pueden representar una unidad de destilación de petróleo crudo en una refinería.
- Puede ser necesario utilizar combinaciones de técnicas, por ejemplo, microdestilación seguida por una reacción química para representar la destilación de petróleo crudo seguida por un tratamiento convencional de dicha fracción que ocurre en un proceso de refinería. Por ejemplo, se pueden producir una o más porciones mediante fraccionamiento y luego se las puede tratar con hidrógeno (opcionalmente bajo diferentes condiciones de proceso para cada porción) para representar corrientes que se pueden obtener a partir de un tratador con hidrógeno en una refinería (y que habitualmente se alimentaría luego con un proceso de reformado catalítico).
- 40 El tratamiento químico de la materia prima de refinería puede comprender también el tratamiento con aditivo, por ejemplo, la adición de aditivos de desalación, aditivos de pasivación de la corrosión (empleados típicamente en columnas de destilación), antiincrustantes (usados en diferentes procesos de refinería).
- Las condiciones de tratamiento en la etapa (ii) serán en general dependientes del proceso y, cuando el proceso es un proceso catalizado, también pueden ser dependientes del catalizador. Las condiciones de proceso pueden incluir, por ejemplo, temperatura, tiempo de contacto/velocidad espacial y/o presión total o presión parcial de reactantes específicos, por ejemplo, la presión parcial de hidrógeno es una variable en el tratamiento con hidrógeno.
- El tratamiento en la etapa (ii) puede comprender la división de la materia prima de refinería en una pluralidad de porciones y el posterior tratamiento de cada porción para producir una fracción con un intervalo de punto de ebullición típico para una fracción adecuada obtenida convencionalmente a partir de una unidad de destilación de crudo en una refinería. Por ejemplo, el tratamiento en la etapa (ii) puede comprender la división de la materia prima de refinería en una pluralidad de porciones y el posterior tratamiento de cada porción para producir una fracción con un intervalo de punto de ebullición del orden de 150°C a 250°C, que es un intervalo típico para la fracción de gasóleo de petróleo crudo, o de 200° C a 350° C, el cual es un intervalo típico para la fracción de gasóleo de un petróleo crudo.

Debe observarse que estos intervalos se superponen. Este es un ejemplo de la utilidad de variar el intervalo de punto de ebullición de las fracciones dentro de un intervalo general posible para un proceso posterior particular.

La división se puede lograr por cualquier método adecuado. Por ejemplo, se puede efectuar la división de forma discontinua mediante el uso de una o más jeringas automatizadas para proporcionar la pluralidad de porciones. Alternativamente, se puede utilizar una serie de controladores de microflujo o microválvulas en donde el flujo para cada porción es en general continuo, pero se puede iniciar y detener, y opcionalmente variar, empleando la válvula o el controlador. Según una alternativa adicional, se puede emplear una pluralidad de deflectores u otros medios de control del flujo, tales como orificios en una placa, en donde el flujo no puede ser interrumpido o variado independientemente para cada porción, pero que puede proporcionar una distribución uniforme del flujo a través de la pluralidad de porciones.

10

15

20

40

En un caso, se coloca la porción sobre un dispositivo de calentamiento, se aplica luego calor para aumentar la temperatura de la muestra y se recoge la fracción que hierve entre los intervalos deseados, por ejemplo, mediante el uso de una válvula adecuada para recoger la fracción del intervalo de ebullición correcto, que luego se enfría entonces para condensar dicha fracción. El dispositivo de calentamiento puede ser un microoscilador calentado, tal como se describe en la patente de los Estados Unidos No. 5.661.233.

En otro caso, se puede colocar cada porción en un canal encerrado que comprende al menos tres secciones, estando cada sección separada por válvulas u otras barreras adecuadas mediante las cuales no pueden pasar las muestras líquidas, pero si las muestras gaseosas. De este modo, cada porción puede ser colocada en la primera sección de un canal y calentada la primera sección al punto de ebullición más alto del intervalo de punto de ebullición deseado, por ejemplo empleando un láser de calentamiento para proporcionar un calentamiento local, y se puede mantener la segunda sección a temperatura ambiente (o inferior), de manera que todo el material con un punto de ebullición por debajo del punto de ebullición superior se evapora y pasa desde la primera sección a la segunda sección, en donde se condensa.

- Se calienta luego la segunda sección hasta el punto de ebullición inferior del intervalo deseado, por ejemplo, empleando un láser de calentamiento para proporcionar un calentamiento local, y se mantiene la tercera sección a temperatura ambiente (o por debajo de la misma), en donde todo el material con un punto de ebullición por debajo del punto de ebullición inferior se evapora y pasa desde la segunda sección al interior de la tercera sección, dejando, en la segunda sección, una fracción con el intervalo deseado de punto de ebullición.
- Alternativamente, la segunda sección se puede mantener en el punto de ebullición inferior en todo momento, de manera que el material con un punto de ebullición por encima del intervalo deseado permanece en la primera sección, se recolecta el material con un punto de ebullición en el intervalo deseado en la segunda sección y el material con un punto de ebullición por debajo del intervalo deseado se recoge en la tercera sección.
- Se pueden proporcionar una pluralidad de canales, teniendo cada uno de ellos al menos tres secciones, en un dispositivo de separación del tipo disco giratorio, tal como se describe en los documentos WO 01/87485 o WO 2004/58406.

En general, la pluralidad de fracciones producidas en la etapa (ii) comprende al menos 7 de tales fracciones, tal como al menos 20 de tales fracciones. Una característica de la presente invención es que el tratamiento de una materia prima de refinería para producir la pluralidad de fracciones se puede efectuar, si se desea, al menos parcialmente, por ejemplo predominantemente, preferiblemente en su totalidad, en paralelo, por lo cual se entiende que la pluralidad de fracciones se producen en paralelo y, por tanto, están disponibles para ser analizadas en cualquier caso particular. Además de la pluralidad de fracciones producidas que tienen diferentes propiedades químicas y/o físicas, también se pueden producir algunas fracciones "idénticas" (y posteriormente analizadas) con el fin de asegurar/comprobar la reproducibilidad.

- En la etapa (iii), cada una de la pluralidad de fracciones se analiza (caracteriza) para determinar una o más propiedades químicas y/o físicas de las fracciones. Las propiedades químicas y/o físicas de las fracciones que se puede desear analizar en la etapa (iii) del proceso de la presente invención, dependerán en general de la corriente y pueden incluir la densidad, densidad especifica, índice de acidez total (TAN), índice de basicidad total (TBN), propiedades de flujo en frío (tales como punto de fluidez, punto de congelación y punto de niebla), viscosidad, especiación de hidrocarburos (por ejemplo, contenido en aromáticos), contenido en azufre, especiación de compuestos de azufre, contenido de nitrógeno, contenido en compuestos de níquel, especiación de ácidos (por ejemplo, sulfhídrico, nafténico y subdivisiones de los mismos), contenido en asfáltenos, contenido de carbono, contenido en metales (tales como níquel, vanadio, hierro, calcio), microrresiduos de carbono, cloruros (contenido y tipo de compuestos orgánicos/inorgánicos) y combinaciones de los mismos.
- Se puede emplear cualquier técnica analítica adecuada. Los análisis se pueden realizar por cualquier método adecuado, por ejemplo empleando una herramienta rápida de análisis, tal como GC, GC 2D rápida o espectrometría

de masas. El análisis de al menos una propiedad química o física se efectúa de manera conveniente predominantemente en paralelo, por ejemplo, mediante el uso de dos o más dispositivos analíticos que operan sobre fracciones diferentes. Preferiblemente, las fracciones son analizadas respecto a por lo menos una propiedad de una forma totalmente paralela, por lo cual se entiende que cada fracción es analizada respecto a dicha propiedad de manera simultánea. Por ejemplo, se puede proporcionar un dispositivo analítico separado para el análisis de cada una de las fracciones, por ejemplo, una GC micro. Otros tipos de análisis en paralelo que se pueden emplear incluyen cromatografía en fase líquida de múltiples canales o con base en placas y/o electroforesis con base en placas, en donde se pueden analizar múltiples muestras en paralelo en una sola placa. Las especies químicas pueden ser identificadas en la placa mediante el uso de un colorante químico estructural o funcionalmente 10 específico, o bien mediante agentes de visualización química (por ejemplo, bajo irradiación UV). Además, se pueden aplicar técnicas de micro fluidos para aumentar el rendimiento. Se entenderá que se pueden efectuar análisis múltiples de una fracción respecto a diferentes propiedades, en forma serial rápida, es decir, llevando a cabo una serie de análisis paralelos respecto para una primera propiedad y efectuando posteriormente una serie de análisis paralelos para una segunda propiedad. Alternativamente, todos los análisis, incluyendo aquellos respecto a 15 propiedades diferentes, pueden ser realizados totalmente en paralelo. Es importante que los análisis de la etapa (iii) se efectúen a una velocidad capaz de igualar el rendimiento de las muestras de las etapas (i) y (ii) del proceso. Preferiblemente, las propiedades de la fracción que son analizadas incluyen una o más propiedades químicas. Las propiedades químicas pueden tener una influencia significativa sobre el valor de la fracción y sobre su impacto potencial en procesos posteriores a los cuales se podría alimentar, incluyendo procesos posteriores de refinería 20 catalizados y sin catalizar y la operabilidad del proceso de la refinería (corrosión o incrustaciones).

Los procesos de refinería catalizados típicos incluyen, por ejemplo, tratamiento de hidrogenación, tratamiento selectivo de hidrogenación, isomerización, saturación de aromáticos, isomerización mediante hidrogenación, hidrocraqueo, hidrogenación, craqueo catalítico, craqueo combinado, reformado, isodesparafinado, desulfuración (por ejemplo, el proceso Meros), desalquilación, transalquilación, eterificación, OATS, deshidrogenación catalítica (por ejemplo, el proceso Oleflex), dimerización de olefinas C<sub>3</sub> o C<sub>4</sub> (por ejemplo, el proceso Dimersol), MTBE, Isal, alquilación y Octgain.

25

Los procesos no catalizados típicos en una refinería, por ejemplo, incluyen desalación de petróleo crudo, destilación de petróleo crudo, destilación al vacío, extracción con membrana, extracción con disolventes, craqueo térmico (por ejemplo, separación de viscosidades), coquificación, calcinación de coque, soplado y gasificación de bitumen.

- 30 En un caso, el tratamiento y análisis de las etapas (ii) y (iii) del proceso de la presente invención se efectúan empleando un conjunto de etapas de tratamiento adecuadas para proporcionar la pluralidad de fracciones, por ejemplo, un conjunto de mezcladores y/o un conjunto de microfraccionadores, y un conjunto de dispositivos de análisis adecuados, para el análisis de cada una de las fracciones. El conjunto puede ser un conjunto microfabricado, por ejemplo en una oblea de silicio.
- 35 La evaluación de acuerdo con el proceso de la presente invención se puede mejorar realizando otros experimentos repitiendo las etapas (ii) y (iii) de la presente invención. Por lo tanto, mientras que la materia prima de refinería puede ser evaluada respecto a una pluralidad de fracciones, la evaluación general se puede mejorar repitiendo las etapas (ii) y (iii) respecto a una o más de otras pluralidades de fracciones de la misma materia prima inicial, pero que ha sido tratada de un modo ligeramente diferente. Por ejemplo, la primera pluralidad de fracciones puede ser una 40 pluralidad de mezclas que han sido mezcladas cada una de ellas con diferentes proporciones de componentes, pero en donde cada fracción es tratada para tener el mismo intervalo de puntos de ebullición, y la segunda pluralidad de fracciones puede comprender fracciones que tienen las mismas proporciones de mezcla respectivas pero que han sido tratadas para tener un intervalo diferente de puntos de ebullición. Según otro ejemplo, las condiciones de proceso de cualquiera de las reacciones químicas mediante las cuales se han producido las fracciones en la etapa 45 (ii), pueden variarse también con el transcurso del tiempo. Esto permite detectar una cantidad de variables rápidamente y de forma controlada, y permite determinar las condiciones óptimas de proceso para cada fracción en el proceso de refinería.

Puesto que las refinerías tienen la capacidad de variar el funcionamiento, tal como de una columna de destilación, dentro de ciertos intervalos para seleccionar diferentes intervalos de temperatura para cortes particulares de una materia prima, esto puede permitir que el proceso de la presente invención proporcione información sobre las condiciones operativas óptimas para la columna de destilación en una refinería en función de otros tratamientos de la materia prima, tales como las proporciones de mezcla. De esta forma, se pueden identificar sinergias.

Preferentemente, el proceso de la presente invención se efectúa de manera continua, por lo cual se quiere dar a entender que el tratamiento para producir una pluralidad de fracciones, cada una de ellas representativa de la corriente de proceso típica para dicho proceso de refinería en la etapa (ii) y el análisis de dichas fracciones en la etapa (iii), se efectúan de una forma integrada y continua, más que de una forma de tipo discontinuo. Por lo tanto, el tratamiento de la etapa (ii) puede comprender alimentar de forma continua la materia prima de refinería en etapas de tratamiento para producir una pluralidad de fracciones como corrientes de proceso continuas que son posteriormente

analizadas en la etapa (iii). Esto representa los procesos que ocurren generalmente en una refinería más cerca y es diferente al ensayo típico de petróleos crudos, que se efectúa generalmente en ensayos por lotes. Cuando se efectúa el proceso de manera continua, también es posible variar ciertas propiedades de la pluralidad de fracciones de una manera continua o semicontinua, por ejemplo, para explorar el efecto de las diferentes proporciones de mezcla o de los intervalos de temperatura de fraccionamiento en la etapa (ii).

El proceso de la presente invención se puede repetir según sea necesario para diferentes materias primas de refinería y mezclas de las mismas.

El proceso de la presente invención se puede repetir según sea necesario para el análisis de diferentes propiedades físicas y/o químicas de las fracciones. Por lo tanto, se pueden analizar las fracciones para medir, por ejemplo, el contenido de metales, y a continuación se puede repetir el proceso (o "continuar") y cambiar de análisis para poder medir, por ejemplo, el contenido en azufre de las fracciones. Alternativamente, o además, el análisis por diferentes técnicas y/o con respecto a diferentes propiedades se puede realizar en paralelo sobre dichas fracciones (o en porciones de las mismas). El proceso de la presente invención se puede aplicar por separado a una cantidad de diferentes corrientes de proceso de refinería. Por lo tanto, puede ser apropiado disponer de uno o más grupos de tratamiento y etapas de análisis para producir y analizar corrientes de proceso representativas de aquellas de una unidad de destilación de crudos para el posterior hidrorrefinado (fracción de gasóleo) y de uno o más grupos de tratamiento y etapas de análisis para producir y analizar corrientes de proceso representativas de aquellas de un procedimiento de hidrotratamiento y para el posterior reformado catalítico y/o isomerización, etc., según se requiera.

Alternativamente, la evaluación de las corrientes de proceso se puede "enlazar". Por lo tanto, en un ejemplo adicional, el proceso de la presente invención se puede aplicar para evaluar la materia prima de refinería mediante el análisis de dos o más pluralidades de diferentes corrientes de proceso.

En uno de tales casos, la materia prima de refinería se puede evaluar mediante la producción y análisis de corrientes de proceso que son producidas "en serie" en una refinería. Por lo tanto, después del análisis de una pluralidad de fracciones en la etapa (iii) del proceso de la presente invención, una o más de la pluralidad de fracciones, generalmente todas, pueden ser tratadas adicionalmente para producir una o más corrientes adicionales, cada una de las cuales es representativa de una corriente de proceso diferente (es decir, posterior) que puede estar presente en una refinería. Por ejemplo, en la etapa (ii) del proceso de la presente invención, se pueden producir fracciones que tienen propiedades (por ejemplo, un intervalo de punto de ebullición en el intervalo de la nafta) típicas de aquellas obtenidas a partir de una unidad de destilación de crudos para su alimentación a un tratador de hidrogenación, y dichas corrientes pueden ser analizadas en la etapa (iii). Después de esto, cada fracción puede ser tratada adicionalmente, por ejemplo, pueden ser realmente tratadas por hidrogenación, para producir corrientes que tienen propiedades típicas de aquellas obtenidas a partir de un tratador de hidrogenación para su alimentación a un proceso de reformado catalítico y/o de isomerización, y posteriormente analizadas de nuevo.

En otro de tales casos, la materia prima de refinería puede ser evaluada mediante la producción y análisis de corrientes de proceso que se producen "en paralelo" en una refinería. Por ejemplo, la materia prima de refinería puede ser tratada para producir una pluralidad de fracciones, cada una de ellas representativa de una primera corriente de proceso, y una pluralidad de fracciones cada una de ellas representativa de una segunda corriente de proceso. Un ejemplo de tal proceso incluye la separación de una materia prima de refinería en una primera pluralidad de fracciones representativas de fracciones de queroseno de una unidad de destilación de crudos (que posteriormente sería pasada a un proceso de desulfuración) y una segunda pluralidad de fracciones representativas de fracciones de gasóleo de una unidad de destilación de crudos (y que posteriormente sería pasada a un proceso de hidrorrefinado), y analizar cada una de estas fracciones respectivamente.

Se puede emplear una combinación de estos dos casos para evaluar de forma simultánea una cantidad de procesos en una refinería. Esta forma de realización tiene la ventaja de que el efecto de un cambio en una variable (en una etapa de tratamiento) de manera que el cambio de las propiedades de una de la primera pluralidad de fracciones, se puede evaluar simultáneamente frente a cambios consecuentes en las propiedades de una de la segunda pluralidad de fracciones. Un número significativo, tal como al menos 5 corrientes de proceso, por ejemplo 10 o más, puede ser evaluado en esta forma "enlazada" para proporcionar información sobre la configuración óptima de una refinería para una materia prima particular. Esto se puede lograr proporcionando cualquiera de las etapas de tratamiento requeridas en una disposición o disposiciones microfabricadas adecuadas.

En un ejemplo preferido de la presente invención, una vez se ha realizado el análisis de la etapa (iii), se aplican modelos de procesos de refinería adecuados para determinar el impacto de las propiedades químicas y/o físicas de las fracciones sobre el procesamiento posterior de la fracción/corriente de proceso o sobre el procesamiento completo de la materia prima de refinería. Los modelos adecuados de refinería son conocidos por una persona capacitada en la materia, y pueden incluir, por ejemplo, modelos de programación lineal para la evaluación de la materia prima y el producto, modelos de optimización de procesos, tales como para la optimización de una unidad

55

de proceso individual y la optimización de toda la refinería y/o modelos basados en el riesgo, para la evaluación de los impactos del procesamiento de la corriente del proceso o materia prima de refinería en general.

El proceso de la presente invención generará una gran cantidad de datos sobre el efecto de las materias primas de refinería sobre las corrientes de proceso de la refinería. En un ejemplo adicional, estos datos pueden ser utilizados para desarrollar, actualizar, mantener y/o verificar modelos de proceso para uno o más procesos de refinería (ya sea de procesos individuales o "enlazados"). Por ejemplo, se puede producir rápidamente una gran cantidad de datos sobre un conjunto más amplio de parámetros que aquellos procedentes de estudios de parámetros en planta piloto, permitiendo la construcción de un modelo de proceso, y se pueden utilizar los datos adicionales así generados para proporcionar una actualización y refinamiento continuos del modelo de proceso (por ejemplo, para un espacio más amplio de parámetros (por ejemplo, adición de diferentes catalizadores, diferentes composiciones)).

Se pueden utilizar técnicas de modelación u otras técnicas de diseño experimental para generar un conjunto de condiciones de proceso variables para una o más materias primas de refinería (incluyendo mezclas) que se desean evaluar para el desarrollo, actualización o verificación de uno o más modelos de proceso, y se puede utilizar específicamente el proceso de la presente invención para evaluar los procesos para generar los datos requeridos para los modelos de proceso, tales como el rendimiento y calidad de los productos derivados de la materia prima o materias primas bajo las condiciones de proceso definidas.

La presente divulgación también proporciona un método para determinar el valor de un fluido de múltiples componentes, que comprende:

i) proporcionar una biblioteca que comprende una pluralidad de fluidos de múltiples componentes;

10

15

35

40

50

- 20 ii) separar cada uno de dichos fluidos de múltiples componentes en al menos dos componentes en una proporción de al menos 50 fluidos de múltiples componentes por semana;
  - iii) analizar cada uno de dichos al menos dos componentes respecto a una o más propiedades químicas y/o físicas; y
  - iv) determinar un valor de cada uno de dicha pluralidad de fluidos de múltiples componentes en dicha biblioteca.
- El valor del fluido de múltiples componentes puede ser uno cualquiera o más de una cantidad de diferentes asuntos, incluyendo (i) el precio de los componentes en el fluido de múltiples componentes en una industria particular, (ii) una capacidad de procesamiento óptima del fluido de múltiples componentes, (iii) un tipo o unidad de procesamiento específica o instalación para acomodar el fluido de múltiples componentes, (iv) el tipo o configuración específica del equipo para procesar el fluido de múltiples componentes, (v) el tipo o configuración específica de las etapas de procesamiento para procesar el fluido de múltiples componentes y/o (vi) el tipo o los materiales de mezcla específicos para el fluido de múltiples componentes (tal como otro fluido de múltiples componentes).

Se pueden proporcionar conjuntos o bibliotecas de fluidos de múltiples componentes. Dos o más componentes de los fluidos se separan en un sistema o método de alto rendimiento para formar conjuntos o bibliotecas de dos o más componentes. Estos conjuntos o bibliotecas de componentes se ensayan luego en un sistema o método de alto rendimiento para determinar la composición, el carácter o las propiedades. Estas determinaciones se utilizan para determinar un valor para el fluido de múltiples componentes en una industria.

La separación y el ensayo de alto rendimiento pueden tener lugar en forma paralela o simultánea y/o en una forma rápida en serie. El rendimiento de todo el flujo de trabajo es importante, donde la proporción o muestra de fluido de múltiples componentes por unidad de tiempo varía dependiendo de la industria en la cual se determinará dicho valor. Por ejemplo, en la industria del petróleo, la separación del petróleo crudo y el análisis de componentes pueden tener lugar en una proporción de al menos 50, por ejemplo al menos 250, preferentemente 2000, muestras diferentes de múltiples componentes de petróleo crudo en 7 días. Los fluidos de múltiples componentes incluyen materiales tales como petróleo crudo, otras materias primas de refinería, productos farmacéuticos, etc.

Las determinaciones de los valores se pueden efectuar antes o después de adquirir cantidades, que no son de muestras de los fluidos de múltiples componentes, ayudando la determinación del valor a optimizar la consecución del valor.

En un ejemplo preferido, para medir la especiación de ácidos, que en general determina las especies de ácidos en una muestra, el proceso de la invención comprende cuatro etapas: 1) preparación de la muestra: se extraen los ácidos de la muestra de múltiples componentes, junto con otros compuestos polares en una extracción líquido-liquido, empleando una mezcla de bases orgánicas y/o inorgánicas, disolventes orgánicos y agua. Alternativamente, se puede utilizar un proceso de extracción en fase sólida simple con base en placas de microtitulación de 96 pozos

llenas de sílice de compuestos polares, bajo las condiciones de cromatografía instantánea o en fase normal; 2) separación en la primera dimensión y determinación de la primera propiedad: la separación de la fuerza del ácido se efectúa mediante retención selectiva de los ácidos en una placa de extracción en fase sólida de 96 pozos rellenos con una resina de intercambio iónico que tiene selectividad por los ácidos, y posterior elución en múltiples etapas empleando varios reguladores de acidez cada vez mayor (varias concentraciones de un ácido en una mezcla acuosa), lo cual separa los componentes ácidos presentes en la muestra de múltiples componentes por la fuerza del ácido, y en donde las elusiones repetidas en múltiples etapas proporcionan información sobre la fuerza del ácido (por ejemplo, orden de elución o tiempo de elución) cuya información se alimenta al sistema de procesamiento para trazar un mapa o disposición; 3) separación en la segunda dimensión y determinación de la segunda propiedad: 10 cada efluente procedente de la primera dimensión (es decir, componente) se separa luego mediante hidrofobicidad por cromatografía líquida de alto rendimiento rápida en serie o en paralelo (HPLC) con detección UV-Vis (por ejemplo, absorbancia a 200-380 nm), empleando una columna de fase inversa con una mezcla de soluciones empleadas como fase móvil (por ejemplo, agua/tetrahidrofurano/ciclohexano) y 4) disposición o mapeo y caracterización de la muestra: después de restar la señal de fondo, las trazas de HPLC correspondientes a 15 componentes individuales (por ejemplo, eluciones de extracción en fase sólida) para cada muestra de múltiples componentes se recombinan en un mapa bidimensional de distribución de ácidos (la disposición), en donde las coordenadas x-y-z se elaboran a partir del tiempo de retención por HPLC, el orden de elución en la extracción en fase sólida y la señal de detección por HPLC, y opcionalmente las trazas por HPLC se integran en varias zonas y cada área de cada pico se convierte en los valores de abundancia de ácidos (mg de KOH/g equivalentes) mediante 20 multiplicación con factores de respuesta específicos de las zonas.

El siguiente es un ejemplo de tal proceso.

#### **Ejemplo**

25

30

40

45

50

55

Este ejemplo utiliza fracciones de petróleo crudo, que pueden ser de cualquier petróleo crudo. Se proporciona un conjunto de 96 muestras fraccionadas de petróleo crudo en un sustrato que tiene 96 pozos revestidos de vidrio con viales de vidrio.

Extracción líquido-líquido (ELL)

Las muestras se componen cada una de aproximadamente 500 mg y cada una de ellas se pesa empleando un pesaje manual o una estación de pesaje automatizado Bohan. A cada uno de los pozos se le añade 1 ml por 500 mg de muestra de un disolvente hidrocarbonado y se mezcla bien el conjunto en una placa agitadora. Se puede calentar el conjunto para asegurar que cualquiera de las muestras sólidas sea fluida. Se añaden 4 ml de solución de extracción a cada vial, estando la solución de extracción constituida por 80 partes de isopropanol y 20 partes de trietilamina 100 M en agua. Los viales se agitan vigorosamente durante al menos una hora y luego se centrifugan durante al menos 5 minutos. De cada vial se toma una parte alícuota de la porción acuosa de la solución de extracción.

35 Separación en la primera dimensión

La separación en la primera dimensión es una extracción en fase sólida que utiliza una placa de 96 pozos comercialmente disponible que tiene una resina de intercambio iónico con alta afinidad por los ácidos, concretamente la Oasis MAX de Waters (60 mg de resina de intercambio iónico por pozo, tamaño de partícula de la resina, 30 micrómetros) acoplada con un procesador de presión Speedisk® y presión de aire en el colector de 30 psi. Cada pozo de la placa de extracción en fase sólida se acondiciona previamente con isopropanol y agua. La parte alícuota de la muestra de la fracción acuosa de la etapa ELL se carga gradualmente en cada pozo de la placa SPE de 96 pozos, ya sea manualmente con una pipeta paralela o bien con un robot automatizado para manipulación de líquidos. Los extractos se empujan lentamente a través de la placa SPE sin aplicar presión o aplicando una presión mínima. Terminada la carga, se empujan lentamente a través de la SPE, bajo las mismas condiciones, isopropanol seguido por una mezcla de isopropanol y agua. La elución se efectúa en paralelo para la totalidad de los 96 pozos y por etapas comenzando con el eluyente ácido más débil y finalizando con el eluyente ácido más fuerte. En este ejemplo, existen cuatro eluciones. En la primera elución, se cargan en cada pozo 0,5 ml de ácido fórmico 0,178 M y se empuja a través del mismo a la presión ajustada para mantener un flujo constante de alrededor de 0,1 mL/min a través de la placa. Se recolectan hasta 0.5 mL del efluente en una placa separada de microtitulación de 96 pozos y se enfría. En la segunda elución, se cargan en cada pocillo 0,5 mL de ácido fórmico 0,356 M y se empuja a través del mismo a la presión ajustada para mantener el mismo flujo. De nuevo, se recogen hasta 0,5 mL del efluente en una placa separada de microtitulación de 96 pozos, y se enfría. En la tercera elución, se cargan en cada pozo 0,5 mL de ácido fórmico 0,890 M en cuatro porciones iguales y se empuja a través del mismo a la presión ajustada para mantener la misma velocidad de flujo. De nuevo, se recogen hasta 0,5 mL del efluente en una placa separada de microtitulación de 96 pozos, y se enfría. En la cuarta elución, se cargan en cada pozo 0,5 mL de ácido fórmico 1,425 M en cuatro porciones iguales y se empuja a través del mismo a la presión ajustada para mantener la misma velocidad de flujo. De nuevo, se recogen hasta 0,5 mL del efluente en una placa separada de microtitulación

de 96 pozos, y se enfría. Se registra el orden de elución mediante la codificación de cada muestra con un nombre de muestra que refleje su orden de elución (por ejemplo, empleando un código de barras que puede ser leído por un sistema de procesamiento).

#### Separación en la segunda dimensión

- Las cuatro placas con efluentes procedentes de la separación por intercambio aniónico se colocan sobre la plataforma de un robot para la manipulación automática de líquidos asociado con un dispositivo de HPLC capilar paralelo, equipado con un detector de absorbancia UV-vis en el extremo de cada una de las ocho columnas. Concretamente, resulta de utilidad un HPLC capilar de 8 canales ExpressLC<sup>MR</sup>-800 de Eksigent, con un automuestreador robótico HTS Pal de CTC Analytics/Leap Technologies. Existe un puerto de inyección y una válvula para muestras que cuenta con dos bucles para las muestras por cada columna, y cada columna es una columna empacada de fase inversa rellena con partículas de octil-sílice de 3,5 micras. Un software comercialmente disponible controla al robot para las operaciones de inyección, bombeo y recolección de datos del detector. Se emplea una elución en gradiente comenzando con una Fase Móvil A y desplazándose a una Fase Móvil B. La Fase Móvil A es una mezcla de 4 ingredientes, incluyendo una mayoría de agua y THF y una minoría de dos disolventes hidrocarbonados. La Fase Móvil B es una mezcla de 4 ingredientes, incluyendo una minoría de agua y THF y una mayoría de dos disolventes hidrocarbonados.
- Se inyecta una parte alícuota de cada una de las muestras efluentes sobre la fase móvil de una columna capilar para HPLC. Después de la inyección, se ejecuta un programa de elución en gradiente, comenzando con 26 µL/min de 25 equivalentes de Fase Móvil A y 1 equivalente de Fase Móvil B y manteniéndola durante alrededor de 15 segundos, seguido por el cambio de velocidad de flujo y composición de la fase móvil a 37 µL/min de 1 equivalente de Fase Móvil A y 35 equivalentes de Fase Móvil B en alrededor de 90 segundos, manteniendo esta composición durante 3 minutos aproximadamente, y volviendo nuevamente posteriormente a la velocidad de flujo y composición originales. Cada muestra puede requerir alrededor de 5 minutos, corriendo 8 muestras de manera simultánea, lo que requiere alrededor de 1 hora por placa o un total de 384 muestras en 4 horas. Además, el automuestreador robótico llena el bucle de inyección con disolvente entre las muestras para limpiar la columna entre las muestras. Cada separación por HPLC produce una traza de tiempo versus la respuesta del detector a longitudes de onda de absorbancia en el UV-Vis del orden de 200-380 nm.

#### Reducción y mapeo de datos

Para cada traza de HPLC, se extrae un ancho de banda de 10 nm entre los datos en bruto a una longitud de onda 30 adecuada y se corrige respecto a una línea base usando la señal a 530 nm con un ancho de banda de 50 nm. Se preparan perfiles de fondo efectuando tanto separaciones en la primera como en la segunda dimensiones como se discutió anteriormente, utilizando muestras que no contienen petróleo crudo fraccionado. Estos perfiles de fondo son extraídos luego de cada traza de muestra individual. Las cuatro trazas extraídas del fondo por muestra de petróleo crudo fraccionado, que representan el orden de elución a partir de la primera dimensión, se recomponen en mapas 35 bidimensionales en donde el tiempo de elución por HPLC constituye el eje X, el orden de la elución SPE constituye el eje Y y la respuesta del detector de HPLC constituye el eje Z. Las trazas extraídas del fondo se integran también en tres zonas de tiempos de elución, proporcionando áreas de picos por zona. Las áreas de los picos se multiplican luego por los factores de respuesta específicos de la zona, proporcionando los valores de abundancia de acidez por cada zona en equivalentes de mg de KOH por gramo de muestra de petróleo crudo fraccionado. Los valores de 40 abundancia de acidez para cada zona (4 efluentes de SPE x 3 intervalos de tiempo de elución por HPLC) se suman entre sí, proporcionando el valor de acidez total de la muestra de petróleo, que luego se puede comparar con el TAN de la muestra de petróleo crudo preparada mediante las normas ASTM.

#### REIVINDICACIONES

- 1. Un proceso para evaluar una pluralidad de materias primas de refinería, comprendiendo dicho proceso:
- (i) proporcionar un conjunto de materias primas de refinería, en donde dicho conjunto comprende al menos una pluralidad de diferentes materias primas de refinería;
- (ii) fraccionar cada una de dichas materias primas de refinería en dicho conjunto para producir un conjunto adicional que comprende una pluralidad de fracciones que tienen diferentes propiedades químicas y/o físicas, siendo cada fracción representativa de una corriente de proceso que puede estar presente en una refinería, en donde la etapa de fraccionamiento se realiza en paralelo y comprende el tratamiento de cada materia prima o una porción de la misma utilizando un método de tratamiento físico o químico que es representativo de una etapa de procesamiento equivalente que puede ocurrir en un proceso de refinería, en donde dicho método comprende el uso de una columna de microdestilación o un microfraccionador para obtener fracciones con intervalos de puntos de ebullición definidos; v
  - (iii) analizar cada una de dicha pluralidad de fracciones para determinar una o más propiedades químicas y/o físicas de las fracciones, siendo realizados dichos análisis al menos parcialmente en paralelo.
- 2. Un proceso como el reivindicado en la reivindicación 1, en el que la pluralidad de las fracciones producidas en la etapa (ii) comprende al menos 7 de tales fracciones.
  - 3. Un proceso como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se realiza la etapa de fraccionamiento (ii) con un rendimiento de al menos 50 materias primas de refinería por semana.
- 4. Un proceso como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que en la etapa (iii), el análisis de cada fracción para una primera propiedad se lleva a cabo en paralelo, y posteriormente, el análisis de cada fracción para una segunda propiedad se lleva a cabo en paralelo.
  - 5. Un proceso como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que todos los análisis de la etapa (iii) se realizan en paralelo.
- 6. Un proceso como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se selecciona la materia prima de refinería a partir de un petróleo crudo, un crudo sintético, un biocomponente, una corriente intermedia, tal como un residuo, gasóleo, gasóleo de vacío, nafta o existencia craqueada, y mezclas de uno o más de dichos componentes.
  - 7. Un proceso como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la etapa (ii) comprende mezclar una materia prima de refinería con una o más de otras materias primas de refinería.
- 8. Un proceso como se reivindica en una cualquiera de las reclamaciones anteriores, en el que las propiedades químicas y/o físicas de la fracción que se desea analizar en la etapa (iii) se seleccionan de densidad, densidad especifica, índice de acidez total, índice de basicidad total, propiedades de flujo en frío, viscosidad, especiación de hidrocarburos, contenido en azufre, especiación de compuestos de azufre, contenido de nitrógeno, contenido de níquel, contenido de vanadio, especiación de ácidos, contenido en asfáltenos, contenido de carbono, contenido de metales, microrresiduos de carbono, cloruros y combinaciones de los mismos.
  - 9. Un proceso como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las propiedades de las fracciones que se analizan incluyen una o más propiedades químicas.
  - 10. Un proceso como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la evaluación se ve reforzada por la realización de experimentos adicionales repitiendo las etapas (ii) y (iii).
- 40 11. Un proceso como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el proceso se realiza en una forma continua.
  - 12. Un proceso como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se repite el proceso para el análisis de diferentes propiedades físicas y/o químicas de las fracciones.
- 13. Un proceso como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la evaluación de las corrientes de proceso se "enlaza", de tal manera que una materia prima de refinería es evaluada mediante el análisis de dos o más pluralidades de diferentes corrientes de proceso.

- 14. Un proceso como se reivindica en la reivindicación 13, en donde al menos 5 corrientes de proceso se evalúan en una forma "enlazada" para proporcionar información sobre la configuración óptima de la refinería para una materia prima particular.
- 15. Un proceso como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende la etapa 5 adicional:
  - (iv) de aplicación de un modelo de proceso de refinería para determinar el impacto de las propiedades química y/o física de las fracciones en el procesamiento posterior de la fracción / corriente de proceso o sobre el procesamiento total de una materia prima de refinería.
- 16. Un proceso como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 en el que los datos generados sobre el efecto de las materias primas de refinería sobre las corrientes del proceso de la refinería se utilizan para desarrollar, actualizar, mantener y/o verificar modelos de proceso para uno o más procesos de refinería.
  - 17. Un proceso como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el conjunto de las materias primas de refinería se fracciona para producir un conjunto que comprende además una pluralidad de fracciones que tienen diferentes propiedades químicas y/o físicas a una tasa de al menos 50 materias primas de refinería por semana, cuyo proceso comprende la etapa adicional de determinar un valor de cada uno de dicha pluralidad de materias primas de refinería en dicho conjunto.

15

18. Un proceso como se reivindica en la reivindicación 17, en el que la determinación de la etapa comprende: comparar dichas una o más propiedades químicas y/o físicas con el precio de materias primas de refinería que tienen dichas una o más propiedades; identificar una instalación de procesamiento para al menos una de dicha pluralidad de materias primas de refinería con base en la etapa de análisis; identificar una configuración del equipo de procesamiento para al menos una de dicha pluralidad de materias primas de refinería con base en la etapa de análisis; y/o identificar un material para mezclar con al menos una de dicha pluralidad de materias primas de refinería con base en la etapa de análisis.