

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 686 245**

51 Int. Cl.:

G01N 21/35 (2014.01)

G01N 21/55 (2014.01)

G01N 31/16 (2006.01)

G01N 33/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.06.2009 E 09251464 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.07.2018 EP 2131181**

54 Título: **Método para la determinación del índice de acidez total y el índice de ácido nafténico de petróleo, cortes de petróleo y emulsiones de petróleo de tipo agua en aceite mediante espectroscopía de infrarrojo medio**

30 Prioridad:

03.06.2008 BR PI0801639

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

17.10.2018

73 Titular/es:

**PETRÓLEO BRASILEIRO S.A. PETROBRAS
(100.0%)
Avenida República do Chile 65
Rio de Janeiro, RJ, BR**

72 Inventor/es:

**DA SILVA, MONICA TEIXEIRA;
DE ANDRADE, GECILAINE HENRIQUES;
CALICCHIO LOPES, MARIA ISABEL y
SILVA BRAGA, CLAUDIA MARIA**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 686 245 T3

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

DESCRIPCIÓN

Método para la determinación del índice de acidez total y el índice de ácido nafténico de petróleo, cortes de petróleo y emulsiones de petróleo de tipo agua en aceite mediante espectroscopía de infrarrojo medio

5

Campo de la invención

La presente invención se refiere a un método para la determinación del índice de acidez total (TAN) y el índice de ácido nafténico (NAN) de petróleo, cortes de petróleo y emulsiones de petróleo de tipo agua en aceite utilizando la técnica de espectroscopía de infrarrojo medio, que tienen el objetivo de permitir su aplicación a las emulsiones de petróleo de tipo agua en aceite que contienen hasta el 15 % de agua.

10

Antecedentes de la invención

La industria del petróleo requiere cada vez más procesar el petróleo que es más corrosivo que el refinado tradicional, y una parte de la corrosión que se produce durante dicho procesamiento se asocia con la presencia de ácidos nafténicos.

15

La corrosión nafténica ocurre en la banda de temperatura entre 180 °C y 370 °C, banda que se obtiene en hornos de calentamiento atmosférico y de destilación al vacío, en líneas de transferencia de tales hornos a torres, en algunas bandejas de torre de destilación y líneas de corte, y en algunos intercambiadores de temperatura.

20

El método actualmente empleado para determinar la acidez del petróleo es la norma ASTM D-664, "Método de prueba estándar para el índice de ácido de productos de petróleo mediante valoración potenciométrica", que se realiza mediante valoración potenciométrica con hidróxido de potasio. El índice de acidez total (TAN) determinado de esta manera corresponde a la cantidad de hidróxido de potasio (KOH) requerida para neutralizar cada tipo de ácido presente en 1 g de muestra. Sin embargo, el método no es selectivo para ácidos orgánicos tales como, por ejemplo, ácidos nafténicos, e incluso puede medir la acidez derivada de la presencia de fenoles y compuestos inorgánicos que tienen una reacción ácida, generando un resultado que no se correlaciona con la corrosividad del petróleo.

25

30

Se ha observado que el petróleo que tiene un TAN relativamente bajo, con respecto al cual la promoción de la corrosión nafténica era inesperada, presenta tales características corrosivas en algunas de sus fracciones. Esto se produce en virtud del hecho de que este tipo de corrosividad no depende únicamente de la cantidad de ácidos nafténicos presentes en el petróleo, sino adicionalmente del peso molecular de tales ácidos, los tipos de enlaces en su estructura y los puntos de ebullición de los mismos. Además, a pesar de ser ampliamente utilizado, el método ASTM D-664 no es el más apropiado para usar con petróleo, pero es apropiado para su uso con derivados del petróleo. Este hecho perjudica la precisión de dicho método y lo hace de uso limitado en el control de los procesos de eliminación de la corrosión nafténica del petróleo que se estudia actualmente.

35

Con el objetivo de eliminar tales dificultades de correlación del TAN con la corrosividad del petróleo y sus derivados, se ha desarrollado un método para determinar la acidez de las muestras de petróleo que surgen únicamente de los ácidos carboxílicos presentes en la muestra. El método, publicado en la revista Analytical Chemistry, v. 73, pp. 703-707, 2001, por JONES, DM, et al., "Determination of naphthenic acids in crude oils using non-aqueous ion exchange solid-phase extraction" desvela una técnica en la que los ácidos orgánicos se extraen de la muestra mediante un absorbente sólido, se desorben y eluyen cuantitativamente, cuantificándose sus concentraciones mediante espectroscopía de infrarrojo medio. Dicha cuantificación, en la conversión estequiométrica en miligramos de KOH por gramo de muestra, se denomina índice de ácido nafténico (NAN). Dicha publicación adicionalmente desvela que la curva de calibración infrarroja se genera mediante soluciones de lectura de concentración conocida de un rango comercial convencional de ácidos nafténicos a través de su absorción máxima a aproximadamente 1710 cm^{-1} , considerando que la absorbencia del carbonilo no está influenciada por la estructura química de los ácidos presentes.

40

45

50

El objetivo de la espectroscopía infrarroja (IR) es identificar grupos funcionales en un material en virtud del hecho de que cada uno de dichos grupos absorbe a una frecuencia de radiación infrarroja característica. El espectro IR se crea como consecuencia de la absorción de radiación electromagnética a frecuencias relacionadas con la vibración de un grupo dado de enlaces químicos en una molécula. La región del espectro IR corresponde al rango en el espectro electromagnético que se encuentra entre la radiación visible y la onda de radio. Dicha región se divide en tres partes: infrarrojo lejano (FIR) entre 20 y 400 cm^{-1} , en el que aparece principalmente el espectro de rotación de las moléculas; infrarrojo medio (MIR) entre 400 y 4000 cm^{-1} , cuyas bandas se generan mediante transiciones fundamentales y en las que absorben prácticamente todos los grupos funcionales de moléculas orgánicas; e infrarrojo cercano (NIR) entre 4000 y 12.800 cm^{-1} , en el que las bandas se generan por transiciones armónicas y combinaciones de las transiciones fundamentales observadas en el MIR, principalmente debido a la presencia de grupos funcionales que contienen enlaces químicos con átomos de hidrógeno.

55

60

El espectro de vibración de un producto se considera como una propiedad física única característica de una molécula. Por lo tanto, un espectro IR se puede usar de modo similar a una huella dactilar para la identificación de

65

una sustancia pura desconocida a través de la comparación con un espectro de referencia. En ausencia de una base de datos que incluya dicha muestra, o en el caso de una mezcla de productos, dicho análisis ayuda a la caracterización química a través de la identificación cualitativa de los grupos funcionales presentes.

- 5 Una de las primeras aplicaciones de la espectroscopía infrarroja como herramienta analítica se produjo durante la década de 1940 en el control de calidad en las industrias químicas alemanas (COATES, J.P. "Appl. Spectrosc. Rev.", v. 31, página 179, 1996). Aunque la espectroscopía infrarroja proporciona una gran cantidad de datos con respecto a la muestra, el uso de los mismos en la resolución de problemas cuantitativos de química analítica se hizo popular solo con los avances tecnológicos en instrumentación e informática en la década de 1980. Los instrumentos
10 capaces de generar grandes cantidades de datos de alta complejidad condujeron al desarrollo de la quimiometría, que comprende la aplicación de métodos matemáticos y estadísticos para el análisis de datos químicos e instrumentales (COSTA FILHO, P.A.; POPPI, R.J. "Aplicação de algoritmos genéticos na seleção de variáveis em espectroscopia no infravermelho médio. Determinação simultânea de glicose, maltose e frutose" ["Aplicación de algoritmos genéticos en la selección de variables en espectroscopía de infrarrojo medio. Determinación simultánea de glucosa, maltosa y fructosa"]-Química Nova, v 25, pp 46-52, 2002).

Los métodos quimiométricos más utilizados para el análisis cuantitativo multivariante son: regresión del componente principal (PCR) y regresión de mínimos cuadrados parciales (PLSR) y sus análogos.

- 20 La principal ventaja de utilizar métodos analíticos multivariantes es la capacidad de predecir exacta y precisamente el valor de la propiedad deseada de matrices de muestras complejas sujetas a interferencia química o física. Esto es posible en virtud del hecho de que tales métodos son capaces de minimizar la influencia de la interferencia mediante el modelado de las variaciones espectrales causadas por el interferente, realizándose mediante la inclusión de muestras que poseen los interferentes en el modelo de regresión multivariante.

- 25 A través de tales métodos derivados del análisis de componentes principales (PCA), los datos espectrales (espectros de absorción en la región del infrarrojo medio) se agrupan en una matriz X de datos, en la que las muestras se registran en las líneas, y las variables independientes (absorbencia leída en diferentes números de onda) en las columnas. En consecuencia, los valores de la propiedad de interés, también conocidas como variables dependientes, se agrupan en una matriz Y.

La matriz X se descompone en varios componentes también conocidos como variables latentes o factores constituidos por dos vectores denominados "cargas" y "puntuaciones". La manera en que se realiza dicha descomposición es la diferencia principal entre el método basado en PLSR y no en la PCR.

- 35 En PLSR, las variables latentes se encuentran a través de un proceso interactivo en el que hay un intercambio de datos entre los datos de la matriz X y de la matriz Y. Dicho proceso conduce a una rápida convergencia de resultados y maximiza la relación entre variables dependientes e independientes. Esto hace que el uso de PLSR sea más ventajoso que la PCR, en la que la descomposición de la matriz X es independiente de Y.

- 40 El modelo matemático responsable de predecir la propiedad de interés, también denominado modelo de regresión multivariante, se construye a partir del producto de la descomposición de la matriz X y los datos de la matriz Y.

- 45 El método ASTM E-1655 "Análisis cuantitativo multivariado por infrarrojos" y diversos artículos como, por ejemplo, los de GELADI y B.R. KOWALSKI, "Partial Least Squares Regression: A Tutorial", *Analytica Chimica Acta*, v. 185, 1-17 (1986), K.R. BEEBE y BR KOWALSKI, "An introduction to Multivariate Calibration and Analysis", *Analytical Chemistry*, v. 59, n.º 17, 1 de septiembre de 1987, pp. 1007A-1017A, y MATENS H. y NAES T., "Multivariate Calibration", John Wiley & Sons, Nueva York, 1989, describen el funcionamiento del algoritmo matemático PLSR responsable de la descomposición de las matrices X e Y, lo que da como resultado el modelo de regresión
50 multivariable.

- La construcción de un modelo de regresión multivariante basado en PLSR se puede dividir en dos etapas: calibración y validación. La calibración utiliza los espectros de absorción de las muestras de la población de calibración para la construcción de un modelo matemático mejor ajustado a los datos espectrales y los valores de la
55 propiedad deseada. En esta etapa, es costumbre hacer una selección de las variables independientes que se utilizarán en la calibración del modelo de regresión multivariante, cuyo objetivo es aumentar la solidez de la misma.

- A través de la validación se verifica la solidez del modelo construido. Esto se lleva a cabo evaluando el error de predicción de las muestras de la población de calibración (validación interna), también conocida como validación cruzada, o de muestras externas que no participan en dicha calibración (validación externa).

- 60 Normalmente, los modelos de regresión multivariante se evalúan en función de los valores del coeficiente de correlación (R^2) entre los valores obtenidos por la técnica alternativa propuesta y los valores de referencia, que deben ser lo más cercanos posible a uno.

- 65 Otro parámetro empleado es el error de predicción. Existen varias formas de expresar la calidad del modelo en

función del error de predicción, como, por ejemplo, el error cuadrático medio de validación cruzada (RMSECV) y el error cuadrático medio de predicción (RMSEP). Entre ellos, el más utilizado es RMSEP.

5 Las ecuaciones 1, 2 y 3 muestran las definiciones más utilizadas en dicha evaluación, en el que y_i es el valor de la propiedad determinado por el método de referencia, \hat{y}_i es el valor predicho para la muestra i de la población de validación para el cálculo de RMSEP, y N es el número de muestras en la población.

$$\text{Residuos (error de predicción)} = y_i - \hat{y}_i \quad (1)$$

$$\text{Variación residual} = \frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{N} \quad (2)$$

$$\text{RMSEP} = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{N}} \quad (3)$$

10

El RMSEP cuantifica la magnitud de los residuos de la propiedad prevista para las muestras de validación y se utiliza para determinar la precisión de las predicciones para muestras desconocidas. El RMSEP debe aproximarse al error del método de referencia utilizado para la calibración, y es el error, en las unidades originales, esperado en las predicciones futuras.

15

Los valores bajos de RMSECV o RMSEP pueden indicar que el modelo construido es adecuado para predecir el parámetro deseado de muestras desconocidas, mientras que valores altos sugieren que dicho modelo es de mala calidad.

20

En la etapa de validación, además, es muy importante determinar el número de variables latentes requeridas para la construcción de los modelos basados en PLSR. Para este propósito, es común utilizar la gráfica del número de variables latentes contra el valor RMSECV o el valor RMSEP, dependiendo del tipo de validación utilizada.

25

Un número muy bajo de factores puede dar como resultado altos errores de predicción en virtud de la exclusión de variables que tienen información importante con referencia a la propiedad de interés. Por lo tanto, el uso excesivo de factores, además de aumentar la complejidad del modelo, puede conducir a un aumento en el error de predicción debido al ajuste excesivo del modelo en el que se ha incluido el ruido.

30 **Técnica relacionada**

La Patente de Estados Unidos US 2002/000667 de Exxon Mobil Research and Engineering Company desvela un método para la determinación del índice de acidez total (TAN) mediante espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier que utiliza una celda de transmisión calentada y un tratamiento quimiométrico de los datos. Sin embargo, la complejidad de montar dicha celda de transmisión junto con las dificultades en el funcionamiento de la misma aumenta enormemente el tiempo analítico hasta el punto de permitir la ejecución de un máximo de dos muestras por día. Además, al igual que en el desarrollo del modelo de regresión multivariable, es necesario establecer una temperatura de funcionamiento, y se tendría que generar diversos modelos en virtud del hecho de que no es posible trabajar con muestras que tengan propiedades fisicoquímicas muy diferentes a una sola temperatura.

40

Las Patentes de Estados Unidos US 5 420 041 y US 5 681 749 también desvelan métodos que tienen características generales similares a las citadas en la patente anterior, sin embargo, ninguna de ellas hace posible la determinación simultánea del TAN y NAN de petróleo, cortes de petróleo y emulsiones de petróleo de tipo agua en aceite ni se demuestra que sean específicos para detección de ácidos orgánicos, como es el método de la presente invención.

45

La Patente DE 20 2006 007621 U1 describe un instrumento para la determinación espectral de alta resolución interferométrica ATR de tipos de petróleo.

50

La Patente US 5.889.683 describe un método y aparato para controlar y extender el rendimiento de fluidos lubricantes, tales como aceites lubricantes. El método implica la detección simultánea de múltiples aditivos y niveles de contaminantes en los fluidos lubricantes. Estos se determinan cuantitativamente usando un espectrómetro de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) y cualquier caída en los niveles de aditivos por debajo de los límites preestablecidos automáticamente desencadena una acción correctiva mediante la cual se utiliza un sistema de entrega controlado por ordenador para reponer los aditivos agotados.

55

El aspecto que distingue el método de la presente invención de otros métodos que comprenden el estado actual de

la técnica es el empleo de la técnica de reflectancia total atenuada (ATR), que confiere al método mayor practicidad y rapidez en la obtención de datos, posibilitando la implementación del mismo en plantas industriales para el control de procesos, principalmente con respecto a la eliminación de la acidez nafténica con mayor fiabilidad.

5 La técnica de reflectancia total atenuada se basa en el fenómeno de la reflexión total de la radiación que cae sobre la interfaz entre materiales que tienen diferentes índices de refracción. Dicha técnica se utiliza para evitar interferencias en la huella digital del espectro de películas delgadas. Es de gran utilidad para examinar materiales densos o aquellos que tienen alta absorción por lo que la transmisión no es posible.

10 Dicho tipo de problema se encuentra comúnmente en situaciones en las que el disolvente tal como, por ejemplo, el agua se comporta como interferente presentando estiramientos característicos en la misma región de absorción que la especie de interés, haciendo que el análisis por métodos tradicionales sea inviable.

15 La presente invención tiene como objeto un método basado en la técnica anterior, que presenta ventajas adicionales entre las cuales se pueden citar:

(i) lecturas de muestras de crudo que prescinden de tratamiento previo, permitiendo que la muestra contenga sal y hasta el 15 % de agua;

20 (ii) utilización del mismo modelo matemático independientemente del tipo de muestra y de las propiedades fisicoquímicas de la misma;

(iii) repetibilidad superior a la de los métodos de referencia;

25 (iv) ausencia de uso de disolvente;

(v) reducción en la eliminación de desechos.

30 Estas y otras ventajas serán obvias para los especialistas en el campo a partir de la descripción detallada de la invención.

Sumario de la invención

35 La invención proporciona un método para la determinación del índice de acidez total y el índice de ácido nafténico de una muestra de material que comprende uno o más de petróleo, cortes de petróleo y emulsiones de petróleo de tipo agua en aceite, cuyo método comprende:

40 a) análisis de la muestra por radiación infrarroja, preferiblemente a temperatura ambiente, siendo el análisis en un espectrofotómetro infrarrojo por transformada de Fourier que opera en la banda del infrarrojo medio y que posee un medio de reflectancia total atenuado;

45 b) determinación de la acidez total de la muestra, a partir de los valores obtenidos en a), haciendo referencia a una correlación, utilizando un modelo de regresión multivariante, entre los valores obtenidos mediante valoración potenciométrica de muestras de calibración con hidróxido, preferiblemente hidróxido de potasio, y valores obtenidos por análisis de las muestras de calibración por radiación infrarroja a temperatura ambiente en un espectrofotómetro infrarrojo por transformada de Fourier que opera en la banda del infrarrojo medio y que posee un medio de reflectancia total atenuado;

50 c) determinación de la acidez nafténica de la muestra, a partir de los valores obtenidos en a) más arriba, mediante referencia a una correlación, utilizando un modelo de regresión multivariante, entre los valores obtenidos por extracción en fase sólida de muestras de calibración y los valores obtenidos por análisis de las muestras de calibración por radiación infrarroja a temperatura ambiente en un espectrofotómetro infrarrojo por transformada de Fourier que opera en la banda del infrarrojo medio y que posee un medio de reflectancia total atenuado.

55 Por lo tanto, la presente divulgación se refiere a un método para la determinación del índice de acidez total y el índice de ácido nafténico de un material que comprende uno o más de petróleo, cortes de petróleo y emulsiones de petróleo de tipo agua en aceite, cuyo método comprende:

60 a) análisis del material por radiación infrarroja, preferiblemente a temperatura ambiente, siendo el análisis en un espectrofotómetro infrarrojo por transformada de Fourier que opera en la banda del infrarrojo medio y que posee un medio de reflectancia total atenuado;

b) determinación de la acidez total de ese material mediante la correlación entre los valores obtenidos mediante valoración potenciométrica con hidróxido, preferiblemente hidróxido de potasio, y los valores obtenidos en a) más arriba, utilizando un modelo de regresión multivariante;

65 c) determinación de la acidez nafténica de ese material mediante la correlación entre los valores obtenidos mediante extracción en fase sólida y los valores obtenidos en a) más arriba, utilizando un modelo de regresión multivariable.

Normalmente, el análisis espectrofotométrico se lleva a cabo a una temperatura de 21 °C a 28 °C.

El medio de reflectancia atenuada total está equipado preferiblemente con un cristal de seleniuro de zinc (ZnSe), más preferiblemente con aproximadamente 12 reflexiones.

5 El modelo de regresión multivariante se basa preferiblemente en la regresión de mínimos cuadrados parciales.

Normalmente, las frecuencias espectrales más relevantes para la construcción del modelo de regresión se encuentran en bandas de 1002 a 1351 cm^{-1} y/o de 1550 a 1822 cm^{-1} .

10 El método se caracteriza preferiblemente porque utiliza una serie de muestras de calibración para permitir alcanzar una precisión determinada previamente.

15 El método se caracteriza preferiblemente porque los ácidos orgánicos se extraen de dicho material, preferiblemente de dichos cortes de petróleo o petróleo por medio de un cartucho empaquetado, cuyo absorbente sólido preferiblemente comprende:

- a) un intercambiador de iones débil del tipo gamma-aminosilíce, seguido de desorción realizada con mezclas de acetona y metanol; y/o
- 20 b) un intercambiador de iones fuerte que comprende un soporte de sílice y un copolímero de acrilamida modificado por grupos cloruro de trimetilalquilamonio, seguido de una desorción con una mezcla, preferiblemente una mezcla de aproximadamente el 2 % en volumen de ácido fórmico en metil terc-butil éter.

25 Normalmente, el método se caracteriza porque la emulsión de tipo agua en aceite está restringida a muestras que contienen hasta el 15 % en peso de agua.

El método de la presente divulgación preferiblemente sirve para la determinación del índice de acidez total y del índice de ácido nafténico de petróleo, cortes de petróleo y emulsiones de petróleo de tipo agua en aceite a través de espectroscopía de infrarrojo medio, que comprende las siguientes etapas:

- a) Presentación de muestras de petróleo, cortes de petróleo y emulsiones de petróleo de tipo agua en aceite para su análisis por radiación infrarroja a temperatura ambiente en un espectrofotómetro infrarrojo por transformada de Fourier que opera en la banda del infrarrojo medio que posee un accesorio de reflectancia total atenuado, obteniendo los respectivos espectros infrarrojos;
- 35 b) Determinación de la acidez total de dichas muestras mediante la correlación entre los valores obtenidos por valoración potenciométrica con hidróxido de potasio y los valores obtenidos a través de los espectros de absorción obtenidos en la etapa anterior a) utilizando un modelo de regresión multivariante;
- c) Determinación de la acidez nafténica de dichas muestras mediante la correlación entre los valores obtenidos mediante la extracción en fase sólida y los valores obtenidos a través de los espectros de absorción obtenidos en la etapa anterior a) utilizando un modelo de regresión multivariable.

Breve descripción de las figuras

45 El método para la determinación del índice de acidez total (TAN) y el índice de ácido nafténico (NAN) de petróleo, cortes de petróleo y emulsiones de petróleo de tipo agua en aceite mediante espectroscopía infrarroja de rango medio, objeto de la presente invención, ahora se describirá en detalle en base a las figuras mencionadas a continuación que forman una parte integral de la presente memoria descriptiva.

50 La Figura 1 muestra valores pronosticados por el modelo de regresión multivariante y los medidos por el método ASTM D-664 para el TAN, utilizando muestras de petróleo y cortes de petróleo que tienen una acidez entre 0,05 y 15 mg de KOH por g de muestra.

55 La Figura 2 muestra los valores pronosticados por el modelo de regresión y los medidos por el método desarrollado por JONES para el NAN, utilizando muestras de petróleo y cortes de petróleo que tienen una acidez entre 0,05 y 15 mg de KOH por g de muestra.

Descripción detallada de la invención

60 Con el objetivo de entender y evaluar mejor el método para la determinación del índice de acidez total (TAN) y el índice de ácido nafténico (NAN) del petróleo, cortes de petróleo y emulsiones de petróleo de tipo agua en aceite mediante espectroscopía de infrarrojo medio, ahora se describirá en detalle por medio de las siguientes etapas.

Selección de muestras

65 Para llevar a cabo el método de la presente invención, se analizaron 206 muestras que se consideraron representativas del petróleo nacional y sus respectivos cortes, estando las muestras destinadas a determinaciones

ES 2 686 245 T3

de TAN y NAN. Las bandas TAN y NAN de dichas muestras se idearon para que oscilasen entre 0,05 y 15,0 mg de KOH por g, además de garantizar que las mismas posean propiedades fisicoquímicas suficientemente diferentes, es decir, que las muestras de calibración fueron seleccionadas para cubrir la máxima variabilidad posible que se encuentra en las muestras de validación, lo que posibilita una precisión adecuada para las determinaciones que se pretende realizar.

Obtención de espectros infrarrojos

Los espectros de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) de dichas muestras se obtuvieron a temperatura ambiente en la banda de 21 °C a 28 °C en un espectrofotómetro infrarrojo Thermo Nicolet, modelo NEXUS 670, en el rango espectral infrarrojo medio (MIR) de 650 cm⁻¹ a 4000 cm⁻¹, utilizando un accesorio de reflectancia total atenuado equipado con un cristal de seleniuro de zinc (ZnSe) que tiene aproximadamente 12 reflexiones.

Determinación de la acidez total y la acidez nafténica

En una primera etapa, los índices de acidez totales (TAN) de las muestras analizadas se determinaron mediante valoración potenciométrica con hidróxido de potasio según lo establecido por el método ASTM D-664 "Método de prueba convencional para el índice de acidez de productos petrolíferos mediante valoración potenciométrica". Para la determinación del índice de ácido nafténico (NAN) se utilizó el método de extracción en fase sólida desarrollado por JONES, mencionado anteriormente.

Los modelos de regresión multivariante se llevaron a cabo empleando el programa "Unscrambler 9.2" producido por Camo Technologies.

Los rangos espectrales seleccionados para llevar a cabo la calibración se obtuvieron del análisis preliminar de los coeficientes de regresión para una calibración del PLSR que contiene las 206 muestras de calibración que tienen TAN y NAN entre 0,05 y 15 mg de KOH/g, usándose todo el rango de 650 cm⁻¹ a 4000 cm⁻¹.

Sobre la base de dicho análisis inicial con ayuda del gráfico del coeficiente de regresión frente a las variables independientes, se realizó una selección de las bandas espectrales que permitieron minimizar el error de predicción. Las bandas de números de onda relevantes para la construcción de los modelos de regresión multivariante TAN y NAN fueron: 1002-1351 cm⁻¹ y 1550-1822 cm⁻¹.

Los datos se centraron en torno a la media y se utilizó la validación cruzada completa para la optimización. Al centrar los datos alrededor de la media, se restaron los valores de cada variable del valor medio de la variable, eliminando el requisito de un término constante en los modelos.

En virtud del hecho de que en estos experimentos se utilizaron productos con diferentes naturalezas fisicoquímicas, es decir, la población de muestras fue amplia, incluyendo un gran número de muestras de petróleo, cortes de petróleo y emulsiones de petróleo de tipo agua en aceite de varias fuentes, no se encontraron resultados inconsistentes y no se extrajo ninguna muestra de la población de datos de calibración.

Los resultados de la validación externa de los modelos de regresión para predecir TAN y NAN se muestran en las tablas 1A y 1B, respectivamente.

<u>TABLA 1A</u>		
Muestra	TAN (mg de KOH/g)	
	ASTM D664 (1)	FTIR-MIR
Petróleo A	0,78 (I); 0,70 (OB); 0,61 (IB)	1,02
Petróleo B	1,41 (I); 1,30 (OB); 1,13 (IB)	1,34
Petróleo C	1,17 (I); 1,07 (OB); 0,97 (IB)	1,35
Petróleo D	0,63 (OB)	0,42
Petróleo E	9,80 (I); 8,25 (OB); 6,67 (OB)	9,44
Corte A	2,84 (OB)	2,83
Corte B	3,15 (I); 2,95 (OB); 2,54 (IB)	2,96
Corte C	4,76 (I); 4,53 (OB); 4,29 (IB)	4,71
Corte D	13,20 (OB)	13,85
Corte E	4,73 (OB)	4,15
Corte F	5,77	5,29

(1) Norma ASTM D664 que utiliza el punto de inflexión (I) o el tampón orgánico (OB) o el tampón inorgánico (IB)

<u>TABLA 1B</u>		
Muestra	NAN (mg de KOH/g)	NAN (mg KOH/g)
	JONES (2)	FTIR-MIR
Petróleo F	0,59	0,73

Petróleo G	0,87	1,03
Petróleo H	0,86	1,01
Petróleo I	0,23	0,35
Petróleo J	7,76	7,62
Corte G	2,21	2,34
Corte H	2,50	2,33
Corte I	3,56	3,81
Corte J	13,60	12,20
Corte L	3,04	3,37
Corte M	4,35	4,43

(2) Método de JONES, DM et al., Publicado en la revista Analytical Chemistry, v. 73, págs. 703-707, 2001.

El número de variables latentes (LV = 2 en ambos modelos) para la construcción del modelo de regresión multivariante se definió mediante el análisis de la gráfica de RMSEP frente al número de LV. Los modelos seleccionados representan al menos el 95 % de la varianza total de X y el 96 % de la varianza de Y.

5 Los valores predichos para la acidez, tanto total (TAN) como nafténica (NAN), a través de FTIR-MIR, fueron muy cercanos a los valores determinados por el método convencional y por el método JONES, como se muestra en la Figura 1 para valores de TAN, en el que $R^2 = 0,9760$, y la Figura 2 para valores de NAN, en el que $R^2 = 0,9678$.

10 Para la determinación del índice de ácido nafténico (NAN) según lo recomendado por el método JONES citado anteriormente, los ácidos orgánicos se extrajeron de la muestra por medio de un absorbente sólido y se cuantificaron mediante espectroscopía de infrarrojo medio.

Obtención de curvas de calibración

15 La curva de calibración infrarroja para la determinación de TAN se llevó a cabo mediante el método PSLR, correlacionando cada medida de TAN con el método convencional ASTM D-664 en las absorbencias medidas en el espectro infrarrojo.

20 La curva de calibración infrarroja para la determinación de NAN se realizó a través de soluciones de lectura de concentración conocida de un rango comercial convencional de ácidos nafténicos por medio de la absorción máxima a aproximadamente 1710 cm^{-1} , considerando que la absorbencia de carbonilo no está influenciada por la estructura química de los ácidos presentes.

25 La muestra se absorbió en un cartucho empacquetado cuya fase sólida estaba constituida preferentemente por un intercambiador de iones débil del tipo gamma-aminosilice, seguido de la desorción llevada a cabo con mezclas de acetona y metanol. Opcionalmente puede utilizarse un intercambiador de iones fuerte basado en un soporte de sílice y un copolímero de acrilamida modificado por grupos cloruro de trimetilalquilamonio, seguido de la desorción con una mezcla al 2 % en volumen de ácido fórmico en metil terc-butil éter.

30 La metodología de determinación de NAN por lectura directa en el infrarrojo de la presente invención sin la etapa de extracción ha demostrado ser más eficiente que el método de JONES para cortes ligeros de petróleo, en el que la etapa de extracción frecuentemente da lugar a la pérdida completa de ácidos carboxílicos, indicando erróneamente la ausencia de corrosividad en la muestra.

35 Además, ha sido posible mostrar que, en muestras cuyos resultados arrojaron valores de desviación significativos en relación con los resultados obtenidos con los métodos de referencia y altos residuos en los resultados predichos por infrarrojos, hubo un error en los análisis realizados por los métodos de referencia. Este hecho se confirmó en la repetición de determinaciones de TAN mediante el método convencional ASTM D-664 en dichas muestras con resultados discrepantes, que condujeron a resultados aproximados a los obtenidos por FTIR y muy diferentes de los valores utilizados inicialmente como referencia. Los análisis de muestras de petróleo L y M que se muestran en la Tabla 2, realizados antes y después de hacer predicciones de TAN por infrarrojos, demuestran este hecho.

Muestra	TAN (mg de KOH/g)	TAN (mg de KOH/g)
	ASTM D664 (1)	FTIR-MIR
Petróleo L (antes de la predicción FTIR)	3,47 (OB)	1,46
Petróleo L (después de la predicción FTIR)	1,65 (I)-1,44 (OB)-1,20 (IB)	1,64
Petróleo M (antes de la predicción FTIR)	<0,05 (OB)	1,36
Petróleo M (después de la predicción FTIR)	1,40 (I) -1,10 (OB)	1,57

(1) Norma ASTM D664 que utiliza el punto de inflexión (I) o el tampón orgánico (OB) o el tampón inorgánico (IB)

45 El análisis de la precisión del método se llevó a cabo utilizando tres muestras representativas del modelo de regresión. Los espectros se obtuvieron a partir de muestras N, O y P con alícuotas diferentes, y la repetibilidad se

ES 2 686 245 T3

calculó siguiendo el procedimiento recomendado por el método ASTM E-177 "Práctica convencional para el uso de los términos precisión y sesgo en métodos de prueba ASTM" (aplicando la ecuación 4).

$$r = t_{95\%} \cdot 2^{1/4} \cdot S \quad (4)$$

5 en la que: S es la desviación típica de los valores obtenidos para las réplicas de las muestras y $t_{95\%}$ es la constante de Student para el 95 % del intervalo de confianza.

10 La Tabla 3 muestra los valores de la media, de la desviación típica, del nivel de confianza y de la repetibilidad de los análisis infrarrojos. También se muestran los valores de la desviación típica de diferentes mediciones de TAN mediante el método ASTM D-664 llevado a cabo en un solo laboratorio. Este estudio sugiere una buena repetibilidad de las mediciones de TAN por infrarrojos en comparación con las mediciones determinadas por el método ASTM D-664.

TABLA 3									
Muestra	ASTM D-664 (1)				FTIR-MIR				
	TAN (mg de KOH/g)	Desviación típica	Media	Nivel de conf. (95 %)	TAN (mg de KOH/g)	Desviación típica	Media	Nivel de conf. (95 %)	Repetibilidad (r)
N	2,10	0,332	1,52	0,41	1,47	0,035	1,52	0,03	0,12
	1,44				1,56				
	1,41				1,57				
	1,41				1,53				
	1,25				1,51				
					1,48				
O	10,28	0,721	9,54	0,67	9,10	0,094	9,04	0,09	0,32
	10,33				9,13				
	9,16				8,98				
	9,34				9,09				
	8,26				8,86				
	9,89				9,08				
9,51	9,04								
P	4,38	0,377	4,20	0,35	5,52	0,036	5,49	0,03	0,12
	4,73				5,55				
	4,38				5,47				
	4,18				5,47				
	4,19				5,50				
	3,52				5,44				
3,99	5,51								

(1) Norma ASTM D664, utilizando el tampón orgánico (OB) como referencia

15 Aplicabilidad del Método a emulsiones

20 Con el objetivo de evaluar la aplicabilidad del método de determinación de TAN por FTIR para emulsiones, se evaluaron muestras de petróleo que contenían hasta el 15 % en peso de agua. El modelo de regresión multivariante llevado a cabo en muestras de petróleo y cortes de petróleo proporciona buenos resultados, incluso en ausencia de emulsiones en la matriz de muestras de entrenamiento, como muestran los ejemplos en la Tabla 4.

25 A medida que aumenta el contenido de agua, un aumento en el número de variables latentes en dicho modelo mejora la capacidad predictiva del valor de TAN. Este es el caso para muestras que tienen un contenido de agua superior al 5 %. Se sabe que la presencia de agua influye en la determinación de TAN mediante el método ASTM D-664. En algunas muestras evaluadas que contenían entre el 15 % y el 50 % de agua, los valores pronosticados de TAN por FTIR fueron mejores que los determinados por el método de referencia y coherentes con los obtenidos después de la deshidratación de la muestra.

ES 2 686 245 T3

TABLA 4							
Muestra	Contenido de agua, % (1)	TAN la norma ASTM D664 (2) (mg de KOH/g)	Temper. (°C)	LV TAN predichas = 2 (3)		LV TAN predichas = 3 (3)	
				Predicho	Desviación	Predicho	Desviación
Q	0,15	3,55; 3,27	22	3,28	1,23	2,75	0,54
R	1,13	3,00; 3,20	22	3,17	0,62	2,89	0,29
S	6,00	2,94; 2,92	23	3,69	1,31	3,09	0,74
T	4,15	3,14	25	3,72	1,13	3,19	0,47
U	2,70	3,19	25	3,67	1,54	2,96	0,55
V	11,02	2,91	25	3,64	0,55	3,37	0,24
X	14,63	2,80	25	3,71	1,83	2,87	0,55

(1) Contenido de agua por el método de Karl Fisher (norma ASTM E203);
 (2) Norma ASTM D-664, que utiliza tampón orgánico (OB) como referencia;
 (3) Número de variables latentes (LV).

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para la determinación del índice de acidez total y del índice de ácido nafténico de una muestra de material que comprende uno o más de petróleo, cortes de petróleo y emulsiones de petróleo de tipo agua en aceite, cuyo método comprende:
- 10 a) análisis de la muestra por radiación infrarroja, preferiblemente a temperatura ambiente, siendo el análisis en un espectrofotómetro infrarrojo por transformada de Fourier que opera en la banda del infrarrojo medio y que posee un medio de reflectancia total atenuado;
- 15 b) determinación de la acidez total de la muestra, a partir de los valores obtenidos en a), haciendo referencia a una correlación, utilizando un modelo de regresión multivariante, entre los valores obtenidos mediante valoración potenciométrica de muestras de calibración con hidróxido, preferiblemente hidróxido de potasio, y valores obtenidos por análisis de las muestras de calibración por radiación infrarroja a temperatura ambiente en un espectrofotómetro infrarrojo por transformada de Fourier que opera en la banda del infrarrojo medio y que posee un medio de reflectancia total atenuado;
- 20 c) determinación de la acidez nafténica de la muestra, a partir de los valores obtenidos en a) más arriba, mediante referencia a una correlación, utilizando un modelo de regresión multivariante, entre los valores obtenidos por extracción en fase sólida de muestras de calibración y los valores obtenidos por análisis de las muestras de calibración por radiación infrarroja a temperatura ambiente en un espectrofotómetro infrarrojo por transformada de Fourier que opera en la banda del infrarrojo medio y que posee un medio de reflectancia total atenuado.
- 25 2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el análisis por espectrofotómetro se lleva a cabo a una temperatura de 21 °C a 28 °C.
- 30 3. Un método de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que** dichos medios de reflectancia atenuada total están equipados con un cristal de seleniuro de zinc (ZnSe) que preferiblemente tiene aproximadamente 12 reflexiones.
- 35 4. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, 2 o 3, **caracterizado por que** el modelo de regresión multivariante se basa en la regresión de mínimos cuadrados parciales.
5. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** las frecuencias espectrales más relevantes para la construcción del modelo de regresión se encuentran en bandas de 1002 a 1351 cm^{-1} y/o de 1550 a 1822 cm^{-1} .
- 40 6. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** utiliza varias muestras de calibración para permitir la consecución de una precisión determinada previamente.
- 45 7. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** los ácidos orgánicos se extraen de dicho material, preferiblemente de dichos cortes de petróleo o petróleo por medio de un cartucho empaquetado, cuyo absorbente sólido comprende preferiblemente:
- a) un intercambiador de iones débil del tipo gamma-aminosilice, seguido de desorción realizada con mezclas de acetona y metanol; y/o
- b) un intercambiador de iones fuerte que comprende un soporte de sílice y un copolímero de acrilamida modificado por grupos cloruro de trimetilalquilamonio, seguido de una desorción con una mezcla, preferiblemente una mezcla de aproximadamente el 2 % en volumen de ácido fórmico en metil terc-butil éter.
- 50 8. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la emulsión de tipo agua en aceite está restringida a muestras que contienen hasta el 15 % en peso de agua.

FIG. 1

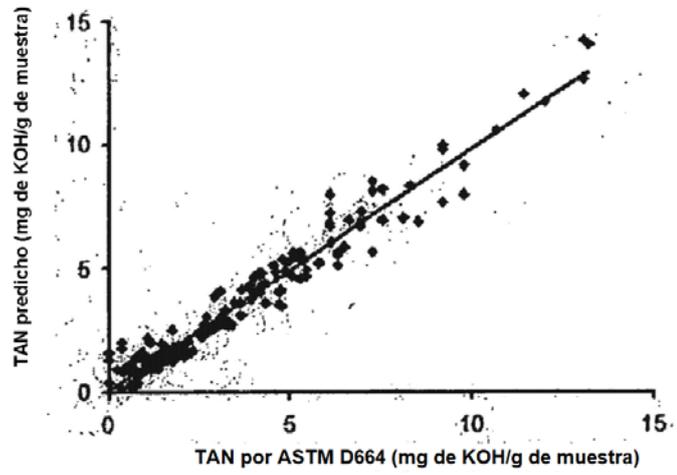


FIG. 2

