

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 731 891**

51 Int. Cl.:

G01N 21/35 (2014.01)

G01N 33/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.10.2009 PCT/US2009/061270**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.04.2010 WO10048143**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.10.2009 E 09744537 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.05.2019 EP 2350615**

54 Título: **Método para predecir la estabilidad de corrientes de proceso de hidrocarburos usando espectros de infrarrojo cercano**

30 Prioridad:

20.10.2008 US 254519

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

19.11.2019

73 Titular/es:

**NALCO COMPANY (100.0%)
1601 West Diehl Road
Naperville, IL 60563-1198, US**

72 Inventor/es:

SHARPE, RON

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 731 891 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 predecir la estabilidad de corrientes de proceso de hidrocarburos usando espectros de infrarrojo cercano

Campo técnico

- 5 Esta invención se refiere en general a la predicción de la estabilidad de corrientes de proceso de hidrocarburos. Más específicamente, la invención se refiere a la creación de un modelo de correlación para predecir la estabilidad de corrientes de proceso de hidrocarburos usando la absorbancia del infrarrojo cercano. La invención tiene particular relevancia para predecir la estabilidad de una corriente de proceso de hidrocarburos midiendo una absorbancia del infrarrojo cercano y comparando la absorbancia medida frente a un modelo de correlación.

10 Antecedentes

El petróleo crudo contiene típicamente varios cientos de miles de compuestos. Un sistema de análisis simplificado común clasifica estos compuestos en cuatro grupos según su solubilidad. Este sistema se conoce como análisis "SARA", donde los grupos son saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos. Los menos solubles de estos grupos son los asfaltenos, que se pueden estabilizar por asociación con resinas y/o compuestos aromáticos, pero se desestabilizan por asociación con compuestos saturados. Los asfaltenos típicamente existen como una dispersión estabilizada a nanoescala en la mezcla de resina, compuestos aromáticos y saturados. Si se altera el equilibrio de estos componentes, como puede ocurrir durante el craqueo térmico, pueden surgir condiciones donde los asfaltenos precipitan de la disolución. Entre otros problemas, este craqueo térmico puede conducir a la formación de coque a altas temperaturas y al lodo en los residuos de alquitrán de la unidad de viscorreducción.

20 Los asfaltenos son de particular interés para la industria del petróleo debido a su efecto de deposición en los equipos de producción. Los asfaltenos también imparten una alta viscosidad a los petróleos crudos, lo que afecta negativamente a la producción. La concentración variable de asfaltenos en los petróleos crudos dentro de reservorios individuales crea una gran cantidad de problemas de producción. El refinado de crudos más pesados plantea problemas a los productores y refinadores de petróleo. Durante la producción, la precipitación no deseada de asfaltenos causa el taponamiento de pozos. Durante el refinado, los asfaltenos causan ensuciamiento en el intercambiador de calor de la refinería, así como envenenamiento del catalizador por coquización o unión de sitios activos con metales pesados.

Los asfaltenos en el petróleo crudo, fueloil, residuos de destilación y similares son insolubles en heptano en su punto de ebullición y solubles en benceno en su punto de ebullición. Típicamente, son sólidos de negro a marrón oscuro que tienen una estructura molecular de anillos aromáticos polinucleares con cadenas laterales de alquilo y heteroátomos, tales como nitrógeno, oxígeno y azufre. Estas características de solubilidad permiten su medición indirecta.

Por ejemplo, la patente de EE.UU. 4 940 900 de Lambert describe la medición del umbral de floculación de un producto de petróleo que contiene asfaltenos por adición continua de un agente precipitante y medición de la radiación de infrarrojo cercano transmitida a través de una muestra del producto en relación con la cantidad de agente precipitante añadido. El método requiere la adición tanto de un disolvente como de agente precipitante al producto ensayado que contiene asfaltenos. La patente de EE.UU. N° 5 452 232 de Espinosa et al., describe un método para determinar las propiedades y el rendimiento de un producto de conversión de hidrocarburos a partir del espectro de NIR de la materia prima. También se ha usado infrarrojo medio para determinar los grupos funcionales en asfaltenos por la relación de metilos, carbonos parafínicos y nafténicos, y longitud de cadena lateral de alquilo.

La práctica actual para determinar la estabilidad de asfaltenos de las corrientes de proceso de hidrocarburos implica el uso de alguna forma de un método de separación de fase con heptano. En ese método, se añade heptano a una muestra de una corriente de proceso de hidrocarburos, que diluye la muestra y disminuye su absorbancia. En el punto final, la absorbancia comienza a aumentar debido a la precipitación de asfaltenos (u otro compuesto aromático condensado). La estabilidad de los asfaltenos se calcula entonces basándose en las lecturas de absorbancia. Un método típico de este tipo se describe en detalle en el "Standard Test Method for Determination of Intrinsic Stability of Asphaltene-Containing Residues, Heavy Fuel Oils, and Crude Oils (n-Heptane Phase Separation; Optical Detection)", publicado por ASTM International en mayo de 2005 con "Designación D7157-05". Además de requerir mucho tiempo, una desventaja de este método es que requiere múltiples diluciones de la muestra, cada una de las cuales se valora con el disolvente n-heptano para su evaluación. Estos métodos también limitan significativamente la capacidad de optimizar el proceso de craqueo, especialmente en condiciones de cambios frecuentes en el tipo de petróleo crudo en la corriente de alimentación.

El documento WO-A-2004/042375 describe un método para proporcionar análisis rápidos en línea de composiciones químicas tales como corrientes de procesos químicos, que usa espectroscopia de infrarrojo cercano (NIR) en combinación con quimiometría. Se proporciona un sistema espectroscópico de NIR que comprende una sonda de transreflectancia o una de transmitancia acoplada a través de cables de fibra óptica a una fuente de luz blanca estable y un espectrógrafo, la sonda se inserta en una muestra de ensayo o corriente de proceso que se va a analizar, se envía un haz de luz blanca estable de intervalo de longitud de onda seleccionado a la sonda y los espectros

obtenidos se registran y se correlacionan con los datos de referencia para obtener una medición rápida del análisis deseado.

- 5 S. Asomaning, "Test Methods for Determining Asphaltine Stability in Crude Oils", *Petroleum Science and Technology*, vol. 21, No. 3-4, 1 de enero de 2003, páginas 581-590, se refiere al alto coste de solucionar el depósito de asfaltenos en la producción y el procesamiento de petróleo crudo, lo que ha requerido el desarrollo de métodos de ensayo para determinar la estabilidad de los asfaltenos en petróleos crudos, y describe la predicción de la estabilidad de los asfaltenos en petróleos crudos de diferente gravedad API usando la prueba de la mancha de Oliensis, el índice de inestabilidad Coloidal, la relación Asfalteno-Resina y un método de valoración de disolventes con detección de sólidos por NIR.
- 10 N. Aske et al, "Asphaltine Aggregation from Crude Oils and Model Systems Studied by High-Pressure NIR Spectroscopy", *Energy and Fuels*, vol. 16, 9 de agosto de 2002, páginas 1287-1295, describe un estudio de la agregación de asfaltenos por reducción drástica de la presión tanto en un petróleo crudo vivo como en sistemas modelo de asfaltenos en disolventes de tolueno/pentano. La espectroscopia de NIR que usa una celda de NIR de alta presión se usa para estudiar el inicio de la agregación de asfaltenos. Se muestra que el comportamiento de agregación de los asfaltenos en los sistemas modelo se parece al comportamiento de agregación para el petróleo crudo. Se muestra que la espectroscopia de NIR en combinación con el análisis de componentes principales es una herramienta eficiente para detectar tanto los puntos de burbuja como las presiones de inicio de la agregación de asfaltenos en sistemas de alta presión.
- 15 M. Fossen et al, "Solubility Parameters based on IR and NIR Spectra: I. Correlation to Polar Solutes and Binary Systems", *Journal of Dispersion Science and Technology*, vol. 26, No.2, 1 de marzo de 2005, páginas 227-241, se ocupa de la correlación de los espectros de IR e NIR con los parámetros de solubilidad de Hildebrand y Hansen mediante el uso del análisis de datos multivariantes, por el que se desarrollaron modelos de PLS-1 y se usaron para predecir parámetros de solubilidad para disolventes, petróleos crudos y fracciones de SARA. El estudio indicaba que es posible la correlación de los parámetros de solubilidad con los espectros de IR y NIR y que puede ser posible desarrollar modelos que puedan predecir las polaridades de los petróleos crudos y las fracciones de petróleos crudos tales como resinas y asfaltenos.
- 20
- 25

Por lo tanto, existe una necesidad continua de métodos mejorados para determinar la estabilidad en corrientes de proceso de hidrocarburos. Existe una necesidad particular para determinar de manera rápida y eficiente la estabilidad de la corriente de proceso con cambios frecuentes en el tipo de alimentación.

30 **Resumen**

Esta invención se refiere a un método para predecir la estabilidad en una corriente de proceso de hidrocarburos usando un espectro de infrarrojo cercano combinado con un modelo de correlación. El método se define en la reivindicación 1.

En una realización preferida, el método incluye las características de la reivindicación dependiente 15.

- 35 Es una ventaja de la invención proporcionar un método para predecir la estabilidad de una corriente de proceso de hidrocarburos definiendo un intervalo de los espectros de NIR e incorporando la absorbancia medida en una o más funciones matemáticas.

- 40 Otra ventaja de la invención es proporcionar un método para recoger datos de estabilidad de una pluralidad de corrientes de proceso de hidrocarburos y crear un modelo de correlación a partir de esos datos para permitir el cálculo una estabilidad prevista basada únicamente en mediciones espectrales de NIR.

Una ventaja adicional de la invención es proporcionar un método para analizar una muestra de alimentación para seleccionar un modelo de correlación óptimo para usar en el análisis de la muestra de residuo de craqueo correspondiente.

- 45 Una ventaja adicional de la invención es proporcionar un método mejorado y eficiente para analizar muestras de residuos de craqueo, que reduce la cantidad de tiempo requerido en comparación con las metodologías existentes.

Otra ventaja de la invención es proporcionar un método fácil de usar para analizar muestras de residuos de craqueo, que requieren menos habilidad y formación que las metodologías actuales.

Otra ventaja más de la invención es proporcionar un método en línea para analizar muestras de residuos de craqueo para optimizar el proceso de craqueo.

- 50 Se describen características y ventajas adicionales en el presente documento, y serán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada, figuras y ejemplos.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 ilustra la precisión de los valores de estabilidad predichos usando un modelo de correlación

representativo.

5 La Figura 2 muestra una gráfica de absorbancia de ejemplo de una concentración de visstar (por sus siglas en inglés *visbreaker tar*) de 25% valorada con n-heptano. En un punto, el equilibrio de solubilidad en la disolución hace que los asfaltenos disueltos precipiten como partículas negras. Esta precipitación crea un aumento repentino en la absorbancia y es el punto final de la valoración.

La Figura 3 representa la obtención de $FR_{m\acute{a}x}$ y $1/X_{m\acute{i}n}$, donde $FR_{m\acute{a}x}$ es la relación de floculación cuando $1/X = 0$ y $1/X_{m\acute{i}n}$ es una medida del volumen de heptano necesario para la floculación en el petróleo sin diluir.

La Figura 4 muestra una gráfica de absorbancia del espectro de NIR típica para el residuo de viscorreducción.

10 La Figura 5 muestra una caracterización de PCA de ejemplo de espectros de NIR de alimentación, como se explica en el ejemplo 4.

La Figura 6 ilustra un ejemplo de la estabilidad predicha por el método de la invención en comparación con la estabilidad determinada experimentalmente, como se explica en el ejemplo 4.

Descripción detallada

15 El método descrito se puede aplicar a cualquier número de corrientes de proceso o refinería en las que los componentes de asfaltenos están estabilizados o solubilizados y no se limita a ningún tipo particular de corriente de proceso de hidrocarburos. Los ejemplos representativos incluyen petróleo crudo (que abarca la variedad desde con alto contenido asfáltico o ácido a bajo contenido asfáltico o dulce), alimentaciones de fondo de destilación atmosférica, productos residuales, alimentaciones de fondo de unidad de vacío de crudo, petróleo crudo canalizado, productos de desasfaltado de fondos con disolventes y otras corrientes de refinería. El método también se puede aplicar, por ejemplo, a fueloil pesado. La aplicación del método descrito se contempla en cualquier tipo de producto petrolífero en cualquier fase del proceso de refino en la que los asfaltenos se estabilizan o solubilizan. Dependiendo del tipo de muestra usada, el número de muestras requeridas para producir un modelo de correlación predictiva precisa puede variar, como se explica con más detalle a continuación.

20 El método se refiere a la predicción de la estabilidad en una corriente de proceso de hidrocarburos usando mediciones de absorbancia de espectros de NIR combinadas con un modelo de correlación. El método incluye numerosas etapas y la generación de conjuntos de datos para crear el modelo de correlación. En una realización preferida, la estabilidad de cada una de una pluralidad de muestras de la corriente de proceso de hidrocarburos se mide usando cualquier técnica adecuada. Una de dichas técnicas es la separación de fases con n-heptano como se describe en la Designación ASTM: D7157-05, publicada como "Standard Test Method for Determination of Intrinsic Stability of Asphaltene-Containing Residues, Heavy Fuel Oils, and Crude Oils (n-Heptane Phase Separation; Optical Detection)". Este conjunto de mediciones produce un primer conjunto de datos que se usa junto con uno o más conjuntos de datos adicionales para crear el modelo de correlación.

25 Basado en el primer conjunto de datos, el método incluye seleccionar uno o más números de onda en el espectro de NIR como un primer espectro. Para cada muestra que tiene su estabilidad medida, se mide una absorbancia correspondiente a cada una de la pluralidad de esas muestras para producir un segundo conjunto de datos. El primer conjunto de datos y el segundo conjunto de datos después se incorporan a una función matemática para crear el modelo de correlación.

30 En una realización, el método incluye clasificar la pluralidad de muestras basándose en el primer conjunto de datos y/o el segundo conjunto de datos. La clasificación se hace típicamente de una de dos maneras. En una realización, por ejemplo en procesos de craqueo térmico, junto con cada muestra del residuo de craqueo (visstar en el caso de unidad de viscorreducción), se toma una muestra correspondiente de la alimentación a la unidad, de la que se obtiene el residuo de craqueo. Los espectros de NIR de las alimentaciones se registran y analizan mediante una técnica de clasificación estadística, tal como el análisis de componentes principales, análisis de redes neuronales, etc., para crear un tercer conjunto de datos. La clasificación para la modelización del primer y segundo conjunto de datos se basa en este tercer conjunto de datos. En una realización alternativa, se usan los espectros de NIR de las propias muestras de residuos de craqueo en el análisis de clasificación inicial. Después se obtienen modelos por mínimos cuadrados parciales (PLS) separados para los diferentes grupos de clasificación identificados.

35 El modelo de correlación se puede usar para predecir un valor de estabilidad para una o más muestras adicionales seleccionando uno o más números de onda en el espectro de NIR como un segundo espectro y usando el segundo espectro para medir un valor de absorbancia para la(s) muestra(s) adicional(es). El método incluye además calcular un valor de estabilidad previsto correspondiente a la(s) muestra(s) adicional(es) usando la absorbancia medida en el segundo espectro como entrada para el modelo de correlación y recibiendo como resultado la estabilidad prevista. En una realización, el primer espectro y el segundo espectro se solapan al menos parcialmente. En otra realización, el primer espectro y el segundo espectro son idénticos. Debe apreciarse que, en general, las diferencias en los espectros de NIR son sutiles y parecen casi idénticos a simple vista. Típicamente, se observarán pequeños hombros y ensanchamiento de picos.

Típicamente, la región principal del espectro de NIR que contiene información predictiva de la estabilidad y que incluye el primer espectro y/o el segundo espectro, tiene números de onda de aproximadamente $7\,500\text{ cm}^{-1}$ a aproximadamente $4\,000\text{ cm}^{-1}$. La selección de regiones del espectro de NIR para incluir en el modelo se realiza típicamente mediante un proceso iterativo que usa el análisis de PLS (u otra función adecuada) y software estadístico adecuado conocido en la técnica. Los modelos para diferentes clasificaciones para diferentes grados de robustez se pueden basar en diferentes regiones del espectro. Un modelo se puede basar, por ejemplo, en una o más regiones, tal como basarse en tres regiones que incluyen de aproximadamente $4\,400\text{ cm}^{-1}$ a aproximadamente $4\,200\text{ cm}^{-1}$, de aproximadamente $5\,600\text{ cm}^{-1}$ a aproximadamente $5\,900\text{ cm}^{-1}$, y de aproximadamente $7\,000\text{ cm}^{-1}$ a aproximadamente $7\,500\text{ cm}^{-1}$. Alternativamente, se puede usar una sola región, tal como de aproximadamente $4\,500\text{ cm}^{-1}$ a aproximadamente $4\,000\text{ cm}^{-1}$. La región seleccionada también puede depender de cualquier preprocesamiento que se haya llevado a cabo en los datos de absorbancia espectral básicos, que pueden incluir la corrección de la línea de base, el cálculo de las derivadas de primer o segundo orden u otras técnicas adecuadas.

Aunque se puede detectar una variedad de compuestos aromáticos altamente condensados cuando se determina o predice la estabilidad de una muestra en particular, los asfaltenos y/o los residuos que contienen asfaltenos son típicamente las especies detectadas. Cuando se crea el primer conjunto de datos que comprenderá parte de la información usada para crear el modelo de correlación usando la función matemática, la pluralidad de muestras medidas puede ser, en realizaciones alternativas, de una misma corriente de proceso de hidrocarburos o de una corriente de proceso de hidrocarburos diferente. Por ejemplo, se puede obtener un subconjunto de la pluralidad de muestras de un tipo particular de corriente de proceso de hidrocarburos (p. ej., fracción de fondo, fueloil mezclado, gasoil, etc.) en un lugar particular y otro subconjunto se puede obtener del mismo tipo de corriente de proceso de hidrocarburos en otro lugar. Los valores de estabilidad medidos de las muestras de los dos lugares se pueden combinar para formar un conjunto de datos.

Está contemplado que dichos conjuntos de datos se pueden formar a partir de muestras obtenidas de una, dos o más corrientes de proceso de hidrocarburos del mismo tipo, en la misma ubicación o en diferentes ubicaciones. También se pueden usar corrientes de proceso en diferentes ubicaciones y de un tipo diferente. En este último caso, los diferentes tipos de corrientes de proceso típicamente deben ser compatibles desde el punto de vista de los espectros de NIR. Típicamente, este método es aplicable a corrientes de proceso de hidrocarburos donde la estabilidad de la disolución de asfaltenos (u otras especies aromáticas altamente condensadas) depende de la capacidad de disolución del disolvente o componente dispersante del hidrocarburo. La estabilidad de la disolución también depende generalmente del equilibrio de los componentes saturados y aromáticos que componen el disolvente o componente dispersante.

En una realización, las muestras (incluyendo las muestras para crear el primer conjunto de datos, el segundo conjunto de datos, otros conjuntos de datos y las muestras a predecir) se obtienen de una corriente de proceso de hidrocarburos no craqueada. En otra realización, dichas muestras se obtienen de una corriente de proceso de hidrocarburo craqueado. Los conjuntos de muestras se podrían obtener de una multitud de fuentes que incluyen, por ejemplo, petróleos crudos; residuos de destilación atmosférica de petróleo crudo; residuos de destilación al vacío de petróleo crudo; fueloiles pesados mezclados; o residuos del proceso de craqueo térmico que contienen asfaltenos, asfaltenos craqueados o especies policíclicas que se han generado durante el proceso de craqueo.

Otras caracterizaciones potenciales de una alimentación de hidrocarburos pueden incluir residuos atmosféricos o residuos pesados de vacío en términos de su potencial de ensuciamiento, o un índice básico de "Estabilidad". Las características podrían estar relacionadas con el ensuciamiento de precalentamiento del crudo, ensuciamiento del horno de vacío, ensuciamiento del horno de viscorreducción, ensuciamiento del horno del coquizador o similares.

Muchas de estas características se reflejan en cierto grado en los espectros de NIR, lo que permite predecir el análisis SARA para petróleos crudos a partir de esos espectros usando una correlación matemática. Dichas características predichas resultan de un complejo equilibrio de una amplia variedad de componentes. Por ejemplo, cuando se desarrolló una correlación entre los espectros de NIR y la estabilidad, se recogió una variedad de "vistars" y la estabilidad se determinó por un método estándar y los espectros de NIR se registraron en condiciones específicas. En este ejemplo, se usó un análisis de mínimos cuadrados parciales para desarrollar una correlación entre ciertas regiones del espectro de NIR y la estabilidad. Se pueden generar varios modelos con diferentes grados de predictibilidad dependiendo de factores, tales como las regiones específicas de los espectros usados y el tipo de preprocesamiento realizado con los espectros (es decir, usando corrección de fondo, tomando derivadas, otras funciones matemáticas y transformaciones, etc.). Algunos de estos modelos tienen grados muy similares de predictibilidad.

En general, un modelo de correlación que incluye conjuntos de datos de una amplia variedad de corrientes de procesos diferentes produce un modelo más robusto. Cuanto más amplia sea la "clase" de materiales incorporados en un modelo de correlación, más robusto y poderoso será el modelo de correlación resultante. En ciertos casos, dicho modelo robusto puede tener intervalos de confianza mayores para el resultado predicho. A la inversa, una clase más estrecha de materiales típicamente produce una correlación más precisa, pero entonces el modelo se limita a una variedad más reducida de materiales o corrientes de procesos. La definición de dichas "clases" de materiales sería evidente para los expertos en la técnica. Una estrategia representativa incluye el uso de los espectros de NIR de muestras no craqueadas para clasificar las muestras craqueadas correspondientes que se van

a analizar y usar esos grupos de muestras para construir diferentes modelos de correlación. Normalmente, se requiere una amplia variedad de alimentaciones no craqueadas en la unidad de craqueo real para definir dichas clasificaciones, mientras que en otros casos, tales como la mezcla de fueloil, gasoil, etc., pueden ser suficientes menos muestras para producir un modelo adecuado. La figura 1 ilustra la precisión de los valores de estabilidad predichos usando un modelo de correlación de PLS representativo (rango indica el número de componentes principales en el modelo de correlación particular usado).

De acuerdo con una realización, dicho esquema de clasificación generalmente requeriría realizar dos espectros inicialmente, uno para la alimentación para determinar qué modelo de regresión usar, y un segundo para una o más de las muestras de craqueo para calcular la estabilidad o valor "S". Los espectros de la muestra de craqueo se procesarán en dos etapas, inicialmente mediante análisis de clasificación (p. ej., análisis de componentes principales), seguido de un análisis para la estabilidad o valor "S" usando un modelo de correlación adecuado. Alternativamente, los espectros de NIR de las muestras de residuos de craqueo se podrían usar en el análisis de clasificación inicial. Después se pueden derivar modelos separados (p. ej., PLS) para los diferentes grupos de clasificación identificados. En este caso, el análisis de espectros de NIR ocurre en dos etapas. La primera etapa incluye un modelo de clasificación de componentes principales para determinar la clase y el modelo de correlación asociado. La segunda incluye aplicar la técnica de análisis adecuada (p. ej., PLS) para predecir la estabilidad.

Debe apreciarse que se puede usar cualquier técnica matemática y/o técnica estadística que pueda incorporar lógicamente el primer y segundo conjunto de datos para producir el modelo de correlación. En una realización, la función matemática incluye un método de tratamiento estadístico. En otra realización, la función matemática incluye cualquier protocolo manual o basado en algoritmos informáticos adecuado para producir el modelo de correlación. Tipos representativos de funciones matemáticas que incluyen, pero no se limitan a regresión lineal, regresión no lineal y análisis de redes neuronales. Debe apreciarse que cualquier método de correlación general sería aplicable para este método descrito. En una realización, el modelo o función particular usado para crear el modelo de correlación se puede cambiar o ajustar dependiendo de los conjuntos de datos generados y adquiridos.

En realizaciones alternativas, la absorbancia de NIR se puede leer en línea (de forma continua o intermitente) y, usando la estrategia de clasificación/correlación descrita, la determinación de la estabilidad o valor "S" podría ser automática. Dichas mediciones en línea se pueden analizar en tiempo real o con un retraso definido por el usuario o de otro tipo. Por ejemplo, las mediciones en línea se pueden llevar a cabo utilizando un dispositivo de flujo continuo lateral, en línea u otro adecuado.

Se puede usar un operador manual o un dispositivo electrónico que tenga componentes tales como un procesador, dispositivo de memoria, medio de almacenamiento digital, tubo de rayos catódicos, pantalla de cristal líquido, pantalla de plasma, pantalla táctil u otro monitor, y/u otros componentes para ejecutar todos o partes del método descrito. En ciertos casos, el controlador se puede hacer funcionar para la integración con uno o más circuitos integrados de aplicaciones específicas, programas, instrucciones o algoritmos ejecutables por ordenador, uno o más dispositivos cableados, dispositivos inalámbricos y/o uno o más dispositivos mecánicos. Algunas o todas las funciones del sistema del controlador pueden estar en una ubicación central, tal como un servidor de red, para su comunicación a través de una red de área local, red de área extensa, red inalámbrica, conexión a internet, conexión de microondas, conexión de infrarrojos y similares. Además, se pueden incluir otros componentes, tales como un acondicionador de señales o un monitor del sistema, para facilitar los algoritmos de procesamiento de señal. También está contemplado que se pueden usar cualesquiera sensores, acopladores, conectores u otros equipos de medición/transmisión de datos necesarios para capturar y transmitir datos.

Lo anterior puede entenderse mejor por referencia a los siguientes ejemplos, que están destinados solo para fines ilustrativos y no pretenden limitar el alcance de la invención.

Ejemplo 1

Para una serie de 24 muestras de visar, la "estabilidad" y los espectros de NIR se determinaron usando la metodología estándar aceptada. Usando una metodología estadística de mínimos cuadrados parciales, se desarrolló un modelo de correlación entre la medición de estabilidad estándar y la medición de absorbancia en regiones seleccionadas del espectro de NIR. El modelo se validó utilizando una técnica de validación cruzada, donde una muestra en un momento se dejó fuera del modelo de correlación y se predijo a partir de esa correlación.

Para los fines de este ejemplo, la estabilidad de una serie de muestras de visar se determinó de acuerdo con el método ASTM Designación: D7157-05, publicado como "Standard Test Method for Determination of Intrinsic Stability of Asphaltene-Containing Residues, Heavy Fuel Oils, and Crude Oils (n-Heptane Phase Separation; Optical Detection)". Este método adopta un modelo del petróleo que cubre el concepto general de estabilidad de asfaltenos en una matriz de petróleo. Por ejemplo, el petróleo se puede modelizar como si consistiera en asfaltenos que existen como una dispersión coloidal estable en una matriz de petróleo.

Se prepararon tres diluciones para cada muestra de visar usando tolueno como un diluyente, de aproximadamente el 25%, 50% y 70% de concentración. A su vez, las muestras diluidas se proporcionaron a un aparato equipado con un agitador y una sonda óptica para medir la absorbancia de la solución. La disolución se valoró con heptano y la

absorbancia se midió en función del heptano añadido, como se describe en la Designación ASTM: D7157-05. La valoración con n-heptano produce inicialmente una reducción de la absorbancia en función de la dilución. En algún momento, el equilibrio de solubilidad en la solución hace que los asfaltenos disueltos precipiten como partículas negras. Esta precipitación crea un aumento repentino en la absorbancia y es el punto final de la valoración. La relación de tolueno a heptano en la disolución en este punto final se denomina "Relación de floculación" ("FR"). La figura 2 ilustra una gráfica de absorbancia típica para dicha valoración con una concentración de visitar de 25%. Se determinó la FR para cada concentración de visitar.

Se representó gráficamente la FR frente a la relación de visitar a disolvente (es decir, tolueno + heptano) que existía en el punto final, denominada $1/X$. Después se representó gráficamente una recta de regresión lineal de mínimos cuadrados para los tres puntos (mostrada en la FIG. 3). Se determinaron dos puntos por extrapolación de esta gráfica: (i) FR_{máx}: la relación de floculación cuando $1/X = 0$ y (ii) $1/X_{mín}$: que es una medida del volumen de heptano necesario para la floculación en el petróleo sin diluir. Estos datos se usaron para calcular los siguientes tres parámetros de estabilidad del petróleo: (i) S_a : capacidad de peptización de los asfaltenos en el visitar (es decir, una medida de la solubilidad inherente de los asfaltenos); (ii) S_o : poder de peptización de la matriz de petróleo (es decir, capacidad de la matriz de petróleo para estabilizar/solubilizar asfaltenos); y (iii) S : estabilidad intrínseca del petróleo (es decir, medida de la estabilidad de los asfaltenos en este sistema de petróleo en particular). Donde, $S_a = 1 - FR_{máx}$; $S_o = (FR_{máx}) \times (1 + X_{mín})$; y $S = 1 + X_{mín}$.

Los espectros de NIR de las muestras se determinaron usando un instrumento Bruker MPA FTNIR. Las mediciones se realizaron en modo de transmisión utilizando una celda de longitud de recorrido de 0,2 mm. Los espectros se registraron a una temperatura de la muestra de 60°C. En la figura 4 se muestra un ejemplo de un espectro de NIR típico de visitar.

Ejemplo 2

Este ejemplo es un modelo para predecir la estabilidad basado en un análisis de mínimos cuadrados parciales de 24 muestras "visitar" usando la técnica descrita en el ejemplo 1. Este modelo cubre regiones del espectro de NIR que incluyen de 6102 a 5446 cm^{-1} y de 4601 a 4247 cm^{-1} y usa 7 componentes principales. Los componentes son variables estadísticas ortogonales derivadas del análisis de PLS. Los parámetros estadísticos para el modelo eran $R^2 = 0.948$ y $RMSEV = 0.0423$. Los resultados representativos se muestran para tres de las muestras en la Tabla 1.

Tabla 1

Estabilidad "S" real	Estabilidad "S" predicha
1.70	1.64
1.45	1.53
1.98	2.05

Ejemplo 3

En principio, el sistema descrito podría adaptarse para la vigilancia en línea. Una corriente lateral del producto de fondos de visitar de craqueo se podría alimentar a una unidad de vigilancia donde se podría medir el espectro de NIR. Un sistema informático sería operable para comparar el espectro de visitar con el modelo de correlación y calcular el resultado de estabilidad predicho. Este resultado se podría transmitir a un sistema de control y actuar de forma manual o integrada en un esquema de control por el cual, según el resultado, la rigurosidad del proceso de craqueo térmico se aumentaría o disminuiría. El modelo de calibración específico para este modo de operación se podría determinar automáticamente con un sistema en línea similar que vigila la alimentación a la unidad. Alternativamente, debido a que solo es necesario ensayar la alimentación cada vez que cambia, el aumento o la disminución requeridos en la rigurosidad del craqueo térmico también se podría determinar tomando muestras de la alimentación para el análisis y seleccionando manualmente el modelo de correlación para el análisis de visitar.

Ejemplo 4.

El desarrollo inicial de modelo(s) de calibración para implementar el método de la invención puede incluir recoger muestras tanto de alimentación como de visitar (fondos de craqueo) de manera regular. El período de muestreo, por ejemplo, varias semanas, cubriría las condiciones de operación, incluyendo la variedad de condiciones que la unidad podría experimentar potencialmente en condiciones normales de operación. En este ejemplo, las muestras recogidas (tanto alimentación como visitar) se analizaron utilizando un espectrómetro de FTIR NIR disponible en el mercado. Los espectros se realizaron en modo de transmisión usando celdas de longitud de recorrido de 0.5 mm. Las muestras de visitar también se analizaron para determinar la estabilidad de asfaltenos usando el método ASTM D7157-05 (como se ha explicado antes). Este ensayo dio como resultado valores de estabilidad "S" para cada muestra de visitar.

5 Los espectros de alimentación se analizaron usando la técnica estadística del análisis de componentes principales (PCA). En la figura 5 se muestra una gráfica de puntuaciones típica para el conjunto de muestras. Se observó que las alimentaciones realizadas durante el período de ensayo eran de dos tipos, que se muestran como "Clase 1" y "Clase 2" en la figura 5. Después los espectros de muestras de vistar se separaron en dos grupos correspondientes a la clase de alimentación de la que se obtenían. Después se llevó a cabo un análisis de mínimos cuadrados parciales (PLS) para desarrollar correlaciones entre la absorbancia de los espectros de vistar y la estabilidad intrínseca ASTM D7157 previamente determinada (es decir, los valores "S"). Se desarrollaron modelos de correlación separados para los dos grupos de vistar obtenidos de los grupos correspondientes de alimentaciones, según la clasificación del análisis de componentes principales. Una correlación de ejemplo entre la estabilidad predicha por el método de la invención y la estabilidad determinada experimentalmente (de la alimentación "Clase 2") se muestra en la figura 6 (rango indica el número de componentes principales usados en el modelo de correlación particular).

15 Durante el funcionamiento, las muestras de alimentación y vistar se recogerían de manera regular (lotes, en línea, flujo lateral, etc., como se ha explicado antes) y se recogerían los espectros de NIR. Los espectros de alimentación se analizarían usando, por ejemplo, un modelo de clasificación de PCA, para determinar la clase de alimentación correspondiente, que a su vez se usa para determinar el modelo de correlación adecuado para predecir la estabilidad del espectro de vistar. La estabilidad predicha después se usa para ajustar las variables que controlan la rigurosidad de la unidad de viscorreducción para optimizar su operación de craqueo.

20 Debe entenderse que diversos cambios y modificaciones de las realizaciones presentes preferidas descritas en este documento serán evidentes para los expertos en la técnica.

REIVINDICACIONES

1. Un método para predecir la estabilidad en una corriente de proceso de hidrocarburos usando un espectro de infrarrojo cercano combinado con un modelo de correlación, comprendiendo el método:
 - 5 (a) medir un valor de estabilidad que corresponde a cada una de una pluralidad de muestras de la corriente de proceso de hidrocarburos, o de una corriente de proceso de hidrocarburos diferente del mismo tipo, para producir un primer conjunto de datos;
 - (b) seleccionar uno o más números de onda en el espectro de infrarrojo cercano como primer espectro;
 - (c) usar el primer espectro para determinar una absorbancia que corresponde a cada una de la pluralidad de muestras de la etapa (a) para producir un segundo conjunto de datos;
 - 10 (d) incorporar el primer conjunto de datos y el segundo conjunto de datos en al menos una función matemática para crear el modelo de correlación;
 - (e) seleccionar uno o más números de onda en el espectro de infrarrojo cercano como un segundo espectro;
 - (f) usar el segundo espectro para medir una absorbancia correspondiente a una o más muestras adicionales;
 - 15 (g) calcular un valor de estabilidad predicho correspondiente a la(s) muestra(s) adicional(es) usando la absorbancia medida de la etapa (f) como entrada para el modelo de correlación y recibiendo como salida la estabilidad predicha; y
 - (h) opcionalmente, almacenar la salida recibida en un dispositivo de almacenamiento electrónico y/o presentar la salida recibida en un dispositivo de pantalla.
- 20 2. El método de la reivindicación 1, que incluye la clasificación de la pluralidad de muestras basándose en el primer conjunto de datos y/o el segundo conjunto de datos.
3. El método de la reivindicación 1, en donde el primer espectro y el segundo espectro se superponen al menos parcialmente.
4. El método de la reivindicación 1, en donde el primer espectro y el segundo espectro son idénticos.
- 25 5. El método de la reivindicación 1, en donde el primer espectro y/o el segundo espectro tienen números de onda de aproximadamente $7\ 500\ \text{cm}^{-1}$ a aproximadamente $4\ 000\ \text{cm}^{-1}$.
6. El método de la reivindicación 1, en donde la estabilidad y la estabilidad predicha se basan en asfaltenos y/o residuos que contienen asfaltenos en la corriente de proceso de hidrocarburos.
7. El método de la reivindicación 1, en donde cada una de la pluralidad de muestras en la etapa (a) proviene de una misma corriente de proceso de hidrocarburos.
- 30 8. El método de la reivindicación 1, en donde una o más de la pluralidad de muestras en la etapa (a) es de una corriente de proceso de hidrocarburos diferente, siendo cada una de dichas corrientes de un mismo tipo.
9. El método de la reivindicación 1, en donde una o más de la pluralidad de muestras en la etapa (a) provienen de una corriente de proceso de hidrocarburos seleccionada del grupo que consiste en: una corriente de proceso de hidrocarburos no craqueados y una corriente de proceso de hidrocarburos craqueados.
- 35 10. El método de la reivindicación 1, que incluye la medición de una pluralidad de muestras de una pluralidad de diferentes corrientes de proceso de hidrocarburos para compilar el primer conjunto de datos y el segundo conjunto de datos.
11. El método de la reivindicación 1, en donde el modelo de correlación se selecciona del grupo que consiste en: análisis de regresión lineal; análisis de regresión no lineal; y análisis de redes neuronales.
- 40 12. El método de la reivindicación 1, que incluye hacer funcionar el método sobre una red.
13. El método de la reivindicación 12, en donde la red es una red de internet.
14. Un medio de almacenamiento digital que tiene instrucciones ejecutables por ordenador almacenadas en él, las instrucciones operables para ejecutar el método de la reivindicación 1.
15. El método de la reivindicación 1 que comprende:
- 45 clasificar la corriente de proceso de hidrocarburos en una pluralidad de procesos diferentes;

seleccionar uno de los procesos; y

medir un valor de estabilidad correspondiente a cada una de una pluralidad de muestras del proceso seleccionado para producir el primer conjunto de datos.

FIG 1

Modelo de correlación de PLS para la predicción de estabilidad intrínseca de visitar

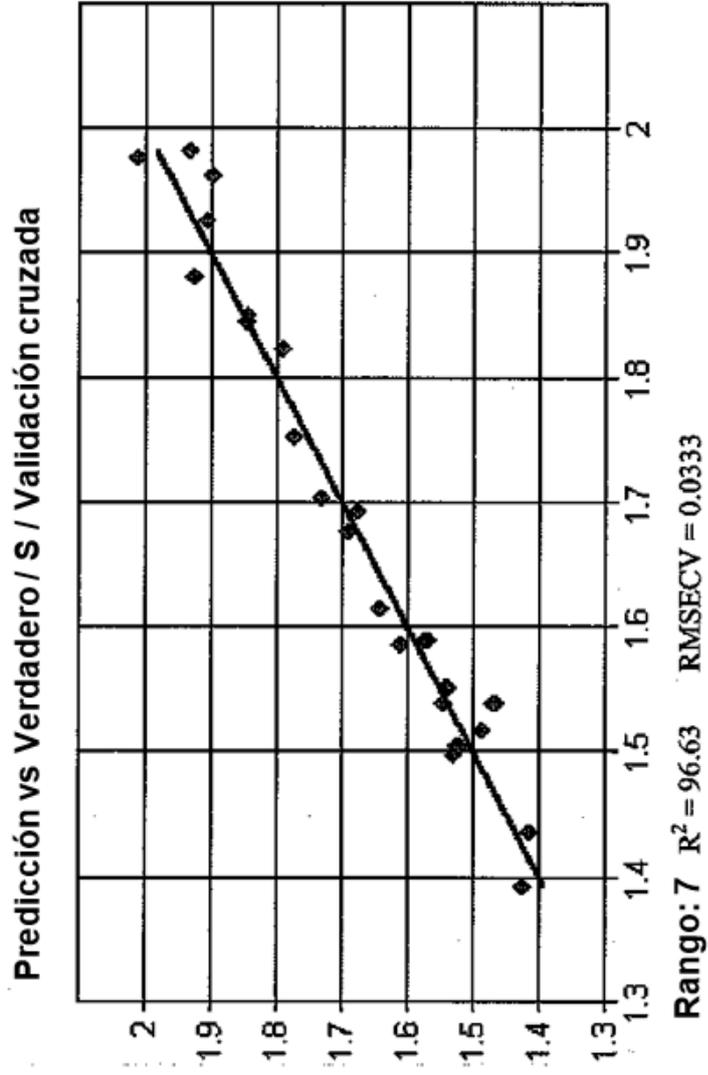


FIG 2

Disolución de vistar (25%) valorada con heptano

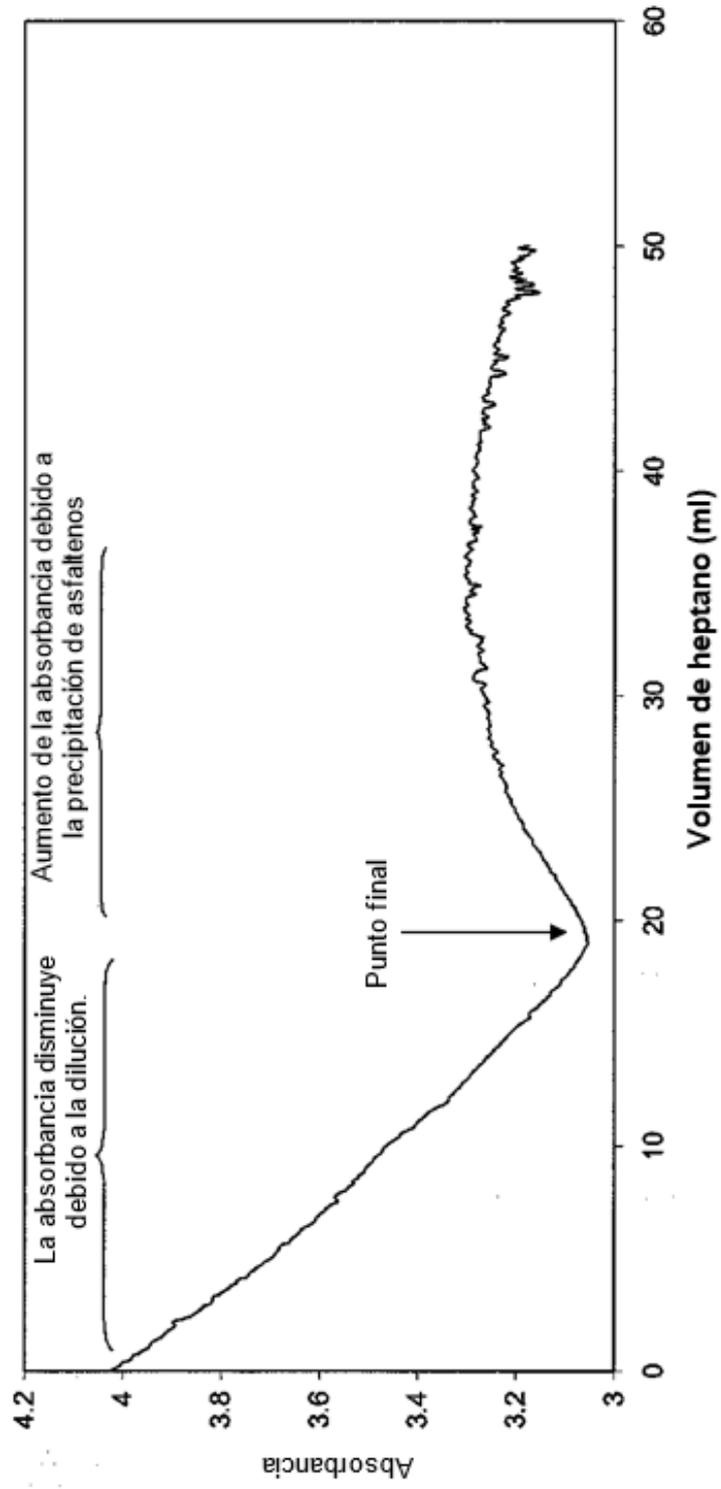


FIG 3

Obtención de FRmáx y 1/Xmín

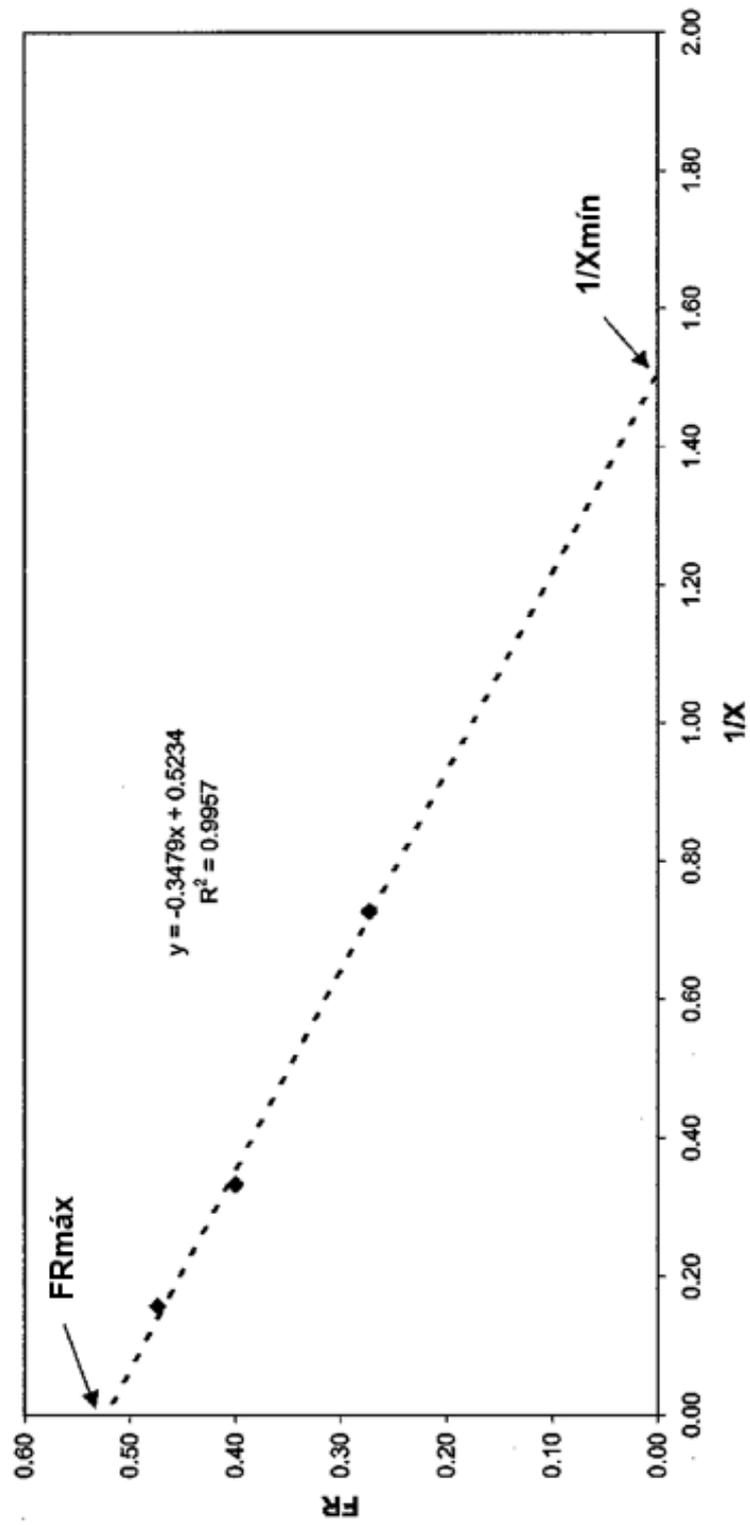


FIG 4

Espectro de NIR de residuo de viscorreducción

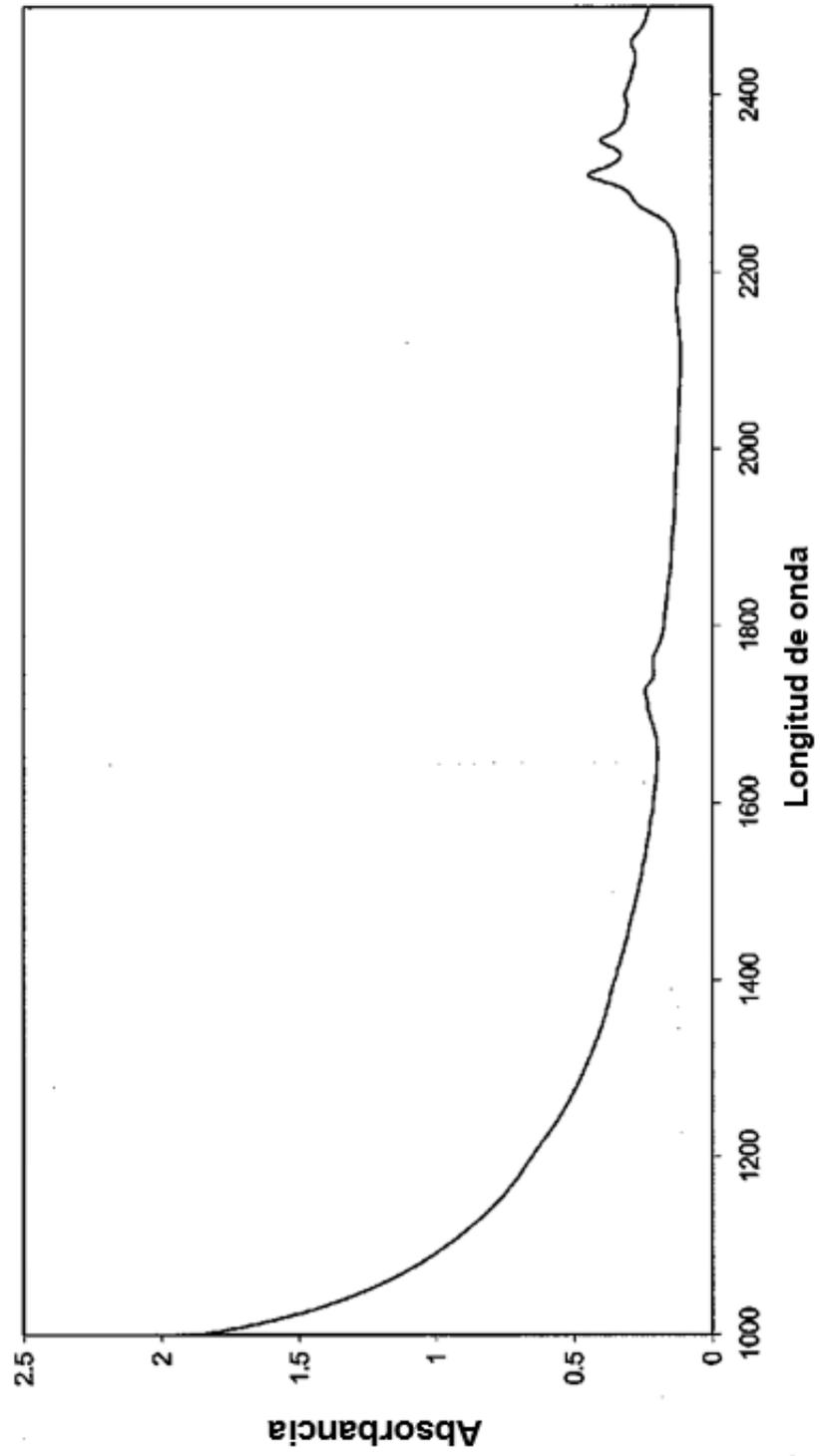


FIG 5

Caracterización de PCA de espectros de NIR
Puntuación 2 frente a puntuación 1 / NSV / Validación cruzada

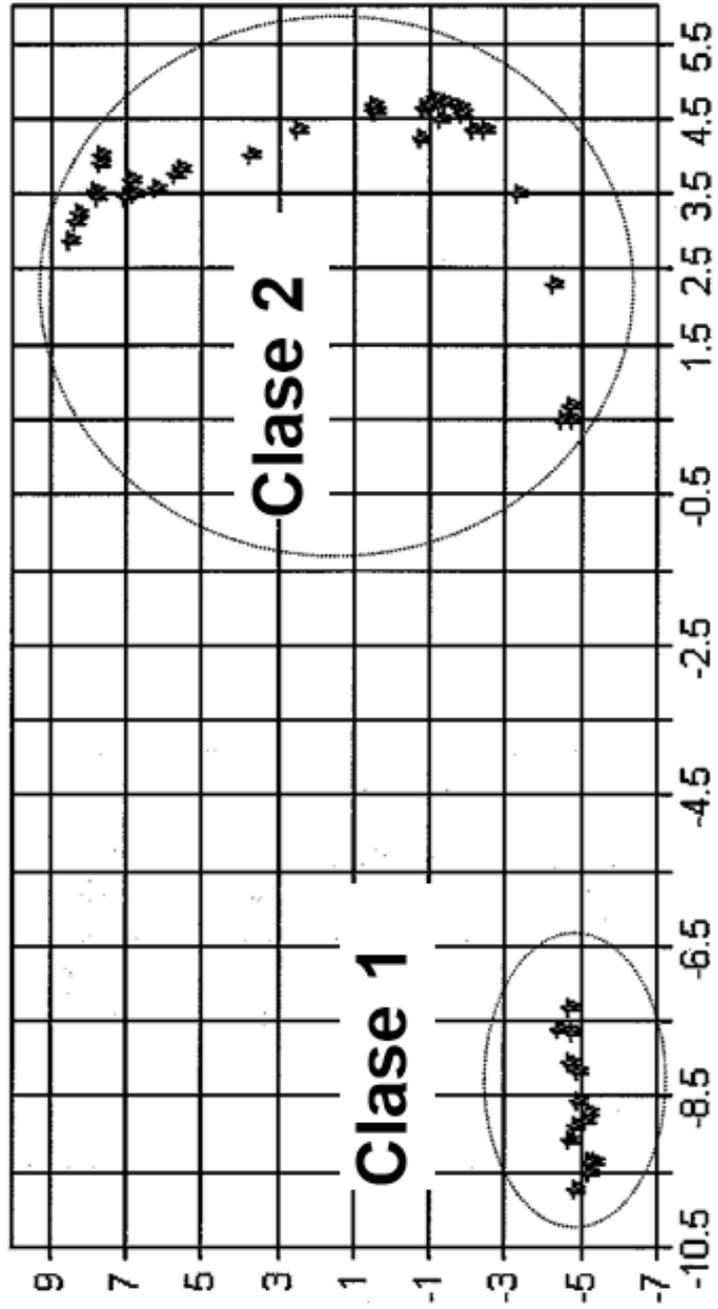


FIG 6
Modelo de correlación de PLS para vistars derivado de la clase de alimentación 2

