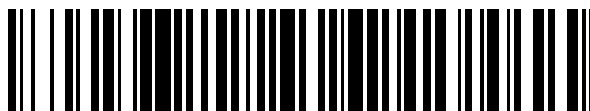


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 789 323**

51 Int. Cl.:

G01N 33/28 (2006.01)

G01N 24/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.09.2016** **E 16188167 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.02.2020** **EP 3141897**

54 Título: **Procedimiento de predicción de propiedades fisicoquímicas de una fracción de destilación de petróleo**

30 Prioridad:

09.09.2015 IT UB20153510

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

26.10.2020

73 Titular/es:

SARAS RICERCHE E TECNOLOGIE S.P.A.
(50.0%)

Traversa II Strada Est Z.I. Macchiareddu
09032 Assemini (CA), IT y

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI CAGLIARI (50.0%)

72 Inventor/es:

PULIGHEDDU, SONIA;
SASSU, LORENZO y
MASILI, ALICE

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 789 323 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

Procedimiento de predicción de propiedades fisicoquímicas de una fracción de destilación de petróleo

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de predicción de propiedades fisicoquímicas de una fracción de la destilación de un petróleo (aceite).

Más en detalle, la invención se refiere a un procedimiento de predicción de las propiedades de una fracción de destilación de un petróleo, que puede ejecutarse sin la necesidad de llevar a cabo la destilación real y, aún con mayor
10 detalle, a un procedimiento de predicción de las propiedades del residuo de un petróleo, en donde por residuo se entiende una fracción pesada de la destilación de petróleo.

En la actualidad, para cumplir con la reducción en los márgenes de las refinerías, los refinadores tienen que responder a la creciente demanda de destilados con requisitos cada vez más estrictos y a la necesidad de refinar petróleos cada vez más baratos de menor calidad. Esta tendencia, y la necesidad de explotar aún mejor las fracciones de destilación
15 menos valiosas, ha cambiado el enfoque hacia los procedimientos de conversión de residuos, que pueden constituir hasta un 60% en peso de petróleo. Esto requiere un enfoque más consciente de la refinación, la cual pasa por la optimización de la producción, la mejora de la selección de los petróleos y las mezclas a tratar, y que solo se puede obtener a través de un conocimiento detallado de la composición y la calidad del petróleo y de los productos
20 semiacabados.

En general, la caracterización detallada del petróleo y sus fracciones implica la destilación y la ejecución de una serie de análisis sobre fracciones, con procedimientos de referencia como, por ejemplo, UOP, IP, ASTM. Solo haciendo referencia a esta última organización, una lista del análisis incluye a modo de ejemplo: ASTM D2892-11a, "Destilación de aceite crudo (columna de placa teórica 15)"; ASTM D1160-12, "Procedimiento de prueba estándar para la
25 destilación de productos de petróleo a presión reducida"; ASTM D1298-12b, "Densidad, Densidad Relativa (Gravedad Específica), o Gravedad API de Petróleo Crudo y Productos de Petróleo Líquido por Procedimiento de Hidrómetro" ASTM D2622-10, "Azufre en productos de petróleo por espectrometría de fluorescencia de rayos X dispersiva de longitud de onda"; ASTM D664-11a, "Número ácido de productos derivados del petróleo por titulación potenciométrica"; ASTM D445-12, "Procedimiento de prueba estándar para la viscosidad cinemática de líquidos transparentes y opacos (y cálculo de la viscosidad dinámica)"; ASTM D4530-11, "Procedimiento de prueba estándar para la determinación de residuos de carbono (Micro Procedimiento)"; ASTM D6560-12, "Procedimiento de prueba estándar para la determinación de asfaltenos (insolubles de heptano) en petróleo crudo y productos derivados del
30 petróleo1,2"; ASTM D5291-10, "Procedimientos de prueba estándar para la determinación instrumental de carbono, hidrógeno y nitrógeno en productos derivados del petróleo y lubricantes".

Este procedimiento, denominado "Ensayo crudo", demora de 2 a 3 semanas e implica el uso de grandes cantidades de muestras, consumibles y personal especializado. En particular, la caracterización del residuo atmosférico (AR) y el residuo al vacío (VR) del petróleo siempre requiere, en primer lugar, además de la ejecución de la destilación atmosférica (TBP) para obtener el residuo atmosférico, también el fraccionamiento adicional de este último con la destilación al vacío (Potstil), para obtener el gasóleo de vacío y los residuos al vacío. Todas las fracciones deben ser
40 caracterizadas analíticamente. El procedimiento de análisis de residuos es, por lo tanto, particularmente largo y complejo.

En este contexto, el desarrollo de procedimientos de prueba rápidos y precisos para reemplazar los procedimientos de laboratorio tradicionales ha adquirido una importancia capital en muchas áreas de refinación, que van desde la planificación hasta el monitoreo y el control de procedimientos. Diversas técnicas que utilizan espectroscopía de RMN, UV, visible, Raman, infrarrojo cercano (NIR) e infrarrojo medio (MIR) pueden proporcionar datos de caracterización, con un nivel de detalle diferente, rápidamente y a bajo coste.

Dada la naturaleza muy compleja de las matrices de petróleo, para explotar el contenido de la información en los espectros, por lo general, se utilizan técnicas de análisis quimiométrico, que correlacionan los datos espectrales con las propiedades fisicoquímicas, por ejemplo, mediante la aplicación de un modelo de regresión de mínimos cuadrados
50 parciales (PLS).

La literatura científica es muy limitada. Chung [Chung H. y Ku M., Applied Spectroscopy 2000, 54] compararon el uso de espectroscopía NIR, IR y Raman aplicada a residuos atmosféricos (AR) para estimar el grado API; Hongfu [Hongfu Y., Xiaoli C., Haoran L. y Yupeng X., Fuel 2006, 85] y Satya [Satya S., Roehner R. M., Deo M. D. y Hanson F. V., Energy & Fuels 2007, 21] desarrollaron modelos de PLS basados en espectros NIR y ATR-FTIR de residuos, para
60 determinar una serie de parámetros que incluyen la cantidad de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos (SARA), residuos de carbono (MCRT), C/H, C, H y N. Finalmente, Muller [Müller A. L. H., Picoloto R. S., de Azevedo Mello P., Ferrao M. F., dos Santos M.d.F.P., Guimarães R.C.L., Müller E.I. y Flores E.M.M., Spectrochimica Acta 2012, Parte A 89] determinaron el contenido total de azufre en los residuos atmosféricos y de vacío, mediante espectroscopía ATR-FTIR.

65

Nielsen primero [Nielsen KE, Dittmer J., Malmendal A. y Nielsen NC, Energy & Fuels 2008, 22] utilizó la espectroscopía de RMN junto con la regresión multivariada (PLS) para estimar residuos de carbono (MCRT), azufre, agua, densidad y el valor calorífico de los residuos, y luego Molina [Molina V.D., Uribe U. N. y Murgich J., Energy & Fuels 2007, 21] utilizaron la misma técnica para determinar el contenido de SARA en los residuos al vacío.

La patente EP859952B1 describe un procedimiento para predecir las propiedades de las fracciones de petróleo explotando la correlación entre su espectro IR y las propiedades de interés.

Si bien todos los ejemplos anteriores prevén el fraccionamiento del petróleo para obtener el residuo, el primer documento que describe la posibilidad de poder estimar las propiedades del residuo directamente a partir de los modelos de regresión desarrollados a partir de las absorbancias de las señales IR del petróleo, es la patente EP304232B1, en los ejemplos de aplicación N. 17-19. Sin embargo, esta patente no proporciona modelos de regresión que incluyan, además de los espectros, una o más propiedades físicas descriptivas del petróleo.

Posteriormente, De Peinder [De Peinder P., Petrauskas D.D., Singelenberg F., Salvatori F., Visser T., Soulimani F. y Weckhuysen B.M., Applied Spectroscopy 2008, 62; De Peinder P., Visser T., Petrauskas D.D., Salvatori F., Soulimani F., Weckhuysen B.M., Vibrational Spectroscopy 2009, 51.] verificaron la posibilidad de utilizar los espectros IR de petróleo para estimar las propiedades del residuo atmosférico como una función de la temperatura de destello. El procedimiento relacionado también es objeto de la patente europea EP2142908B1 (publicada originalmente como WO2008/135411). La patente describe un procedimiento para predecir las propiedades físicoquímicas de un residuo que se puede obtener de la destilación de petróleo crudo (en ciertas condiciones paramétricas) mediante la aplicación de un modelo predictivo basado en correlación que incluye parámetros característicos del proceso de destilación. El procedimiento no requiere que las correlaciones incluyan propiedades descriptivas físicoquímicas de petróleo.

Las estimaciones obtenidas en los dos casos mencionados anteriormente son más pequeñas que las obtenibles directamente de los espectros de los residuos y distantes de los valores de referencia de los procedimientos analíticos convencionales.

La solicitud internacional WO2013/102916 describe un procedimiento para la predicción de la capacidad de tratarse, la calidad y el coste del petróleo y sus destilados a través de correlaciones que también pueden usar las propiedades físicoquímicas del petróleo, obtenidas a través de procedimientos analíticos estándar. Sin embargo, el procedimiento no implica el uso de datos espectroscópicos.

A la luz de lo anterior, parece evidente que la posibilidad de mejorar las predicciones de las propiedades del residuo, y más generalmente de una fracción de destilación, directamente del petróleo, sería extremadamente importante para garantizar que los datos puedan utilizarse para una mejor gestión, incluso gestión económica, de los procedimientos de refinación.

En este contexto, se incluye la solución de acuerdo con la presente invención, que tiene como objetivo proporcionar un procedimiento para obtener la información contenida en el espectro de RMN de un petróleo, conectada con las propiedades físicoquímicas de las fracciones de la destilación atmosférica y al vacío, explotando la correlación que existe entre las propiedades del petróleo y las propiedades de sus fracciones, lo que mejora significativamente la capacidad de predicción de las propiedades de interés industrial de las fracciones de destilación.

Por lo tanto, el propósito de la presente invención es proporcionar un procedimiento de predicción de propiedades físicoquímicas de una fracción de una destilación de petróleo que supere los límites de los procedimientos de predicción de acuerdo con la técnica anterior y obtener los resultados técnicos descritos previamente.

Otro objetivo de la invención es que dicho procedimiento de predicción pueda implementarse con costes sustancialmente bajos.

Otro objeto de la invención es proponer un procedimiento de predicción de propiedades físicoquímicas de una fracción de una destilación de petróleo que sea simple, seguro y confiable.

Por lo tanto, es un objeto específico de la presente invención un procedimiento de predicción de propiedades físicoquímicas de una fracción de la destilación atmosférica y/o al vacío de un petróleo, como se define de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-3.

Las características adicionales de la invención se muestran en las reivindicaciones dependientes posteriores.

La invención se describirá a continuación con fines ilustrativos, pero no limitativos, con referencia particular a algunos ejemplos ilustrativos y a las figuras de los dibujos adjuntos, en los que:

- las Figuras 1 y 1b muestran los valores medidos y los valores calculados con el modelo de predicción. con respecto al azufre de los residuos atmosféricos, respectivamente de la matriz X de los datos espectrales determinados como se describe en los ejemplos 3 y 4 (Figura 1a) y de la matriz Z o matriz expandida (Figura 1b), formados por la matriz

X de los espectros de RMN ^1H de petróleos y las propiedades físicoquímicas, como se describe también en los ejemplos 3 y 4, en los que los círculos representan en las muestras de calibración (CAL), y los triángulos son las muestras del conjunto de validación (CROSS-VAL),

- 5 - las Figuras 2a y 2b muestran los valores medidos y los valores calculados con el modelo de predicción concerniente a asfaltenos de residuos atmosféricos, respectivamente de la matriz X (Figura 2a) y de la matriz Z (Figura 2b), en las que los círculos representan las muestras de calibración (CAL), y los triángulos son las muestras del conjunto de validación (CROSS-VAL),
- 10 - las Figuras 3a y 3b muestran los valores medidos y los valores calculados con el modelo de predicción concerniente al vanadio de los residuos atmosféricos, respectivamente de la matriz X (Figura 3a) y de la matriz Z (Figura 3b), en las que los círculos representan las muestras de calibración (CAL), y los triángulos son las muestras del conjunto de validación (CROSS-VAL),
- 15 - las Figuras 4a y 4b muestran los valores medidos y los valores calculados con el modelo de predicción con respecto a la acidez (expresada como número de ácido total, TAN) de residuos atmosféricos, respectivamente de la matriz X (Figura 4a) y de la matriz Z (Figura 4b), en las que los círculos representan las muestras de calibración (CAL) y los triángulos son las muestras del conjunto de validación (CROSS-VAL),
- 20 - las Figuras 5a y 5b muestran los valores medidos y los valores calculados con el modelo de predicción concerniente al azufre de los residuos al vacío, respectivamente de la matriz X (Figura 5a) y de la matriz Z (Figura 5b), en las que los círculos representan las muestras de calibración (CAL), y los triángulos son las muestras del conjunto de validación (CROSS-VAL)
- 25 - las Figuras 6a y 6b muestran los valores medidos y los valores calculados con el modelo de predicción concerniente al residuo de carbono MCRT de los residuos al vacío, respectivamente de la matriz X (Figura 6a) y de la matriz Z (Figura 6b), en las que los círculos representan las muestras de calibración (CAL), y los triángulos son las muestras del conjunto de validación (CROSS-VAL),
- 30 - las Figuras 7a y 7b muestran los valores medidos y los valores calculados con el modelo de predicción concerniente al níquel de los residuos al vacío, respectivamente de la matriz X (Figura 7a) y de la matriz Z (Figura 7b), en las que los círculos representan las muestras de calibración (CAL), mientras que los triángulos son las muestras en el conjunto de validación (CROSS-VAL), y
- 35 - las Figuras 8a y 8b muestran los valores medidos y los valores calculados con el modelo de predicción concerniente a la viscosidad (Número de mezcla de viscosidad, VBN) de los residuos al vacío, respectivamente de la matriz X (Figura 8a) y de la matriz Z (Figura 8b), en las que los círculos representan las muestras de calibración (CAL) y los triángulos son las muestras del conjunto de validación (CROSS-VAL).
- 40 El procedimiento analítico desarrollado según la presente invención permite estimar con precisión las propiedades de una fracción de destilación atmosférica y una fracción de destilación al vacío, sin llevar a cabo la destilación, mediante la aplicación de un modelo de regresión de mínimos cuadrados parciales (PLS), a partir del espectro RMN ^1H del petróleo, que se concatena con propiedades físicoquímicas seleccionadas, respectivamente del petróleo y de la fracción de destilación atmosférica.
- 45 A modo de verificación experimental, se aplicó el procedimiento de predicción de las propiedades físicoquímicas de una fracción de destilación de petróleo según la presente invención para la estimación de: contenido de azufre, acidez total (TAN), asfaltenos, residuo de carbono (MCRT), viscosidad (Número de mezcla de viscosidad, VBN) y contenido de metal. Estas propiedades son importantes para el propósito de monitoreo del procedimiento y son particularmente útiles para la programación y administración de las instalaciones. Para el desarrollo del procedimiento se han utilizado 70 muestras de petróleo de 18 áreas geográficas diferentes con una amplia gama de propiedades físicoquímicas. Los modelos se han desarrollado utilizando un conjunto único para la calibración y la validación, y el rendimiento del modelo en términos de error cuadrático medio se evaluó en una validación cruzada. Los resultados obtenidos muestran que la adición de información de naturaleza física química a los datos espectrales es un procedimiento eficaz para mejorar el rendimiento de los modelos quimiométricos basados en RMN ^1H , en el caso en que la relación entre el espectro y el parámetro por ser estimado no es suficiente para asegurar el grado de precisión requerido por la aplicación específica.
- 50
- 55
- 60 En la aplicación desarrollada, este aumento de rendimiento permite obtener estimaciones precisas de las propiedades de los residuos atmosféricos y al vacío a partir del espectro de RMN del petróleo, y en esto difiere sustancialmente de todas las aplicaciones quimiométricas disponibles hasta la fecha en la literatura científica y de patentes. El procedimiento propuesto se puede utilizar en principio con cualquier fracción del petróleo, incluso si, en el resto de la descripción, a modo de ilustración y no de limitación, se hará referencia únicamente a los residuos.
- 65 Caracterización de petróleos y residuos.

El conjunto de muestras, recolectadas durante tres años, consta de 70 petróleos de 18 áreas geográficas diferentes, y presenta una amplia gama de composición y propiedades fisicoquímicas. La Tabla 1 muestra los valores máximos y mínimos de los parámetros químicos y físicos de los petróleos y residuos analizados, determinados analíticamente.

5

Tabla 1

	U.M.	Petróleo		Residuo atmosférico		Residuo al vacío	
		Min	Max	Min	Max	Min	Max
Azufre	%p	0,02	4,22	0,04	5,98	0,06	7,37
Asfaltenos	%p	0,02	8,57	0,05	13,47	0,08	24,07
MCRT	%p	0,41	12,53	0,97	18,57	2,93	30,14
Ni	ppm	0,40	58	0,91	104	2,61	219
V	ppm	0,14	106	0,34	187	0,80	382
Fe	ppm	0,40	18	0,57	30	1,51	65
Acidez	mg _{KOH} /g	0,02	2,23	0,04	2,73	-	-
VBN @ 50°C	-	-	-	29,10	45,28	35,35	54,77

Las propiedades de los petróleos se determinaron mediante procedimientos analíticos estándar ASTM. Para obtener el residuo, las muestras se sometieron a destilación atmosférica (residuo atmosférico AR) y destilación al vacío (residuo al vacío VR). Los residuos se caracterizaron a su vez por medio de procedimientos analíticos estándar ASTM.

10

Espectroscopía de RMN

Los espectros de protones (RMN ¹H) utilizados para el desarrollo del procedimiento se obtuvieron con un espectrómetro Varian Unity INOVA 300 (Varian Inc., Palo Alto, CA (EE. UU.)) que funciona a una frecuencia de 299,905 MHz.

15

Se añadió una pequeña parte de la muestra, bien homogeneizada, con unas gotas de tetrametilsilano (TMS), que se utilizó como referencia para restablecer la desviación química. La muestra se colocó en un tubo de ensayo, se introdujo a su vez dentro de un tubo coaxial que contenía el disolvente deuterado. De esta manera, fue posible obtener los espectros de los petróleos puros, sin retirar la función de bloqueo realizada por el deuterio.

20

El registro se realizó con una ventana espectral de 4382 Hz, igual a 14,6 ppm, y con un pulso de magnetización de 90° ($\pi/2$) con una duración de 8,1 μ s y un tiempo de recuperación entre dos transitorios sucesivos de 30 s. Los espectros se obtuvieron a una temperatura de 25°C. La secuencia se completa mediante el establecimiento de un tiempo de registro de 1,5 s. El número de transitorios utilizados para la adquisición de espectros con una buena relación señal/ruido es 128.

25

Después del registro, todos los espectros se han sometido al mismo tratamiento, utilizando un software adecuado: sincronización, corrección de la línea base y puesta a cero de la escala en ppm con respecto al estándar TMS. Posteriormente, cada espectro, en el intervalo de 0,22-9,00 ppm, excluyendo la región 4,20-5,90 ppm, que contiene la señal de agua que de otro modo interferiría con el análisis, se dividió en regiones con una amplitud de 0,04 ppm, cuyas integrales se calcularon; finalmente, la suma de las integrales se normalizó.

30

Análisis multivariado

35

Para extraer información cuantitativa de los residuos, se realizó una calibración multivariada. Una calibración multivariada se refiere a la construcción de una expresión matemática que une una propiedad, o un parámetro físico químico, al conjunto experimental de datos, por ejemplo, la absorbancia en función de la longitud de onda en un conjunto de espectros IR, o la intensidad como una función de la desviación química en el caso de datos de RMN. Uno de los procedimientos más comunes para construir estas expresiones matemáticas es la regresión de mínimos cuadrados parciales PLS. La regresión PLS es un procedimiento de análisis multivariado bien conocido, utilizado para encontrar las relaciones fundamentales entre dos matrices de datos (X e Y). Este procedimiento relaciona la variable dependiente y con un conjunto independiente de variables X, mediante la reducción de la matriz en sus componentes principales y el uso de estos últimos para la regresión con la variable y. El PLS modela simultáneamente ambas matrices X e Y para encontrar las variables latentes en X que mejor predicen las variables latentes en Y. La regresión PLS es particularmente adecuada para los datos espectrales de RMN; es decir, las matrices X que tienen más variables que observables. En el caso específico de la presente invención, la regresión PLS se puso en marcha usando el conocido algoritmo PLS-1.

40

45

Sobre esta base, las 178 áreas obtenidas por los espectros de RMN ¹H constituyen los elementos de la matriz X (70 x 178) de los datos espectrales, y los datos analíticos de los residuos forman la matriz Y de las propiedades fisicoquímicas.

50

Los modelos quimiométricos para predecir las propiedades del residuo a partir de los espectros de RMN ¹H de los petróleos se han desarrollado utilizando un conjunto único para la calibración y la validación; el rendimiento del modelo

55

se ha evaluado con el procedimiento de validación cruzada conocido con la excepción de un objeto a la vez, es decir, con una validación cruzada de dejar uno fuera (CVloo). El rendimiento de los modelos se evaluó en términos de: número de factores utilizados, error estándar en validación cruzada (SECV). El SECV es la desviación estándar de las diferencias entre los valores medidos analíticamente y los estimados a partir de modelos de RMN.

Los modelos se desarrollaron utilizando el software The Unscrambler X® 10.2 (CAMO Software AS, Computer Aided Modeling, Noruega).

Calibración de modelos PLS

El procedimiento de calibración de los modelos PLS se divide en dos partes, una que es más propiamente computacional y otra que es analítica. Los pasos que caracterizan la primera etapa se pueden resumir de la siguiente manera:

I. seleccionar un conjunto de petróleos;

II obtener los espectros de dichos petróleos mediante la técnica de RMN ¹H;

III. preparar residuos atmosféricos y al vacío por destilación de dichos petróleos;

IV. determinar un conjunto de propiedades fisicoquímicas de dichos petróleos mediante procedimientos analíticos estándar;

V. determinar un conjunto de propiedades fisicoquímicas de dichos residuos atmosféricos y al vacío mediante procedimientos analíticos estándar.

Durante el segundo paso, los modelos de predicción se construyeron a partir de la matriz Y de las propiedades fisicoquímicas de los residuos y la matriz Z, se formó por la matriz X de los espectros de RMN ¹H de los petróleos y las propiedades fisicoquímicas. de los mismos petróleos. La matriz Z se llama "matriz expandida".

El paso de calibración de los modelos PLS del residuo atmosférico se puede describir así:

VI. producir un conjunto de "espectros expandidos", obtenidos por la concatenación de los datos de propiedades fisicoquímicas del paso IV, con los espectros obtenidos en el paso II;

VII. regresión, utilizando el procedimiento PLS, del conjunto de "espectros expandidos" obtenidos en el paso VI con las propiedades fisicoquímicas de los residuos atmosféricos del paso V.

De manera similar, los modelos del residuo al vacío se construyeron:

VIII. produciendo un conjunto de "espectros expandidos", obtenidos por la concatenación de los datos de propiedades fisicoquímicas de los residuos atmosféricos del paso V, con los espectros obtenidos en el paso II;

IX. por regresión, usando el procedimiento PLS, del conjunto de "espectros expandidos" obtenidos en el paso VIII con las propiedades fisicoquímicas de los residuos al vacío del paso V.

Resultados y discusión

Se desarrollaron modelos para las propiedades características de los residuos: la acidez (expresada como número de ácido total o TAN), asfaltenos, residuos de carbono MCRT, el contenido de azufre y metales (Ni, V, Fe) del residuo atmosférico se correlacionaron utilizando el espectro RMN ¹H del petróleo, ocasionalmente expandido con las propiedades análogas del petróleo; de manera similar, el número de mezcla de viscosidad VBN, asfaltenos, residuo de carbono MCRT, el contenido de azufre y metales (Ni, V, Fe) del residuo al vacío, se correlacionaron usando el espectro RMN ¹H del petróleo, expandido esta vez con las propiedades del residuo atmosférico. El rendimiento del procedimiento propuesto se comparó con el de los modelos de RMN sin hacer uso de propiedades adicionales. Para poder evaluar con la misma métrica ambos modelos con pocas muestras y aquellos con un mayor número de muestras, se eligió la validación en validación cruzada completa. El rendimiento de cada modelo se evaluó comparando el SECV, mientras que la importancia de la diferencia entre los resultados obtenidos se evaluó usando la prueba F ($\alpha = 0,05$). Los datos se muestran en las Tablas 2 y 3, respectivamente, con respecto a los residuos atmosféricos (Tabla 2) y a los residuos al vacío (Tabla 3).

Tabla 2

		Azufre _{AR} %p	Asfaltenos _{AR} %p	MCRT _{AR} %p	Ni _{AR} ppm	V _{AR} ppm	Fe _{AR} ppm	TAN _{AR} mgKOH/g
Reproducibilidad del procedimiento analítico en el campo de medición	Min	0,005	0,01	0,19	1,0	1,0	0,3	0,15
	Max	0,29	2,7	1,0	30	80	13	0,53
Ingreso: Matriz X	SECV	0,37	1,79	1,10	14	31	4,7	0,34
Ingreso: Matriz Z	SECV	0,15	0,45	0,40	2,9	4,2	1,5	0,22

5

Tabla 3

		Azufre _{VR} %p	Asfaltenos _{VR} %p	MCRT _{VR} %p	Ni _{VR} ppm	V _{VR} ppm	Fe _{VR} ppm	VBN _{VR} @ 50 °C
Reproducibilidad del procedimiento analítico en el campo de medición	Min	0,01	0,02	0,28	2,3	1,3	0,8	-
	Max	0,34	4,81	1,55	52	150	26	-
Ingreso: Matriz X	SECV	0,54	3,6	3,18	42	71	10	1,01
Ingreso: Matriz Z	SECV	0,19	1,25	1,11	7	18	4	0,72

Además, las figuras adjuntas proporcionan información sobre los diagramas relacionados con ciertos parámetros de la caracterización de residuos, medidos y pronosticados a partir de la regresión de PLS, ambos en el caso derivado de la matriz X de los espectros de RMN ¹H del petróleo, determinados analíticamente en el caso derivado de la matriz Z o matriz expandida, la cual muestra los datos del llamado "espectro expandido".

10

En particular, a modo de ejemplo, para los casos de AR se ha informado para azufre (figuras 1a, 1b), asfaltenos (figuras 2a, 2b), un metal (vanadio) (figuras 3a, 3b) y un número de ácido TAN (figuras 4a, 4b). Estas propiedades están relacionadas de manera diferente con el espectro y varían en términos de su distribución en el petróleo.

15

El rendimiento de los modelos de predicción se evaluó usando la prueba F: las variaciones fueron significativas al 95% de confianza. En el caso del TAN, la mejora es significativa al 90% de confianza.

20

Así como para los modelos de predicción para las propiedades de AR, los modelos para las propiedades de VR se han desarrollado utilizando la matriz Z de los "espectros expandidos", obtenida esta vez combinando la matriz de los espectros RMN ¹H del petróleo con una columna con las propiedades de AR correspondientes. En las figuras 5-8 se representan gráficamente azufre (figuras 5a y 5b), MCRT (figuras 6a y 6b), níquel (figuras 7a y 7b) y VBN (figuras 8a y 8b).

25

En general, los resultados del procedimiento de predicción según la presente invención están bien representados en los gráficos de regresiones. Para todos los parámetros, tanto de AR como de VR, se observa una mejora sustancial del rendimiento al cambiar de los modelos que usan solo los espectros a aquellos en los que se agrega una propiedad analítica: los valores de SECV disminuyen significativamente, en algunos casos en más de la mitad, por ejemplo, para los modelos de predicción del contenido de asfaltenos, MCRT y metales. Los errores medidos en la fase de verificación experimental antes de la adición de la variable químico-física al espectro, confirman los resultados informados en la literatura y la dificultad para caracterizar los residuos a partir del espectro del petróleo. Por el contrario, el procedimiento de predicción de las propiedades fisicoquímicas de una fracción de una destilación de petróleo según la presente invención proporciona resultados más precisos, no solo con respecto a los procedimientos que hacen uso de los espectros de los petróleos, sino también con respecto a los procedimientos de predicción desarrollados utilizando los espectros de los residuos [Nielsen K.E., Dittmer J., Malmendal A. y Nielsen N.C., Energy & Fuels 2008, 22]. Con el procedimiento de predicción de las propiedades fisicoquímicas de una fracción de destilación de un petróleo de acuerdo con la presente invención, se superan los límites actuales de las aplicaciones que utilizan la espectroscopía IR y RMN para caracterizar los residuos de petróleos, sin tener que hacer la destilación.

35

40

Las aplicaciones del procedimiento de predicción de las propiedades fisicoquímicas de una fracción de destilación de un petróleo según la presente invención pueden ser diferentes. Para estimar las propiedades del residuo atmosférico, es suficiente aplicar el procedimiento de predicción de las propiedades fisicoquímicas de una fracción de destilación de un petróleo según la presente invención como tal. En este caso, para el análisis de una muestra desconocida, se toma una pequeña porción de la muestra de petróleo para el registro del espectro de protones, mientras que otra porción se usa para la determinación de los parámetros requeridos (por ejemplo, asfaltenos, MCRT, TAN, azufre, níquel, vanadio y hierro). El espectro se trata de la manera descrita en la parte experimental y se concatena con las propiedades fisicoquímicas previamente determinadas en el petróleo. Los valores de las propiedades del residuo

45

atmosférico se estiman aplicando el modelo de predicción según la presente invención al espectro expandido de la muestra desconocida.

Si se necesita estimar las propiedades del residuo al vacío, de todos modos, sería necesario hacer, de acuerdo con una primera forma de realización de la presente invención, al menos la destilación atmosférica, para determinar las propiedades del residuo atmosférico que se concatenará al espectro del petróleo. De esta manera, de todos modos, se ahorraría el tiempo requerido para realizar la destilación al vacío y el análisis del residuo VR. Una de las ventajas que de todos modos se derivaría de la aplicación de este procedimiento, es definitivamente el ahorro de tiempo, especialmente para aquellos parámetros para los cuales, además de la destilación, la determinación analítica requiere tiempos bastante largos (por ejemplo, el residuo de carbono MCRT: una jornada en comparación con un par de horas requeridas para la aplicación del procedimiento propuesto).

Alternativamente, de acuerdo con una segunda forma de realización de la presente invención, el procedimiento para el VR puede usarse sin la necesidad de realizar el análisis del residuo de AR, concatenando al espectro del petróleo los valores estimados con el nuevo procedimiento, en lugar de las propiedades analíticamente determinadas del residuo AR. Luego, utilizando las propiedades predichas es posible obtener tanto las estimaciones de las propiedades de AR como aquellas de las propiedades de VR, sin tener que realizar ninguna destilación.

Conclusiones

En conclusión, el procedimiento de predicción de las propiedades fisicoquímicas de una fracción de destilación de un petróleo de acuerdo con la presente invención proporciona el uso de modelos PLS en los espectros expandidos, creados mediante la combinación de los espectros de RMN con información de carácter físico químico. Esto representa una alternativa valiosa a los procedimientos de laboratorio utilizados habitualmente para estimar las propiedades de los residuos de petróleo, ofreciendo la enorme ventaja de evitar la destilación del petróleo en sus fracciones antes de que puedan caracterizarse, con ahorros considerables en términos de tiempo y dinero.

Las correlaciones desarrolladas para algunos de los parámetros más importantes utilizados para la caracterización (azufre, asfaltenos, MCRT, metales y viscosidad) ilustran, tanto en el caso de los residuos atmosféricos como en el de los residuos al vacío, que agregar un parámetro al espectro del petróleo, en la formulación del modelo de calibración, invariablemente da lugar a un aumento significativo del rendimiento, lo que da lugar a modelos más robustos y precisos. Al explotar la precisión del procedimiento de los espectros expandidos, es posible desarrollar aplicaciones como el análisis de los residuos a partir de los espectros de petróleo que no eran posibles hasta ahora dado el nivel de precisión de las aplicaciones quimiométricas tradicionales.

Aunque en la descripción se hace referencia a la verificación experimental solo en el caso de la aplicación específica a residuos atmosféricos y/o al vacío de un petróleo, el procedimiento de predicción según la presente invención es aplicable en principio a cualquier mezcla compleja divisible en sub-muestras, cuyo contenido porcentual es digno de mención y cuyas propiedades se reflejan en la mezcla de partida; haciendo uso de otras técnicas espectroscópicas; utilizando diferentes algoritmos; utilizando propiedades fisicoquímicas para la creación de los "espectros expandidos" que son diferentes de los que se desea predecir.

La presente invención se ha descrito con fines ilustrativos, pero no limitativos, de acuerdo con sus formas preferidas de realización, pero debe entenderse que los expertos en la técnica pueden hacer variaciones y/o modificaciones sin apartarse del alcance de protección relevante, tal como se han definido mediante las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de predicción de las propiedades físicoquímicas de una fracción de una destilación atmosférica de un petróleo, que comprende los siguientes pasos:

- extraer una primera muestra de dicho petróleo y obtener su espectro RMN ^1H ;

- extraer una segunda muestra de dicho petróleo y determinar analíticamente, de acuerdo con procedimientos analíticos estándar, las mismas propiedades físicoquímicas para las cuales se desea hacer una predicción con respecto a dicha fracción de destilación atmosférica;

- construir un "espectro expandido" concatenando el espectro RMN ^1H de dicha primera muestra de dicho petróleo con las propiedades químicas y físicas determinadas en dicha segunda muestra de dicho petróleo;

- obtener la propiedad deseada de dicha fracción de destilación ingresando los datos obtenidos de los pasos anteriores en una expresión matemática, representativa de un modelo de predicción, obtenido previamente:

I. seleccionando un conjunto de petróleos similares a aquellos sobre los que se deberá realizar el análisis;

II obteniendo los espectros de dichos petróleos mediante la técnica de RMN ^1H ;

III. preparando residuos atmosféricos mediante destilación de dichos petróleos;

IV. determinando un conjunto de propiedades físicoquímicas de dichos petróleos mediante procedimientos analíticos estándar;

V. determinando un conjunto de propiedades físicoquímicas de dichos residuos atmosféricos mediante procedimientos analíticos estándar;

y mediante subsiguiente construcción y calibración del modelo de predicción a través de los siguientes pasos:

VI. producir un conjunto de "espectros expandidos", obtenidos por la concatenación de los datos de las propiedades físicoquímicas del paso IV, en el caso de la determinación de las propiedades físicoquímicas de una fracción de la destilación atmosférica con los espectros obtenidos en el paso II;

VII. hacer una regresión, con un procedimiento de calibración multivariado, del conjunto de "espectros expandidos" obtenidos en el paso VI con las propiedades físicoquímicas de los residuos atmosféricos del paso V.

2. Procedimiento de predicción de las propiedades físicoquímicas de una fracción de la destilación al vacío de un petróleo, que comprende los siguientes pasos:

- extraer una primera muestra de dicho petróleo y obtener su espectro de RMN ^1H ;

- extraer una segunda muestra de dicho petróleo y someterlo a destilación atmosférica para obtener el residuo y determinar analíticamente, de acuerdo con procedimientos analíticos estándar, las mismas propiedades físicoquímicas para las que se desea hacer una predicción con respecto a dicha fracción de destilación al vacío;

- construir un "espectro expandido" concatenando el espectro de RMN ^1H de dicha primera muestra de dicho petróleo con las propiedades físicoquímicas determinadas en dicha muestra del residuo de dicha destilación atmosférica;

- obtener la propiedad deseada de dicha fracción de destilación al vacío ingresando los datos obtenidos de los pasos anteriores en una expresión matemática, representativa de un modelo de predicción, obtenido previamente:

I. seleccionando un conjunto de petróleos similares a aquellos sobre los que se deberá realizar el análisis;

II obteniendo los espectros de dichos petróleos mediante la técnica de RMN ^1H ;

III. preparando residuos atmosféricos y al vacío por destilación de dichos petróleos;

IV. determinando un conjunto de propiedades físicoquímicas de dichos petróleos mediante procedimientos analíticos estándar;

V. determinando un conjunto de propiedades físicoquímicas de dichos residuos atmosféricos y al vacío mediante procedimientos analíticos estándar;

y subsiguiente construcción y calibración del modelo de predicción a través de los siguientes pasos:

- VI. producir un conjunto de "espectros expandidos", obtenidos por la concatenación de los datos de propiedades físicoquímicas de los residuos atmosféricos del paso V con los espectros obtenidos en el paso II;
- 5 VII. haciendo una regresión, con un procedimiento de calibración multivariado, del conjunto de "espectros expandidos" obtenidos en el paso VI con las propiedades físicoquímicas de los residuos atmosféricos y al vacío del paso V.
3. Procedimiento de predicción de las propiedades físicoquímicas de una fracción de destilación al vacío de un petróleo, que comprende los siguientes pasos:
- 10 - extraer una primera muestra de dicho petróleo y obtener su espectro de RMN ^1H ;
- extraer una segunda muestra de dicho petróleo y determinar, de acuerdo con una aplicación del procedimiento de predicción de la reivindicación 1, las propiedades físicoquímicas de un residuo atmosférico del cual se desea hacer una predicción con respecto a dicha fracción de destilación al vacío;
- 15 - construir un "espectro expandido" concatenando el espectro de RMN ^1H de dicha primera muestra de dicho petróleo con las propiedades físicoquímicas de un residuo de destilación atmosférica de dicha muestra de petróleo;
- 20 - obtener la propiedad deseada de dicha fracción de destilación al vacío ingresando los datos obtenidos de los pasos anteriores en una expresión matemática, representativa de un modelo de predicción, obtenido previamente:
- I. seleccionando un conjunto de petróleos similares a aquellos sobre los que se deberá realizar el análisis;
- 25 II obteniendo los espectros de dichos petróleos mediante la técnica de RMN ^1H ;
- III. preparando residuos atmosféricos y al vacío por destilación de dichos petróleos;
- IV. determinando un conjunto de propiedades físicoquímicas de dichos petróleos mediante procedimientos analíticos estándar;
- 30 V. determinando un conjunto de propiedades físicoquímicas de dichos residuos atmosféricos y al vacío mediante procedimientos analíticos estándar;
- 35 y subsiguiente construcción y calibración del modelo de predicción a través de los siguientes pasos
- VI. producir un conjunto de "espectros expandidos", obtenidos por la concatenación de los datos de propiedades físicoquímicas de los residuos atmosféricos del paso V con los espectros obtenidos en el paso II;
- 40 VII. hacer una regresión, con un procedimiento de calibración multivariado, del conjunto de "espectros expandidos" obtenidos en el paso VI con las propiedades físicoquímicas de los residuos atmosféricos y/o al vacío del paso V.
4. Procedimiento de predicción de las propiedades físicoquímicas de una fracción de la destilación atmosférica y/o al vacío de un petróleo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los espectros se concatenan en una pluralidad de propiedades físicoquímicas de dicho petróleo o dicha fracción de destilación atmosférica.
- 45 5. Procedimiento de predicción de las propiedades físicoquímicas de una fracción de la destilación atmosférica y/o al vacío de un petróleo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los espectros están concatenados a una propiedad química-física de dicho petróleo o dicha fracción de destilación atmosférica diferente de la que debe determinarse.
- 50

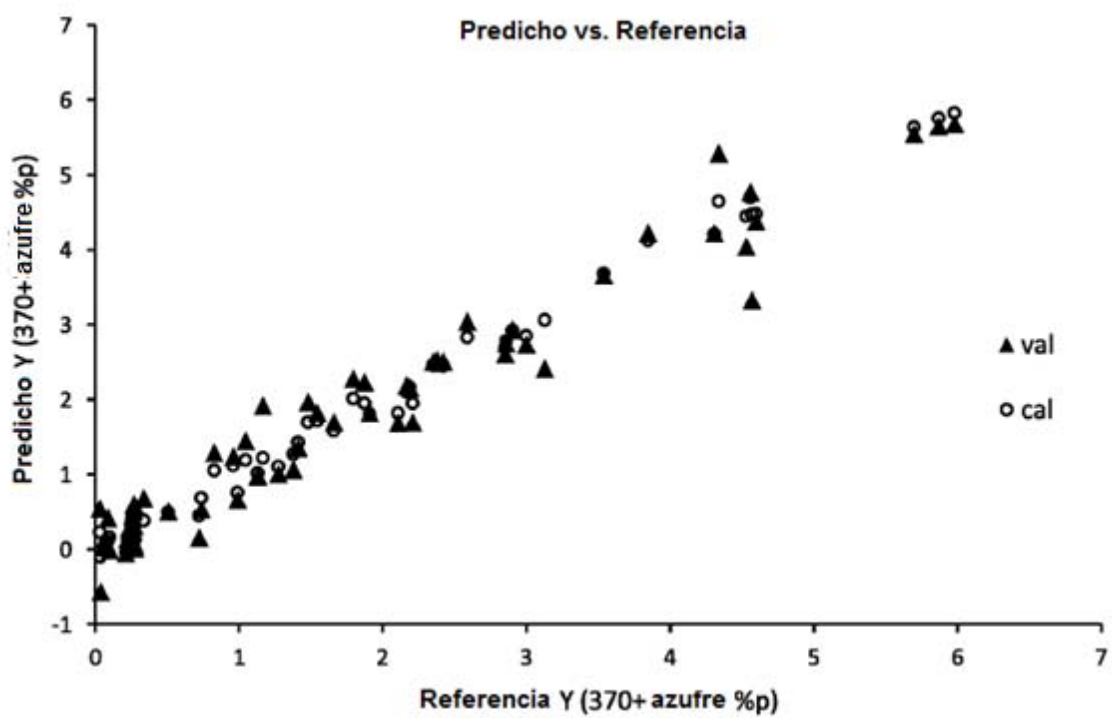


Fig. 1a

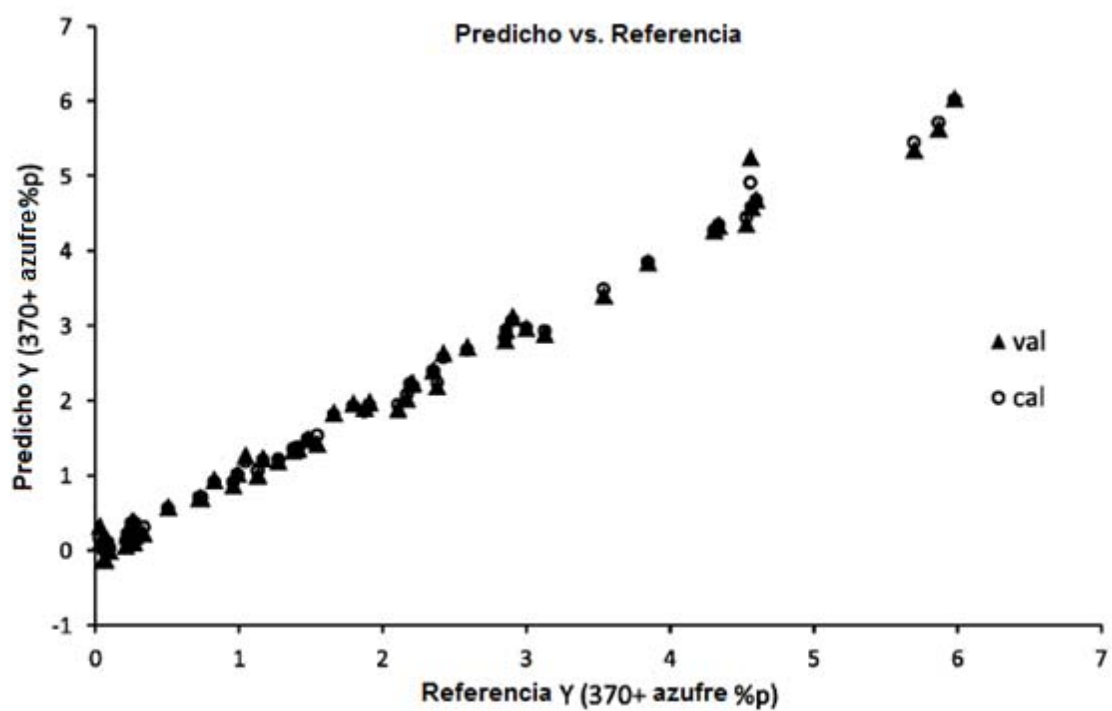


Fig. 1b

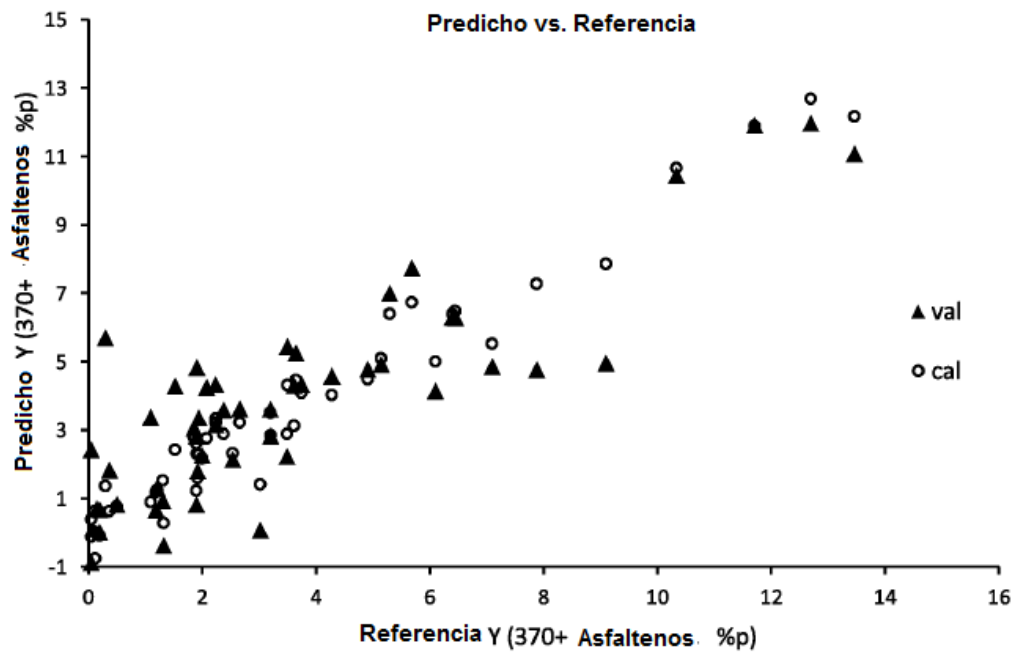


Fig. 2a

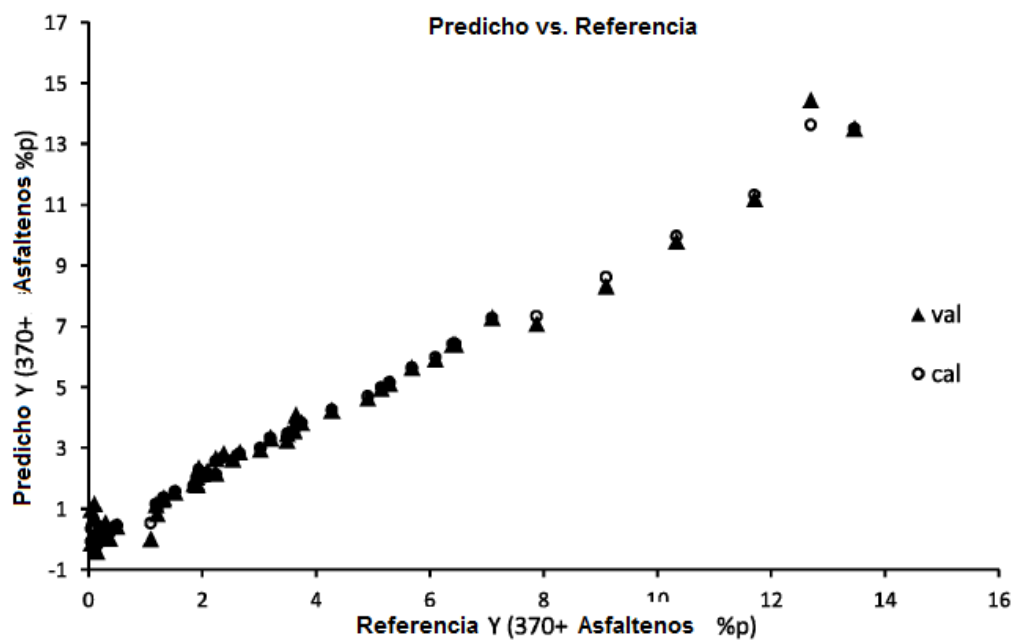


Fig. 2b

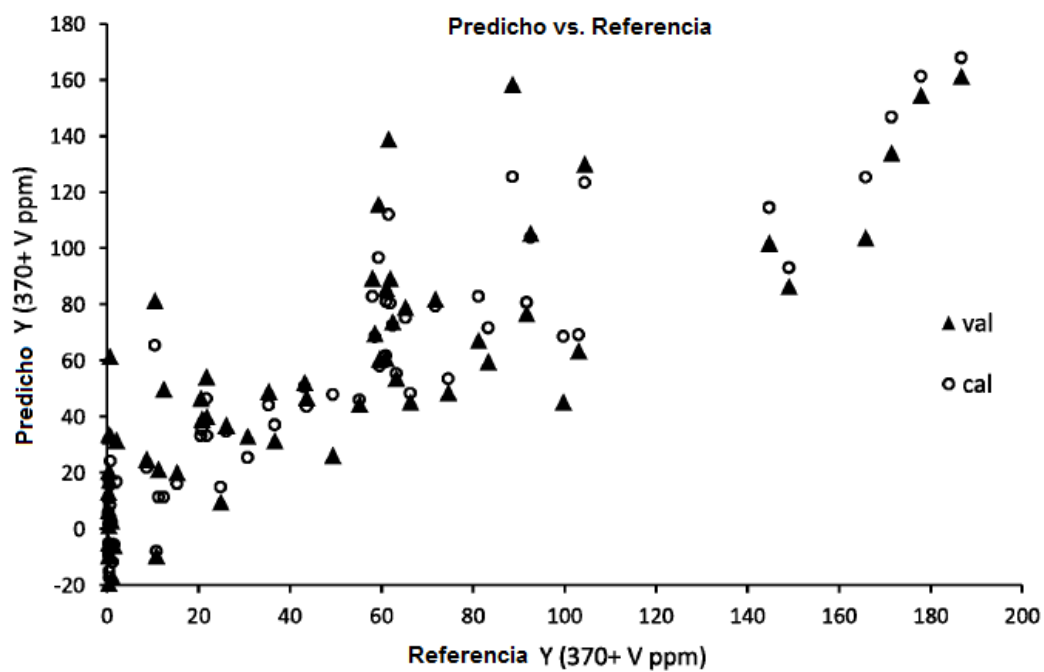


Fig. 3a

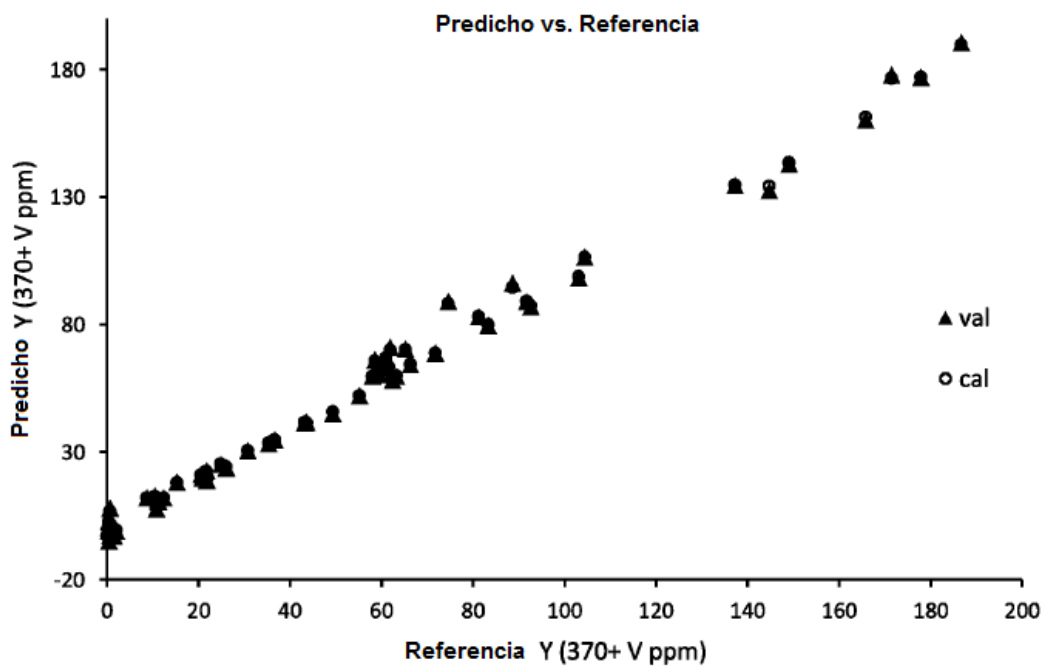


Fig. 3b

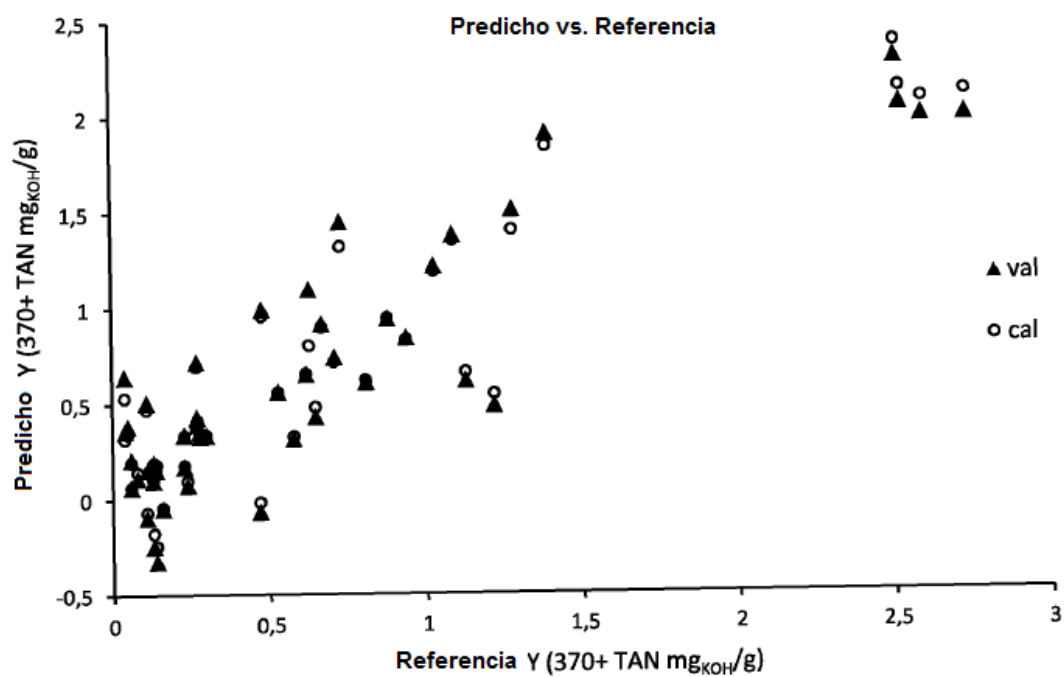


Fig. 4a

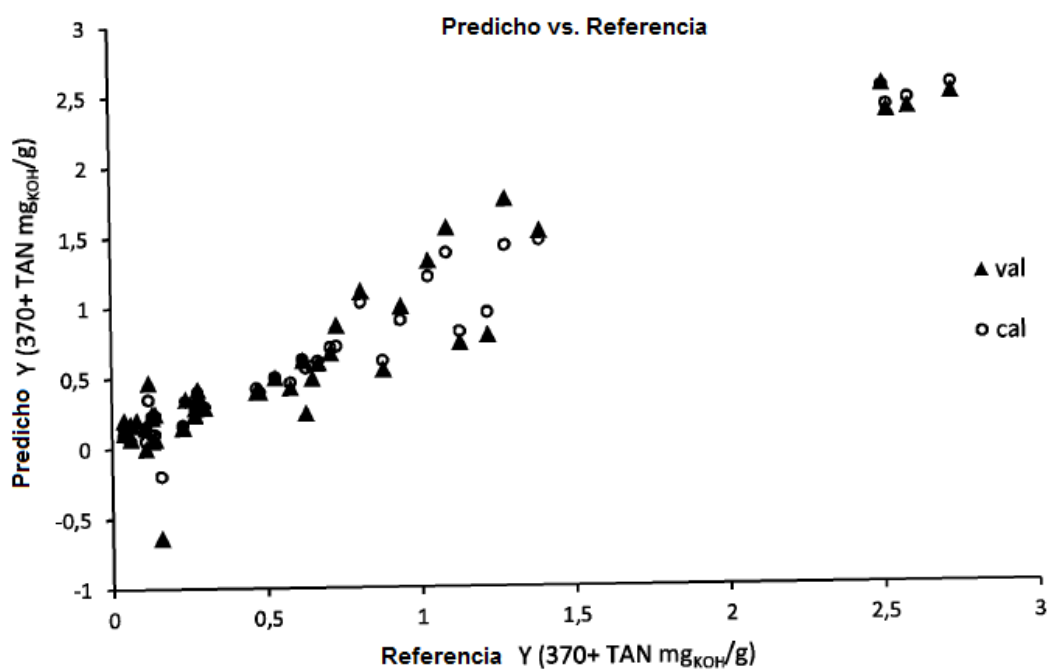


Fig. 4b

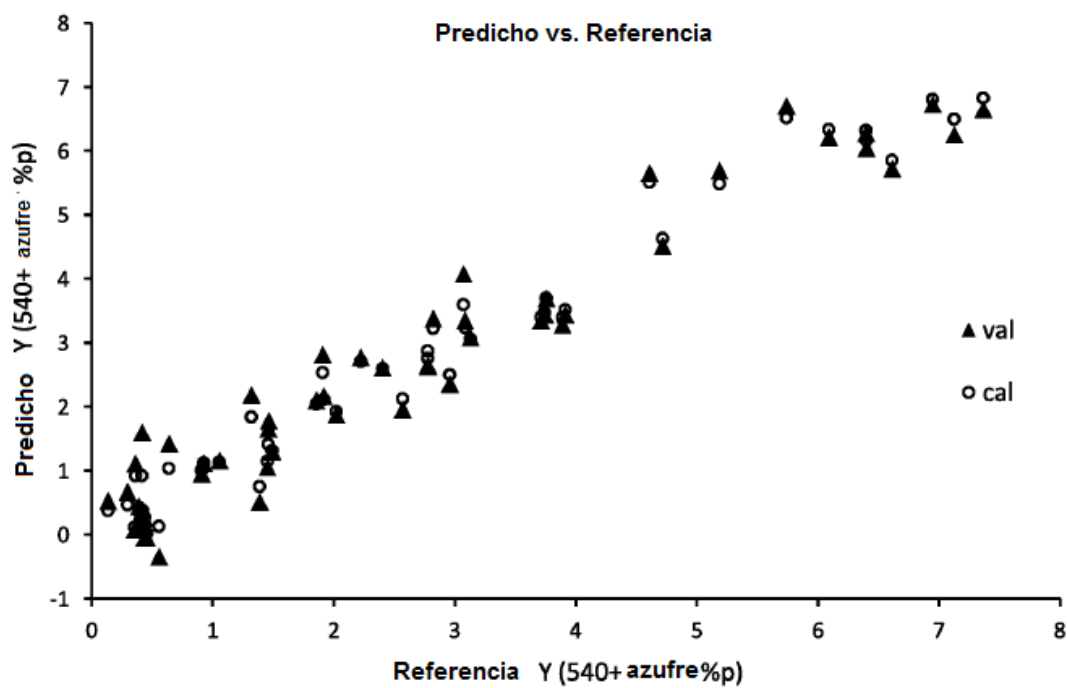


Fig. 5a

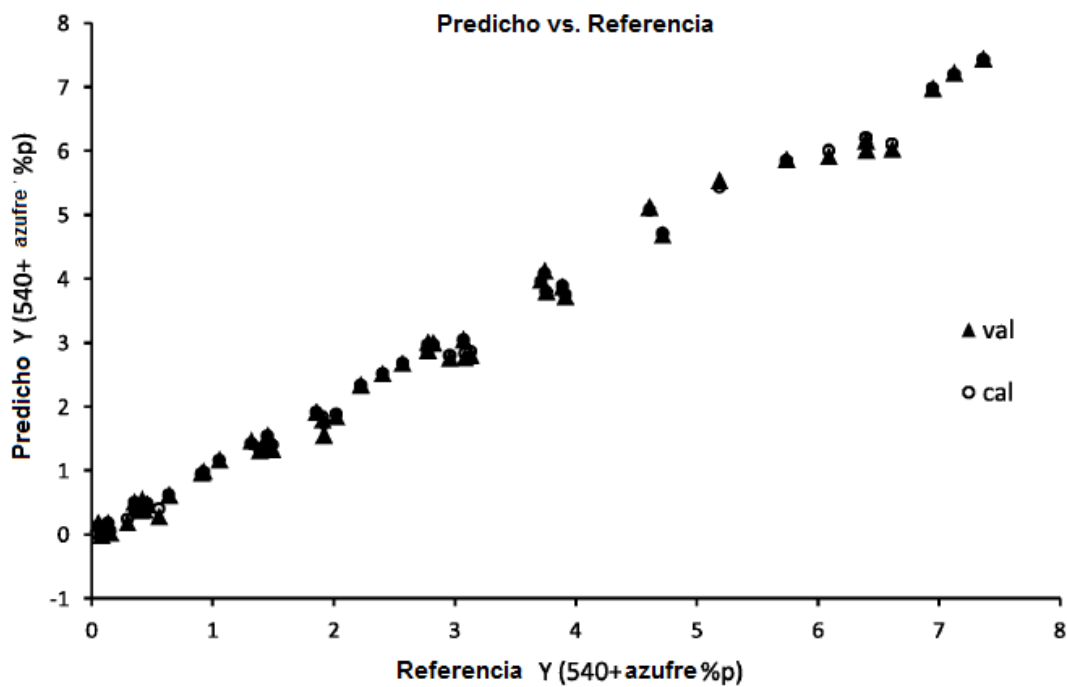


Fig. 5b

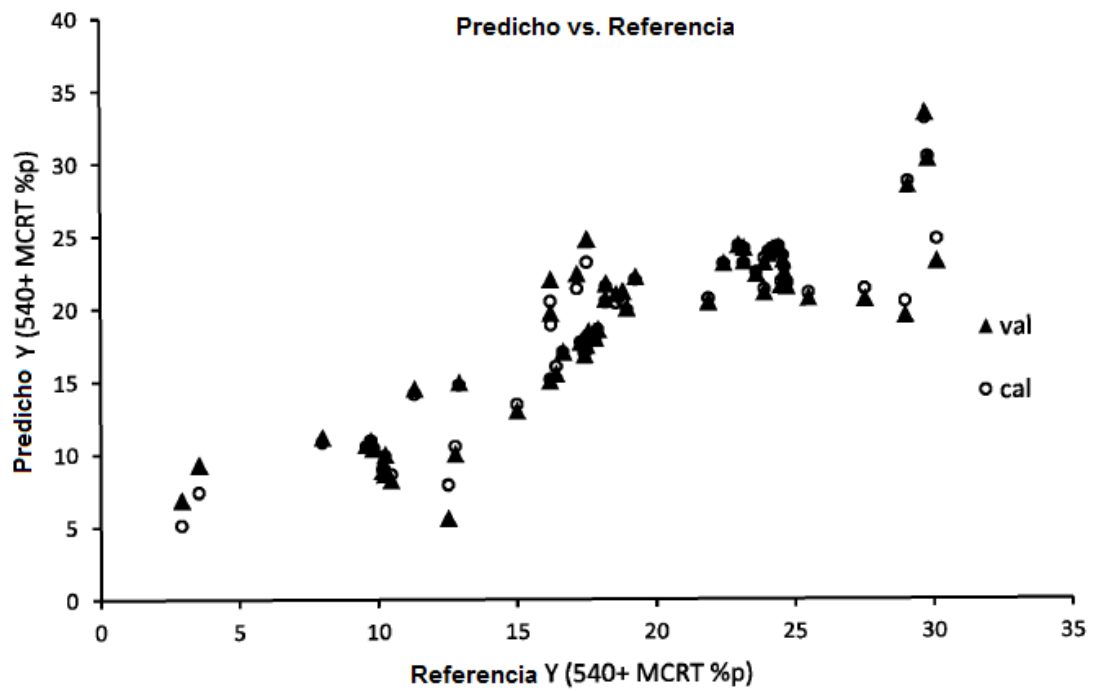


Fig. 6a

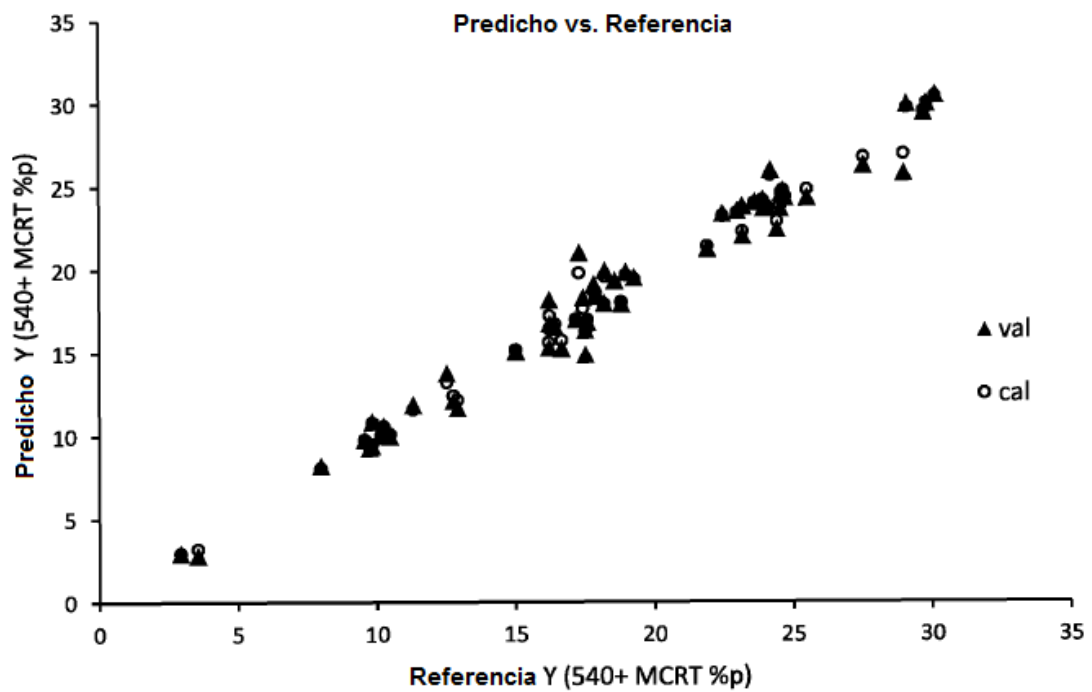


Fig. 6b

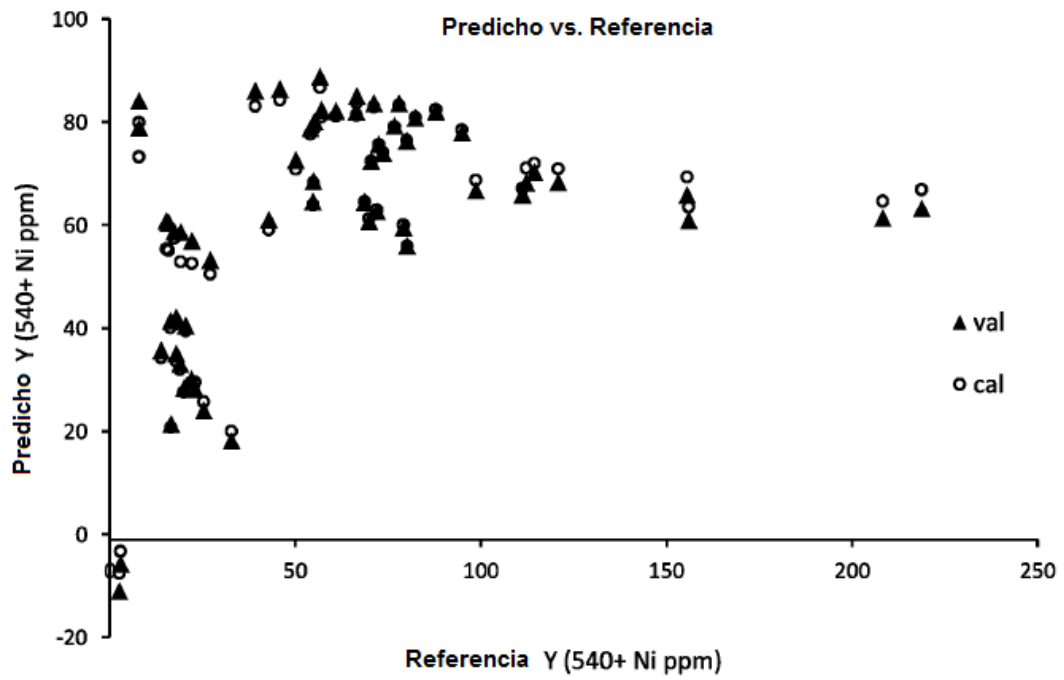


Fig. 7a

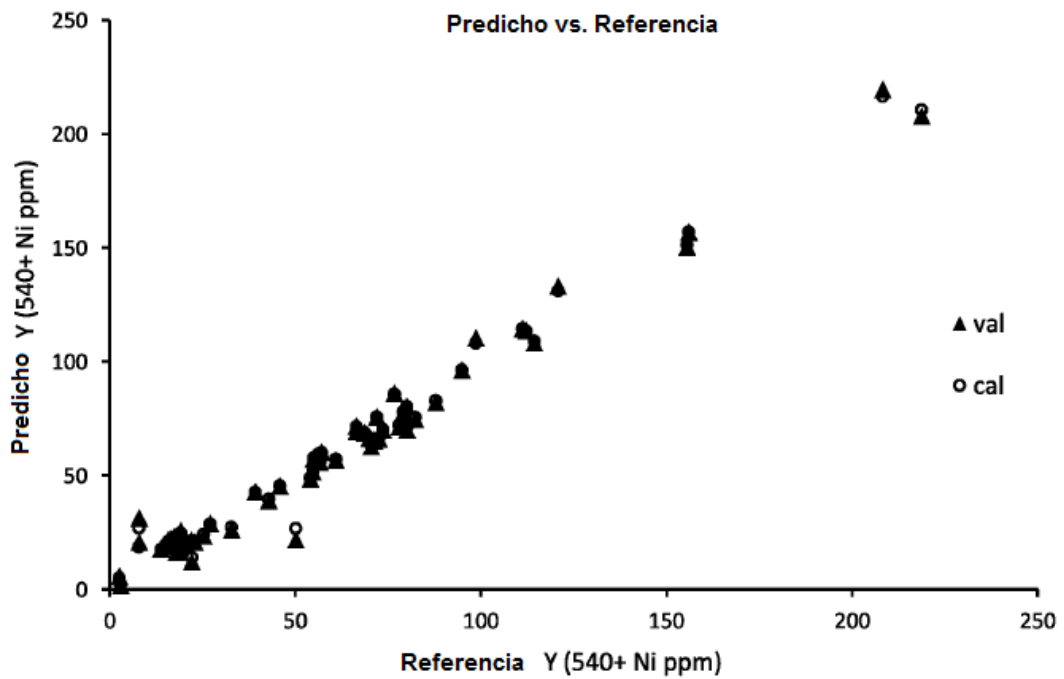


Fig. 7b

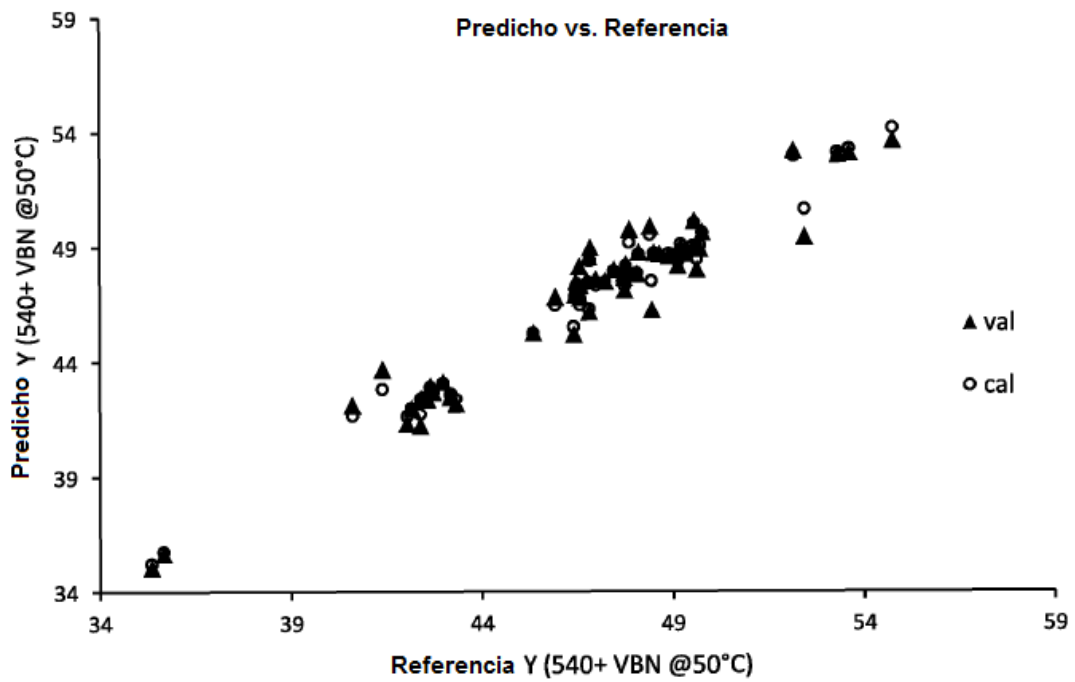


Fig. 8a

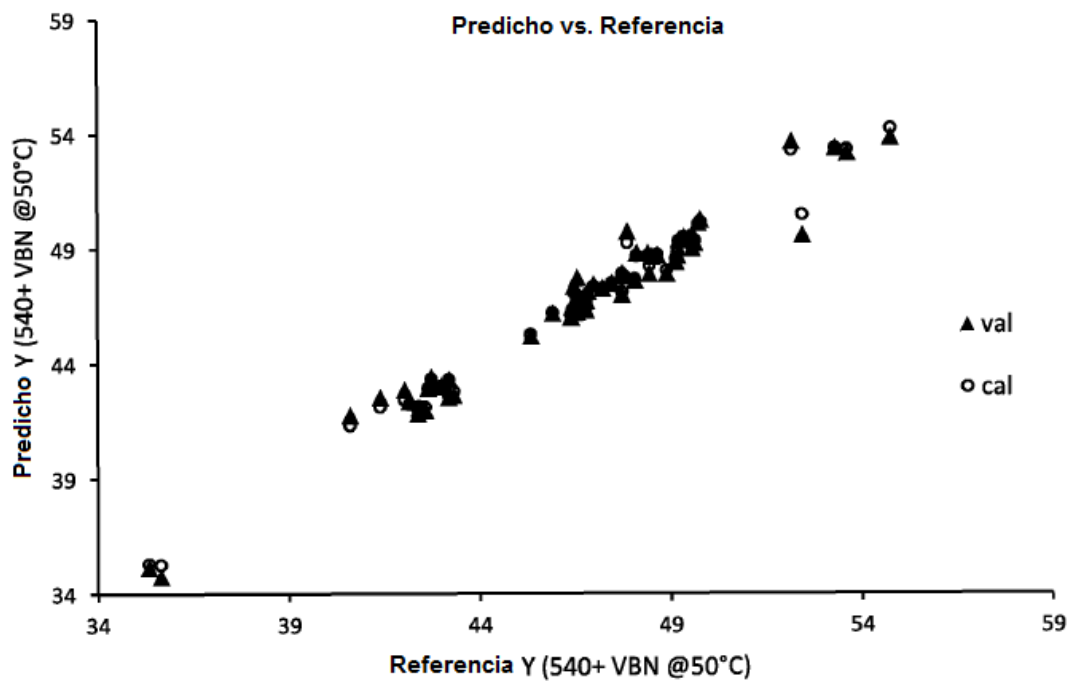


Fig. 8b