

Mejorando Eficiencia y Precisión en el análisis de Distribución de Puntos de Ebullición del Crudo

RESUMEN

La destilación simulada de alta temperatura (High Temp SIMDIS), es una de las técnicas más frecuentemente utilizadas para determinar el rango de puntos de ebullición de un crudo. La precisión de los datos para este análisis juega un papel clave en la determinación del valor del crudo y es una excelente herramienta para la toma de decisiones durante el proceso de refinado con el fin de mejorar el rendimiento y la calidad del producto final. La destilación simulada de alta temperatura es una muy buena opción para estimar y cuantificar la cantidad de estos productos presentes en los crudos ya que es una técnica de cromatografía robusta que requiere una participación mínima del operador y una cantidad muy pequeña de muestra en comparación con otras técnicas para la determinación de la distribución de los puntos de ebullición. Estas junto a otras razones, como su elevada precisión, buena repetibilidad de los resultados y su automatización, hacen de la solución HT SIMDIS una alternativa fácil para las refinerías, laboratorios independientes, empresas de transporte y oleoductos para analizar y obtener una evaluación exacta y precisa del rango de ebullición de sus crudos. Sin embargo, la técnica de destilación simulada de alta temperatura por sí sola, representa un reto debido al amplio rango de sus análisis. El desafío se presenta en la identificación de la parte frontal del cromatograma, donde se encuentra la parte ligera. Como es necesaria la dilución de las muestras de crudo con CS₂, este crea un efecto "Quenching" en la zona del CS₂, originando datos poco fiables alrededor del pico CS₂. Para superar este obstáculo en el análisis de la parte ligera, se utiliza la técnica conocida como DHA Front-End para evaluar mejor los componentes y la curva de puntos de ebullición en esta zona. Los análisis de HT SIMDIS y HT SIMDIS /DHA-FE serán comparados con el fin de visualizar las diferencias y mostrar el valor que la combinación de los análisis puede ofrecer a la industria de las refinerías de petróleo.

INTRODUCCIÓN

No es un secreto que el más valioso de los cortes del crudo esté presente en su parte más ligera, de donde se obtiene principalmente gasolina, keroseno, diésel y combustible para aviones. Estos productos "esenciales" juegan un papel vital en la economía mundial, donde los costes involucrados en su producción pueden variar mucho dependiendo del origen del crudo.

La precisión en el análisis de muestras de crudos es siempre un reto debido a:

- Las muestras generalmente tienen un rango muy amplio de puntos de ebullición (<100°C a >750°C)
- Rango de gravedad API de ligero a pesado
- Viscosidad de la muestra

INFORMACIÓN HISTÓRICA

De vuelta a la década de los años sesenta, la técnica SIMDIS era conocida como una técnica de cromatografía de gases (GC) capaz de simular la técnica de destilación física por TBP. En 1973, nació la técnica SIMDIS capaz de analizar las corrientes de hidrocarburos entre C₅ y C₄₄ (rango diésel y jet). Se convirtió en un método estándar conocido como ASTM D2887. Más tarde, el High Temp SIMDIS hizo su aparición haciendo posible el análisis de las corrientes más pesadas, como el crudo, cubriendo un intervalo de puntos de ebullición de C₅ a C₁₂₀. Muchos laboratorios de todo el mundo lo utilizaban con éxito y era conocido simplemente como High Temp SIMDIS. Con el tiempo (en 2005) se convirtió en método ASTM D7169.

La implementación e introducción de un portal de inyección específico como el PTV (Vaporizador de Temperatura Programable), ha sido crucial para mejorar la exactitud de los datos y la integridad de los análisis mientras que la utilización de otros portales con inyección dividida causan problemas importantes en la discriminación de la muestra.

COMPARATIVA DE ANÁLISIS ENTRE HIGH TEMP SIMDIS Y DHA-FE MERGE

El análisis de destilación simulada (SIMDIS) proporciona una distribución real de puntos de ebullición (TBP) en corrientes del petróleo. El analizador SIMDIS está basado en hardware de cromatografía de gases capilar o empaquetada con un kit adicional específico de SIMDIS. En este caso, el intervalo de puntos de ebullición proporciona información de la distribución de muestras en el rango de temperatura ambiente a 720°C (C5-C100). El informe de este análisis se puede ver en la Figura 2.

Cuando realizamos el análisis SIMDIS, la muestra es introducida en la columna del GC que separa los hidrocarburos por orden de punto de ebullición. La temperatura de la columna se eleva a una velocidad reproducible y el área bajo el cromatograma se registra durante todo el análisis. Las temperaturas de ebullición se asignan al eje de tiempo a partir de una curva de calibración obtenida en las mismas condiciones, analizando una mezcla conocida de hidrocarburos que cubre el intervalo de ebullición esperado en la muestra. A partir de estos datos, se obtiene el rango de distribución de puntos de ebullición.

DHA-FE es una técnica en la que se inyecta todo el crudo en el GC con un pre-fraccionador. La función del pre-fraccionador es retener los pesados y permitir que los compuestos ligeros pasen a través de él para ser analizados posteriormente en una columna capilar de 50m de largo, donde todos los componentes ligeros son separados e individualmente identificados/cuantificados utilizando un Detector de Ionización de Llama. Se puede utilizar una columna con diferentes dimensiones, especialmente cuando se utilizan sistemas similares al DHA-Combi equipados con un pre-fraccionador.

Compensación de la línea base, Calibración y Validación

Para cumplir con los requisitos de rendimiento de la aplicación, se debe realizar un análisis de compensación de la línea base, una calibración de puntos de ebullición y una validación.

El análisis de compensación de la línea base, o línea base en blanco, se lleva a cabo bajo las mismas condiciones de funcionamiento que un análisis. La realización de un análisis en blanco es necesario debido a la aparición habitual de inestabilidad de la línea base cromatográfica (sangrado de la columna).

La mezcla de calibración contiene una serie de n-Alcanos conocidos y en algunos casos aromáticos, que deben ser utilizados para establecer la correlación entre el tiempo de retención y la temperatura de destilación. La mezcla de calibración debe cubrir el intervalo de ebullición completo de la muestra a analizar y debe contener al menos un componente que hierva por debajo y uno por encima del rango de ebullición de la muestra. Los n-Alcanos que no se encuentren serán interpolados o extrapolados a excepción de los n-Alcanos con punto de ebullición anterior al primer componente n-Alcano encontrado. Los tiempos extrapolados son válidos sólo para los Alcanos que eluyen en el área de temperatura programada del análisis. La curva de calibración de puntos de ebullición es trazada en el gráfico.

Para verificar la cromatografía y los cálculos involucrados, se debe realizar un análisis con muestra de referencia. Los resultados de este análisis deben cumplir con los objetivos de los valores especificados. La distribución de los resultados de puntos de ebullición previstos en las muestras de referencia se han generado mediante la validación de resultados a través de estudios inter-laboratorios.

La mezcla gravimétrica se utiliza para verificar la respuesta del detector. Esta mezcla se compone de una fracción de ebullición más baja y una fracción de ebullición más alta con una línea base entremedias. Ambas fracciones deben tener una altura similar y la relación entre las fracciones deben ser constante. Junto con la resolución e inclinación del pico, ésta es una herramienta de diagnóstico cuando el sistema no cumple con la especificación del aceite de referencia.

El analizador de crudos utiliza la combinación del análisis de un High Temp SIMDIS desde C9-C100 (D7169) y el análisis DHA Front-End para C1-C9 (D7900). Los resultados de puntos de ebullición se fusionan en el software del SIMDIS proporcionando un cálculo más preciso del recuperado en muestras de crudo.

Informe de High Temp SIMDIS

El informe que se muestra a continuación se ha generado por un analizador High Temp SIMDIS, partiendo de la temperatura ambiente.

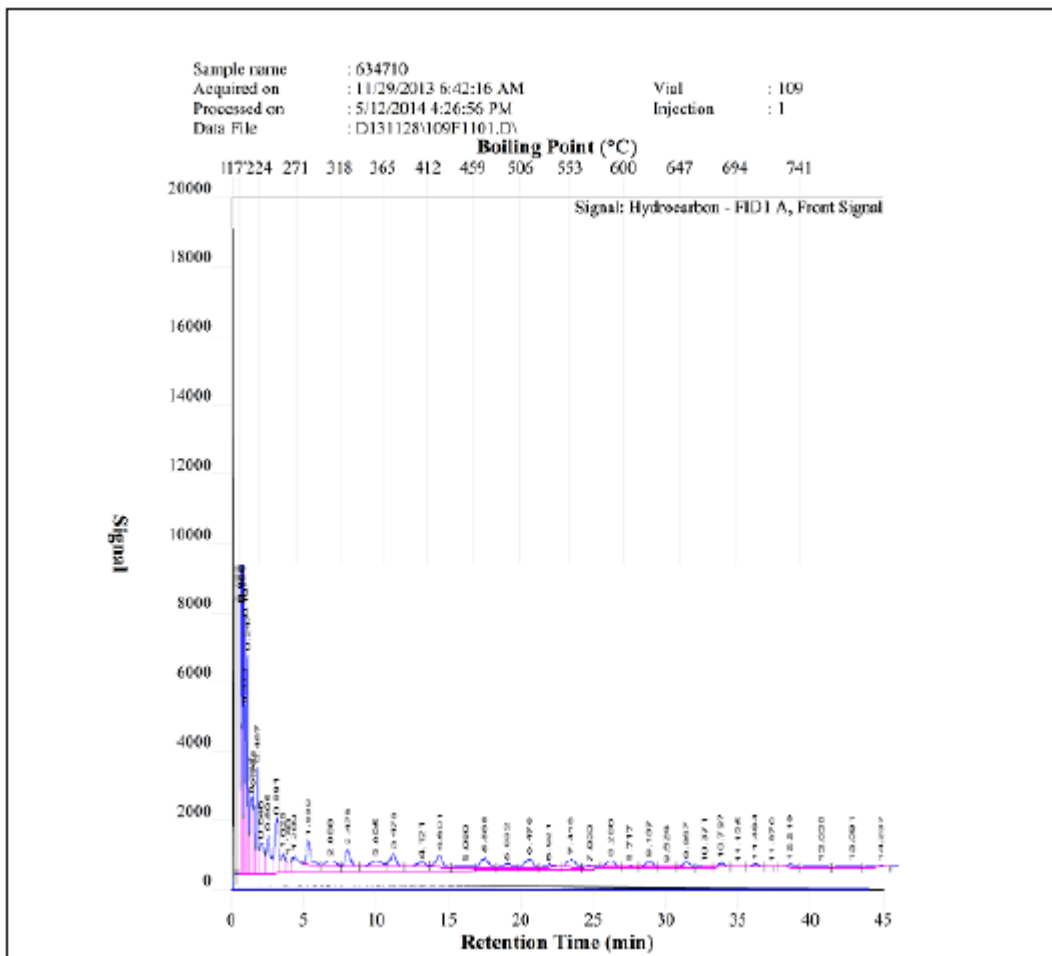


Figura 1 –Cromatograma de un crudo

BP Distribution table - Percent							
Recovered mass%	BP °C	Recovered mass%	BP °C	Recovered mass%	BP °C	Recovered mass%	BP °C
4.5	36.0	28.0	179.8	52.0	298.8	76.0	436.4
5.0	59.0	29.0	185.4	53.0	302.8	77.0	443.2
6.0	59.0	30.0	191.0	54.0	308.4	78.0	450.4
7.0	75.0	31.0	196.2	55.0	313.8	79.0	458.0
8.0	89.0	32.0	199.0	56.0	317.4	80.0	465.8
9.0	89.0	33.0	204.4	57.0	323.4	81.0	473.8
10.0	89.0	34.0	209.8	58.0	329.2	82.0	482.0
11.0	100.2	35.0	216.0	59.0	333.2	83.0	490.6
12.0	106.0	36.0	218.4	60.0	339.6	84.0	499.8
13.0	111.8	37.0	224.4	61.0	344.6	85.0	509.4
14.0	117.4	38.0	229.0	62.0	350.2	86.0	519.6
15.0	123.2	39.0	234.8	63.0	356.0	87.0	530.4
16.0	127.2	40.0	238.0	64.0	361.4	88.0	541.8
17.0	131.4	41.0	245.0	65.0	367.6	89.0	554.4
18.0	138.0	42.0	249.4	66.0	373.0	90.0	567.4
19.0	140.2	43.0	254.0	67.0	379.4	91.0	582.2
20.0	144.4	44.0	257.8	68.0	385.2	92.0	597.8
21.0	151.0	45.0	264.0	69.0	391.6	93.0	615.8
22.0	153.6	46.0	269.0	70.0	397.8	94.0	637.4
23.0	159.0	47.0	272.0	71.0	403.8	95.0	664.2
24.0	163.4	48.0	278.0	72.0	410.4	96.0	703.4
25.0	167.0	49.0	283.6	73.0	416.6	96.3	719.6
26.0	173.2	50.0	287.8	74.0	423.0		
27.0	175.4	51.0	293.4	75.0	429.8		

Tabla 1 – Tabla Puntos de Ebullición HT Simdis

Desde el informe podemos ver claramente que la muestra tiene un punto de ebullición inicial de 36°C, que es el punto de ebullición de la primera n-Parafina calibrando el sistema. También determina un recuperado de 96,3%, lo que indica que hay todavía material eluyendo por encima del último punto calibrado, en este caso 720°C. Al mismo tiempo, en la parte inicial del cromatograma, aparece algo de muestra eluyendo por debajo de C5, pero es difícil analizarlo solamente con High Temp SIMDIS.

Informe de DHA-FE

La misma muestra se analizó mediante el uso de la técnica DHA-FE. Este análisis reportará la tabla de distribución de puntos de ebullición (Figura 3). DHA-FE también genera un informe de compuestos por tipo de grupo e información del número de carbono también conocido como informe PIONA.

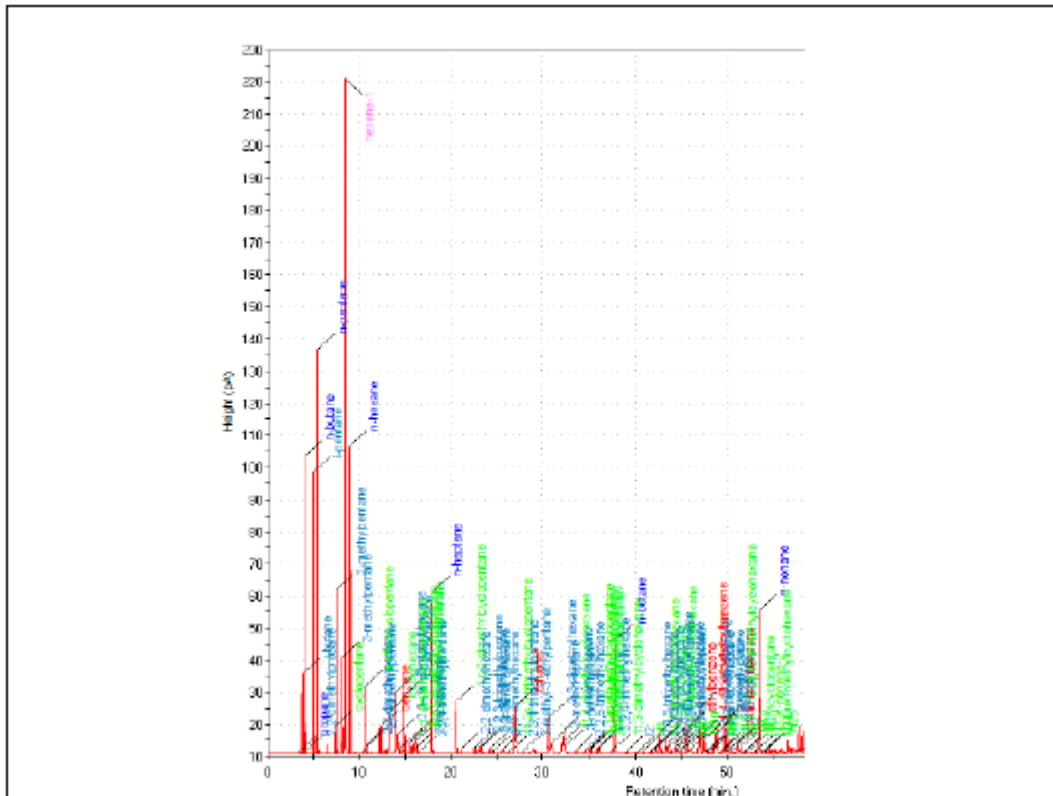


Figura 2 – Cromatograma con identificación de picos en DHA-FE

AC: Analytical Controls						DHA Front End	
Data File	C:\CHEM3\3\DATA\D131128A\106F0201.D					Seq. Line #	: 2
Used Calibration	C:\CHEM3\3\DATA\D131127C\102F0501.D					Vial #	: 106
Sample name	634710					Inj	: 1
Date injection						Inj vol μ l	: 0.1
Date report						Peaks #	: -
Sample Type	Crude					Sample wt	: 1.006
Sequence name	C:\CHEM3\3\SEQUENCE\S131128A.S					ISTD wt	: 0.0361
Operator	Admin					Density	: 0
Method	DHAPE						
Boiling point Distribution Table							
Perc	BP°C (m%)	Perc	BP°C (m%)	Perc	BP°C (m%)		
0.5	-0.5	10.0	98.4	20.0	144.2		
1.0	-0.5	11.0	98.4	21.0	146.6		
2.0	27.8	12.0	99.5	22.0	150.8		
3.0	36.1	13.0	110.6	22.7	151.8		
4.0	60.3	14.0	115.6				
5.0	63.3	15.0	117.7				
6.0	68.7	16.0	125.7				
7.0	68.7	17.0	125.7				
8.0	80.7	18.0	136.0				
9.0	90.8	19.0	139.1				

Figura 3 – Informe Puntos de Ebullición DHA-FE

Informe con Merge

El siguiente paso después de obtener el informe en DHA-FE es combinar los resultados del cromatograma High Temp SIMDIS de la Figura 1 con los resultados mostrados en la Figura 4. El informe conjunto es el siguiente:

BP Distribution table - Percent							
Recovered mass%	BP °C	Recovered mass%	BP °C	Recovered mass%	BP °C	Recovered mass%	BP °C
IBP	-0.5	25.0	162.6	50.0	282.4	75.0	421.9
1.0	-0.5	26.0	166.1	51.0	287.4	76.0	428.5
2.0	27.8	27.0	172.4	52.0	292.2	77.0	435.0
3.0	36.1	28.0	174.9	53.0	297.6	78.0	441.8
4.0	60.3	29.0	178.9	54.0	302.4	79.0	449.1
5.0	63.3	30.0	184.9	55.0	307.3	80.0	456.6
6.0	68.7	31.0	189.7	56.0	312.7	81.0	464.4
7.0	68.7	32.0	195.8	57.0	317.0	82.0	472.3
8.0	80.7	33.0	198.1	58.0	322.3	83.0	480.5
9.0	90.8	34.0	203.2	59.0	328.2	84.0	489.0
10.0	98.4	35.0	208.9	60.0	332.1	85.0	498.2
11.0	98.4	36.0	215.2	61.0	338.4	86.0	507.6
12.0	99.5	37.0	217.6	62.0	344.0	87.0	517.7
13.0	110.6	38.0	223.4	63.0	349.1	88.0	528.4
14.0	115.6	39.0	228.2	64.0	355.2	89.0	539.8
15.0	117.7	40.0	234.2	65.0	360.0	90.0	552.1
16.0	125.7	41.0	236.8	66.0	366.5	91.0	565.1
17.0	125.7	42.0	244.0	67.0	371.6	92.0	579.2
18.0	136.0	43.0	248.6	68.0	378.4	93.0	594.8
19.0	139.1	44.0	253.5	69.0	384.0	94.0	612.5
20.0	144.2	45.0	256.6	70.0	390.6	95.0	633.2
21.0	146.6	46.0	263.2	71.0	396.5	96.0	658.7
22.0	150.9	47.0	267.8	72.0	402.6	97.0	695.7
23.0	152.8	48.0	271.5	73.0	409.4	97.5	720.0
24.0	158.1	49.0	276.6	74.0	415.3		

Tabla 2 – Resultados combinados High Temp SIMDIS & DHA-FE

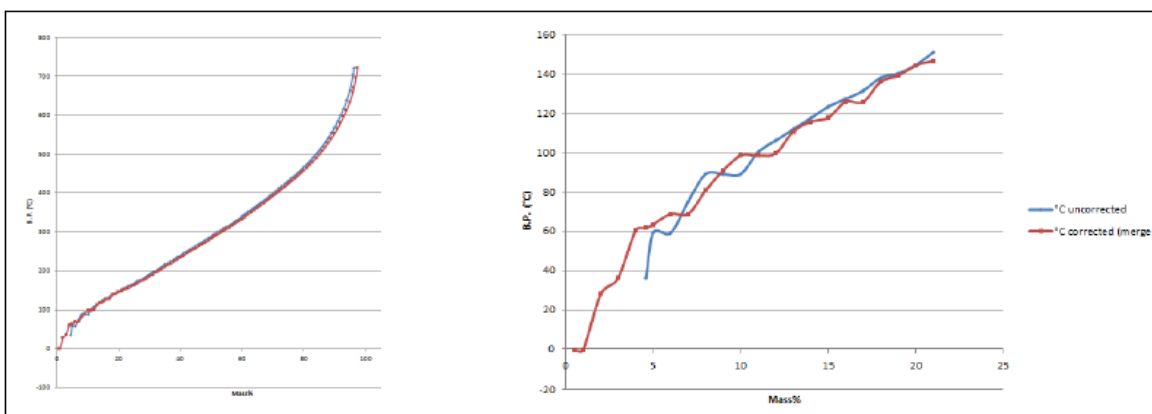


Figura 4 – Gráficos Corregidos vs Sin corregir

CONCLUSIÓN

Evidentemente, los datos combinados en la Tabla 2 muestran que existe una cantidad importante de hidrocarburos ligeros presentes en la muestra por debajo de C9, dando un IBP de -0.5°C frente a los 36°C mostrados en la Tabla 1. Estos datos de baja ebullición se vuelven muy valiosos para las refinerías ya que afectan directamente el rendimiento y por tanto, pueden alterar las decisiones sobre los productos finales. En este caso específico, alrededor del 22% del total de crudo eluye por debajo de C9, que sería más o menos pasar de unos 200.000 barriles de promedio/día por refinería a cerca de 44.000 barriles/día. Si se necesitan datos más específicos, los datos del análisis de DHA-FE se pueden utilizar para cuantificar directamente las cantidades de componentes específicos, tales como metano, propano, n-butano, iso-butano, pentano, benceno y superiores.

REFERENCIAS

Coto, B., Coutinho, J. A. P., Martos, C., Robustillo, M. D., Espada, J. J. & Peña, J. L. (2011). Assessment and improvement of n-Paraffin distribution obtained by HTGC to predict accurately crude oil cold properties. *Energy and Fuels*, 25(3), pp. 1153-1160, ISSN 1520-5029

Kaal, E. & Janssen, H. G. (2008). Extending the molecular application range of gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1184(1-2), pp. 43-60, ISSN 0021-9673

Standard Test Method for Boiling Point Distribution of Samples with Residues such as Crude Oils and Atmospheric and Vacuum Residues by High Temperature Gas Chromatography. In *Annual Book of ASTM Standards*, ASTM D7169-11. American Society of Testing and Materials, West Chonshohocken, PA, Vol 5.

Standard Test Method for Determination of Light Hydrocarbons in Stabilized Crude Oils by Gas Chromatography. In *Annual Book of ASTM Standards*, ASTM D7900-13. American Society of Testing and Materials, West Chonshohocken, PA, Vol 5.

Wen Ping, Dai Lei (2009). Analysis of effective factors on distillation range determination of crude oil and residuum by simulated distillation gas chromatography; *Petrochemical Technology & Application*; 2009-04

AC Analytical Controls® ha sido reconocida como líder mundial en analizadores por cromatografía para corrientes de gas, nafta y gasolina en la refinación del petróleo desde 1981. AC también ofrece tecnología para el análisis de residuos para la industria del procesamiento de hidrocarburos. Sus aplicaciones cubren todo el espectro de análisis para productos petrolíferos, petroquímica y refinería, gas y gas natural; Las soluciones garantizadas de AC incluyen entre otras el AC Reformulyzer, AC SIMDIS, AC Hi Speed RGA y las soluciones AC DHA.

PARA MÁS INFORMACIÓN:



GALLPE-AC
Soluciones y Servicios Profesionales, S.L.

Apartado 287
28400 Collado Villalba (Madrid)
Tel.: 91 849 90 18 • Fax: 91 849 90 24
www.gallpe.com • info@gallpe.com