



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 287 985**

51 Int. Cl.:
G01N 21/35 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **98963216 .1**

86 Fecha de presentación : **16.12.1998**

87 Número de publicación de la solicitud: **1040336**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **04.10.2000**

54 Título: **Método de análisis en línea de catalizador ácido para procesos de conversión de hidrocarburos.**

30 Prioridad: **17.12.1997 US 69867 P**
09.12.1998 US 208219

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.12.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.12.2007

73 Titular/es: **ConocoPhillips Company**
216 Patent Library Building
Bartlesville Technology Center
Bartlesville, Oklahoma 74004, US

72 Inventor/es: **Heald, Randall, Lee;**
Randolph, Bruce, B.;
Eastman, Alan, Dan y
Renfro, Donald, H.

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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 de análisis en línea de catalizador ácido para procesos de conversión de hidrocarburos.

5 El presente invento se refiere a química analítica de proceso que emplea espectroscopia de infrarrojo próximo, y más particularmente a la absorción de longitudes de onda electromagnéticas específicas por parte de componentes químicos en una mezcla líquida de catalizador ácido.

Antecedentes del invento

10 La alquilación de ácido fluorhídrico (HF) es un proceso de refinado importante es el que se hace reaccionar isobutano con olefinas para producir isoparafinas altamente ramificadas como se muestra en la Fig. 1 para ser utilizadas en la mezcla de gasolinas. En este proceso, el ácido fluorhídrico funciona como catalizador y se recircula a través del reactor. El catalizador ácido de HF que se recircula no es puro; contiene una pequeña cantidad de agua y un sub-
15 producto de reacción denominado ácido-aceite soluble. El catalizador también se encuentra saturado con los hidrocarburos implicados en el proceso (por ejemplo, alquilato e isobutano). En el proceso de alquilación de HF, es importante registrar y controlar la pureza del catalizador, ya que cantidades excesivas de agua y aceite soluble en ácido (ASO) pueden dar lugar a consecuencias no deseadas: Por ejemplo, el agua excesiva puede causar la rápida corrosión de algunos componentes de acero al carbono.

20 El documento US-A-5 681 749 describe un método y un aparato para determinar la concentración de al menos tres componentes en una mezcla líquida que contiene concentraciones desconocidas de un catalizador ácido para la conversión de hidrocarburos, un aceite soluble en agua (ASO) y agua, comprendiendo dicho método las etapas de

25 (a) registrar el espectro de absorbancia electromagnética para dicha mezcla líquida en el intervalo de longitud de onda del infrarrojo próximo de 1250 a 2200 nm;

(b) emplear los datos de dicho espectro de absorbancia en un análisis quimiométrico para determinar la concentra-
30 ción de dicho catalizador ácido, y dicha ASO en dicha mezcla líquida y;

(c) emplear fundamentalmente la parte de datos procedente de dicho espectro de absorbancia en un intervalo de 1400 a 1460 nm en dicho análisis quimiométrico para predecir la concentración de agua en dicha mezcla líquida.

35 Controlar la actividad del catalizador requiere medir la concentración de ácido HF, agua y ASO en la corriente de catalizador que se recircula. Por tanto, con anterioridad a este invento, los operadores tomarán muestras de catalizador periódicamente y medirán estos componentes mediante técnicas analíticas convencionales. Este enfoque presenta varios problemas asociados. Primero de todo, el ácido HF provoca quemaduras severas si entra en contacto con la piel. Debido a este peligro, la recogida y el análisis de estas muestras conllevan un riesgo de lesión. Otro problema es que los métodos analíticos empleados para estas medidas carecen de precisión, especialmente el método para ASO. Nor-
40 malmente, esto dificulta la determinación de si la composición del catalizador ha variado realmente de una muestra a otra. Finalmente, las muestras se extraen del reactor únicamente una o dos veces al día, y los análisis requieren varias horas. Esto hace difícil seguir la composición del catalizador de manera temporal cuando tienen lugar cambios en el procesado.

45 En los años anteriores, el control en línea de diferentes corrientes de proceso de refinado ha suscitado gran interés. En parte, este interés se ha visto activado por los avances en la tecnología analítica, que han llevado a una gran expansión de las capacidades de registro del proceso.

50 Por consiguiente, resulta deseable analizar en continuo corrientes de proceso de hidrocarburos que contienen catalizadores ácidos, ASO y agua.

También resulta deseable mejorar la precisión y reducir el tiempo requerido para las determinaciones por química analítica de catalizador ácido, ASO y agua.

55 De nuevo, resulta deseable reducir la exposición a sustancias químicas peligrosas de proceso por parte del personal de refino.

También de nuevo, resulta deseable detectar cambios relativamente pequeños en ASO y otras impurezas en la corriente del catalizador que se recircula que dan lugar a una menor actividad del catalizador.

60 Sumario del invento

Un método y un aparato para el análisis químico en línea de un proceso que permite predecir la concentración de tres componentes en una corriente de catalizador de alquilación, que es típicamente una mezcla de catalizador
65 ácido, ASO, agua e hidrocarburos. De acuerdo con un aspecto del invento, el método supone emplear espectroscopia de infrarrojo próximo en la que el espectrómetro/analizador adquiere datos espectrales de absorbancia del catalizador que se recircula en un proceso de alquilación, en un intervalo de longitudes de onda de alrededor de 1250 nm a alrededor de 2200 nm. Dentro de esta región espectral aparecen bandas de absorción asociadas con cada uno de los

tres componentes de interés, por ejemplo, el ácido HF presenta una amplia banda de absorción fuerte con un pico máximo localizado a aproximadamente 1390 nm. Del mismo modo, el agua presenta una banda de absorción centrada cerca de 1935 nm. ASO se ha asociado con múltiples bandas estrechas localizadas entre alrededor de 1670 nm y 1850 nm. De acuerdo con el invento, la determinación de las concentraciones individuales de las componentes en la corriente de catalizador ácido está basada en el análisis matemático del total de la región espectral adquirida, empleando una técnica conocida como regresión parcial de mínimos cuadrados. No obstante, la determinación de la concentración de agua en el catalizador ácido se basa fundamentalmente en una banda específica dentro de la región espectral adquirida, en un intervalo de alrededor de 1925 nm a alrededor de 1945 nm. El análisis matemático de los datos espectrales, que se describe más detalladamente a continuación en la presente memoria, es uno de un número de técnicas conocidas de análisis multi-variante, que de manera colectiva se denominan quimiométricas.

De acuerdo con otro aspecto de este invento el análisis químico de componentes cuadrupolares da lugar a las concentraciones individuales como se ha indicado anteriormente, y de manera adicional da lugar a la concentración de un aditivo para la corriente de catalizador ácido que se recircula que elimina la presión de vapor del ácido HF. El aditivo referido presentemente es sulfolano, y en la medida cuadrupolar, la zona de longitud de onda medida contiene adicionalmente tres bandas de absorción estrechas asociadas con el sulfolano. Estas bandas se encuentran localizadas cerca de 1420 nm, 1725 nm y 1920 nm.

El método y el aparato de este invento, a través del empleo de los datos espectrales de absorción en combinación con el análisis quimiométrico de los datos espectrales de absorción, miden rápidamente la concentración de los componentes múltiples en la corriente peligrosa con una precisión muy elevada. Además, el invento elimina la necesidad de tomar muestras manualmente del reactor, y los análisis esencialmente en tiempo real y la elevada acuracidad de las medidas permiten a los operadores e ingenieros responder mucho más rápidamente a los pequeños cambios que se pueden producir en la composición y/o en la actividad del catalizador ácido.

Otros objetivos y ventajas del invento resultarán aparentes a partir de la siguiente breve descripción del invento y de las reivindicaciones adjuntas, así como también de la descripción detallada de los dibujos que se describen brevemente a continuación:

Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 es una ilustración de una fórmula de reacción química para producir un producto de alquilato.

La Fig. 2 es una forma gráfica para ilustrar la región de NIR del espectro electromagnético.

La Fig. 3 es un diagrama esquemático que muestra los componentes clave empleados en espectroscopia NIR.

La Fig. 4 es una gráfica que muestra el espectro de absorbancia NIR de una corriente de catalizador ácido para el procesamiento de HF.

La Fig. 5 es un diagrama esquemático que muestra un analizador NIR acoplado a una corriente de procesado.

La Fig. 6 es un diagrama esquemático que ilustra el funcionamiento conjunto de la espectroscopia NIR y las medidas quimiométricas.

La Fig. 7 es una gráfica que muestra las concentraciones mezcladas actuales frente a la concentración medida por NIR para el ácido HF en una mezcla homogeneizada de tres componentes.

La Fig. 8 es una gráfica similar a la de la Fig. 7 que muestra la concentración medida de ASO.

La Fig. 9 es una gráfica similar a la de la Fig. 7 que muestra la concentración medida de agua.

La Fig. 10 muestra un sistema de reactor a escala de laboratorio para simular un proceso comercial de alquilación.

La Fig. 11 es una gráfica que muestra la concentración de ácido HF y de ASO frente al tiempo en una corriente de un proceso de alquilación.

La Fig. 12 es una gráfica que muestra la concentración de ácido HF y de agua frente a tiempo en una corriente de un proceso de alquilación.

La Fig. 13 es una gráfica similar a la de la Fig. 11 que muestra el tiempo prolongado de la corriente.

La Fig. 14 es una gráfica similar a la de la Fig. 12 que muestra el tiempo prolongado de la corriente.

Espectroscopia de infrarrojo próximo

El método y el aparato descrito en esta memoria descriptiva implica una técnica analítica de medición basada en espectroscopia de infrarrojo próximo (NIR), que emplea radiación electromagnética en la zona del NIR que se muestra

en la Figura 4 y en la Figura 2. Esta zona del espectro corresponde a una zona entre la región visible en la que operan nuestros ojos y la región del infrarrojo medio donde se tiene lugar la espectroscopia de infrarrojo convencional.

En espectroscopia NIR, como se muestra en la Fig. 3, se hace pasar la radiación de una lámpara halógena 30 a través de la muestra que se encuentra contenida en una célula 32. En el análisis de procesamiento en línea, la muestra es del proceso y puede fluir de manera continua a través de la célula. Tras pasar a través de la muestra, la radiación se dispersa en diferentes longitudes de onda por medio del elemento dispersor que se muestra como 34. De manera alternativa, en el caso de espectroscopia por transformada de Fourier, la radiación es modulada por un interferómetro. A continuación, la radiación dispersada o modulada es detectada por el detector 36. Finalmente, la señal de detector se convierte matemáticamente en un espectro en el que se representa la cantidad de radiación absorbida como función de la longitud de onda. La Fig. 4 muestra dicho espectro de absorbancia.

Como en el caso de la espectroscopia de infrarrojo medio, el espectro NIR refleja la estructura química del compuesto(s) medido. En otras palabras, cada sustancia química diferente presenta un espectro de absorción característico. Los tiempos de medida NIR son rápidos, con resultados típicamente actualizados cada uno a tres minutos, y la espectroscopia NIR es inherentemente muy precisa. Esto resulta muy importante para controlar procesos en los que la detección de pequeños cambios en el proceso y el seguimiento de las tendencias asociadas normalmente resulta de fundamental interés. Los materiales ópticos instrumentales de NIR son muy robustos, y los instrumentos normalmente presentan una única parte móvil. Además, pueden usarse para las secciones ópticas materiales ópticos robustos tales como cuarzo y zafiro. Su compatibilidad con los materiales ópticos de cuarzo, permite la utilización de fibras ópticas para transportar la radiación NIR desde el espectrómetro hasta un punto lejano en la muestra. Esto proporciona un amplio rango de flexibilidad a la hora de intercalar el analizador en el proceso. Puede emplearse el multiplexado óptico junto con fibras ópticas para controlar varios puntos de muestreo con el mismo espectrómetro. La combinación de todas estas características hace de la espectroscopia NIR una de las mejores técnicas analíticas para el seguimiento de procesos en línea. Un analizador de proceso en línea apropiado para una aplicación IR - transformada de Fourier se encuentra disponible en una compañía denominada Applied Automation Inc. (AAI), Inc. Bartlesville, OK 74004. Este analizador incluye software que controla el sistema de muestreo, el lavado de las células, etc, además de obtener los datos espectrales.

30 *Medidas quimiométricas*

Haciendo referencia a la Fig. 4, se ilustra el espectro de absorción NIR de un catalizador ácido de HF típico. La Fig. 4 también ilustra la principal dificultad asociada al empleo de la espectroscopia NIR. Este espectro contiene características de absorción que se encuentran asociadas con cada uno de los componentes de interés, es decir, con HF, ASO y agua. Desafortunadamente, estas bandas son anchas y se solapan en gran medida. Este solapamiento impide la utilización de métodos simples de calibración monovariantes para la cuantificación de los componentes de la muestra. Este problema puede solventarse aplicando al análisis de los datos espectrales técnicas de calibración matemáticas multivariantes más potentes. Cuando estas técnicas matemáticas multivariantes se aplican al análisis de procesos químicos se denominan medidas quimiométricas. Según se emplea en la presente memoria, la quimiometría es la ciencia de relacionar las medidas realizadas sobre un sistema químico con el estado de ese sistema por medio de la aplicación de métodos matemáticos o estadísticos. Esta técnica emplea matemática compleja, tal como álgebra vectorial matricial y estadística para extraer información cuantitativa (es decir, concentraciones) a partir de los datos estadísticamente confundidos o altamente complicados. Típicamente, el análisis quimiométrico se lleva a cabo en ordenadores apropiados de alta velocidad, que emplean programas de software disponibles comercialmente. Actualmente existen numerosos paquetes informáticos disponibles, por ejemplo, puede obtenerse un programa denominado "Pirouette" en Infometrics, Inc., P.O. Box 1528 Woodinville, WA 98072. Pirouette es actualmente un juego de programas quimiométricos, que incluye métodos tales como Análisis de los Vecinos más Próximos a K (KNN), Análisis de Grupos Hierárquicos (HCA), Análisis de Componentes Principales (PCA), Análisis de Mínimos Cuadrados Parciales (PLS) y Análisis de Regresión de Componentes Principales (PCR). De estos diferentes métodos de análisis de datos, los tres primeros están diseñados para el reconocimiento de patrones y la clasificación de datos. Únicamente los dos últimos, PLS y PCR, están diseñados para construir un modelo de calibración y aplicarlo a la respuesta de un instrumento (por ejemplo, un espectro de NIR) con el fin de calcular una propiedad de la muestra (por ejemplo, la concentración de un constituyente químico). De estos dos, PLS es el que se aplica más comúnmente a los datos espectrales NIR ya que generalmente proporciona los mejores modelos de calibración en términos de

55 acuracidad.

En la práctica, el análisis NIR cuantitativo empleando quimiometría requiere calibración bastante amplia. Esta calibración se logra analizando un grupo de muestras con valores conocidos de todas las propiedades a medir por NIR. De manera frecuente, estas muestras de calibración se caracterizan por un método de medida de referencia. En los casos en los que la composición de la muestra es relativamente simple o el método de referencia goza de poca precisión, pueden usarse mezclas sintéticas para la calibración. Independientemente de cómo se determinen las propiedades, generalmente el grupo de muestras de calibración se denomina grupo de formación. Los resultados del grupo de formación (es decir, el espectro NIR y los datos de referencia) se emplean para construir un modelo de calibración, empleando para ello el procedimiento de calibración multivariante. Una vez que se ha construido el modelo, se usa para calcular la propiedad o propiedades de interés a partir del espectro de absorción NIR de muestras desconocidas. La Figura 6 muestra un diagrama de este proceso de calibración completo. Aunque relativamente complejo, cuando se ejecuta de manera apropiada este enfoque puede resultar exacto, preciso y robusto.

Para discusión sobre técnicas quimiométricas véase, por ejemplo, Sharaf, M. A. Illmaen, D. L. y Kowalski, B. R., "Chemometrics", Wiley, New York, 1986.

Configuración del analizador

Los analizadores NIR pueden intercalarse con un proceso en una amplia variedad de configuraciones. La Figura 5 muestra un enfoque.

En este enfoque, la célula de la muestra está localizada en una corriente de deslizamiento, haciendo posible de esta forma el acondicionamiento de la muestra tal como la filtración o el tratamiento termostático antes del análisis. El empleo de una interfase de fibra óptica mantiene la capacidad para ubicar el analizador en una posición lejana.

Ejemplo 1

De manera satisfactoria, este ejemplo demuestra, en un entorno de laboratorio, la viabilidad de medir tres componentes que incluyen ácido HF, ASO y agua de una corriente de catalizador de proceso de HF. Las Figuras 7-9 muestran las correlaciones entre las concentraciones de estos componentes, calculadas a partir de los datos NIR y las correspondientes concentraciones mezcladas gravimétricamente. En estas figuras, cada punto de datos de NIR es el resultado de un análisis de validación cruzada, que se lleva a cabo de la siguiente manera: De una en una, cada muestra del grupo de formación es excluida del grupo de calibración. Se crea un modelo quimiométrico a partir de los datos de las muestras restantes. A continuación, se emplea el modelo para calcular la concentración (por ejemplo, % en peso de ácido HF) asociada a la muestra excluida. Los datos excluidos son devueltos al grupo de calibración y se excluye otra muestra. Se genera un nuevo modelo y se emplea para calcular un nuevo resultado y el error (diferencia entre el resultado calculado y el valor conocido). Este proceso de dejar una fuera se continua para cada muestra del grupo de formación.

Los errores acumulados del análisis de validación cruzada se emplean para calcular el error estándar de la validación cruzada (desviación estándar de los errores), SEV. La esquina superior izquierda de las Figuras 7-9 muestra el SEV para cada componente medido. Estos valores representan las desviaciones estándar entre el NIR y las concentraciones mezcladas, que se usaron como valores estándar, y de esta forma reflejan la acuracidad del método NIR. La acuracidad demostrada es muy buena para los tres componentes.

Aunque es necesario el acuerdo entre el analizador en línea y los métodos de laboratorio, en la mayoría de las aplicaciones la precisión es más importante. Este es así porque la precisión de la medida determina justamente cuán pequeño ha de ser un cambio en el proceso para que pueda ser detectado de manera fiable. Como se muestra en la Tabla I, la precisión del método NIR es dominante en comparación como los métodos de laboratorio empleados previamente. Para cada uno de los tres componentes, la repetibilidad de la medida de NIR muestra una mejora de 30 a 50 veces sobre el correspondiente método de laboratorio.

Tabla I		
Comparación de Precisión en la Medida		
Componente	NIR	Método de laboratorio
Acido HF	0,1%	3%
ASO	2%	80%
Agua	0,5%	30%

Todos los ensayos de calibración se llevaron a cabo empleando un reactor con elevador a escala de banco con un precipitador y con recirculación de catalizador ácido como se muestra en la Fig. 10. La célula de muestra empleada para las medidas espectroscópicas se instaló entre el intercambiador de calor del catalizador ácido y la bomba de recirculación. Para cada ensayo de calibración, se mezclaron y transfirieron al reactor cantidades conocidas de HF, agua y ASO. Se añadieron alquilato de refinado e isobutano al reactor y el material se recirculó bajo condiciones similares a las encontradas en el proceso de alquilación a escala completa.

Se empleó un analizador Applied Automation Advance FTIR para todas las medidas espectroscópicas de NIR. Se construyó la célula de Hasteloy-C con ventanas de zafiro. Se acopló el analizador a la célula de la muestra empleando fibra óptica de cuarzo de bajo contenido en OH. Se procesaron los datos espectrales empleando un algoritmo de mínimos cuadrados parciales en un software quimiométrico comercial. El diseño experimental incluyó 16 mezclas gravimétricas que se extendieron en un intervalo de concentración mayor que el que se encuentra normalmente en una unidad de alquilación actual. La Tabla II muestra el intervalo de concentración para cada uno de los tres componentes.

Tabla II	
Calibración NIR con 16 Mezclas Gravimétricas	
Componente	INTERVALO
Ácido HF	80-100% en peso
ASO	0-15% en peso
Agua	0-5% en peso

15 Ejemplo 2

La Fig. 10 muestra la unidad de alquilación a escala de laboratorio empleada en el ejemplo anterior y a continuación se describe de manera más completa. Esta unidad de laboratorio incluye un reactor 100 con elevador, un dispositivo de dispersión de la alimentación que no se muestra, un precipitador de ácido 102, una bomba de recirculación de ácido 104, un equipo de recogida de producto generalmente mostrado como 106. Se empleó el mismo equipamiento en este ejemplo para demostrar de forma satisfactoria la operación a escala de laboratorio en condiciones de proceso simuladas. Se recogieron los datos NIR con una célula de flujo 108 montada entre el intercambiador de calor de ácido 110 y la bomba de ácido 104, de manera que todo el inventario ácido fluye a través de la célula 108 durante cada paso alrededor del reactor. Para cada ensayo, se introdujo una alimentación de pre-mezcla de olefinas e isobutano en el reactor a través de la entrada de alimentación 112. La concentración de ácido de partida fue de ácido HF a 98% y el agua de partida fue de 2% en peso. Se conduce la emulsión de ácido/hidrocarburos desde el reactor 100 hasta el precipitador 102, donde las fases ácidas se separan de la parte inferior y se recircula al reactor. Se extrae el hidrocarburo producto de la parte superior del precipitador 102, y a continuación se lava para retirar cualquier ácido HF, y posteriormente se recoge para el análisis. Se extraen muestras ácidas de manera intermitente para la determinación de ácido HF y ASO, con el fin de proporcionar una comparación de los valores NIR.

La Tabla III siguiente muestra los resultados escogidos para el Ensayo 1. La alimentación al reactor 100 es una mezcla de olefinas suministradas por refino e isobutano. Se instaló un dispositivo de introducción de la alimentación con el fin de aumentar la cantidad de ASO producida con respecto a lo observado normalmente. Esto permitió generar suficiente cantidad de ASO para establecer buenas comparaciones entre NIR y las técnicas estándar.

Tabla III				
Resultados de los Ensayos con Ácido Tradicionales y NIR: Alimentación libre de MTBE				
TOS* (horas)	20	44	68	92
%HF (valoración)	89,3	93,0	86,6	88,4
%ASO (ext)	0,85	1,25	2,09	2,52
%H ₂ O (NIR)	1,80	2,0	2,19	2,06
TOTAL	92,0	96,3	90,9	93,0
%HF (NIR)	91,81	90,22	88,69	88,01
%ASO (NIR)	0,391	1,78	3,12	3,92
%H ₂ O (NIR)	1,80	2,00	2,19	2,06
TOTAL	94,0	94,0	94,0	94,0
* Tiempo sobre la corriente				

Generalmente, las valoraciones estándar de HF (dilución y valoración hasta punto final fenol-ftaleína) dio valores dentro de 2-3% en peso de los valores de NIR. Normalmente, las concentraciones de ASO determinadas mediante extracción (tras neutralización) fueron únicamente 50-70% de los valores de NIR. No obstante, cabía esperar esto, ya que NIR mide ASO total, mientras que la extracción mide mayoritariamente ASO pesado (*vide infra*). El agua

ES 2 287 985 T3

no se analizó mediante un método independiente; no obstante, las concentraciones determinadas por NIR variaron únicamente dentro de un intervalo bastante estrecho (1,8 y 2,2% en peso). Las Figuras 11 y 12 muestran las líneas de tendencia asociadas a HF, ASO y agua frente a los tiempos crecientes sobre la corriente.

Tras 92 horas, se marcó la alimentación con 570 ppm de MTBE (6 ~ 7000 ppm basados únicamente en olefina). MTBE es producido comúnmente aguas arriba de la unidad de alquilación como oxigenato para RFG. Bajo operación normal, la concentración de MTBE en la corriente de alimentación de alquilación es nula, pero bajo condiciones ajustadas, son posibles niveles de 1000-5000 ppm y pueden tener consecuencias rápidas y nocivas para la pureza del ácido, debido a que acelera la producción de ASO. La Tabla IV muestra los resultados del análisis de ácido a diferentes tiempos escogidos sobre la corriente. De nuevo, los valores de concentración de ácido HF a partir de NIR se encuentran dentro de 1-2% en peso de los valores encontrados por valoración. Nótese el aumento de 70% en la concentración de ASO entre las 92 horas (Tabla III) y las 113 horas (Tabla IV), que refleja la elevada tendencia a la producción de ASO a partir de MTBE. El aumento en ASO basado en los datos tradicionales fue únicamente de alrededor de 33%. Tanto los datos de concentración de NIR como los tradicionales muestran un aumento de ASO con el tiempo, pero de nuevo los inventores observaron con los ensayos tradicionales únicamente alrededor de 50-65% del ASO total determinado por NIR. El agua permaneció relativamente constante hasta que aumentó la pureza del ácido tras 167 horas. En este momento, el catalizador prácticamente se desactivó, necesitándose una reducción de ASO y agua y un aumento de la concentración de HF. Las Figuras 13 y 14 muestran las líneas de tendencia para HF, ASO y agua con las corrientes de alimentación que contienen MTBE.

Tabla IV				
Resultados de los Ensayos con Acido Tradicional y NIR: Alimentación libre de MTBE 570 ppm				
TOS (horas)	113	143	167	191
%HF (valoración)	87,3	86,4	84,2	86,0
%ASO (ext)	3,35	4,0	4,7	4,7
%H ₂ O (NIR)	2,01	2,08	2,01	1,78
TOTAL	92,7	92,5	90,9	92,5
%HF (NIR)	85,3	84,4	83,3	85,0
%ASO (NIR)	6,71	7,51	8,73	7,28
%H ₂ O (NIR)	2,01	2,08	2,01	1,78
TOTAL	94,0	94,0	94,0	94,0

Una de las ventajas clave de NIR es la rápida respuesta, y en el presente trabajo, los espectros fueron tomados cada seis minutos (tiempo tan corto como posible, 1 espectro por minuto). La precisión inherente de NIR es otra ventaja importante, mostrando una mejora de 30 a 50 veces en la repetibilidad, en comparación con los métodos de ensayo de laboratorio tradicionales para HF, agua y ASO. La presente técnica permite la rápida determinación de HF, ASO y agua *de forma directa* e independiente una de otra, en presencia de otros hidrocarburos no ASO disueltos/dispersos tales como alquilato C3, iC4, nC4, C5+, etc. Este es un resultado del método en el que se recogieron los datos del grupo de formación. Los resultados NIR se añadieron a 94%, ya que los datos de partida se normalizaron para reflejar la regla habitual de 6% de hidrocarburo disuelto/disperso en la fase ácida. En todos los casos, la suma de los datos de partida para ácido HF, ASO y agua estuvo entre 99,6 y 100,1%, incluso cuando el modelo no está concebido para limitarse a ese resultado. En los análisis tradicionales, la diferencia entre 94% y la suma de los componentes ácidos se toma como indicativo de ASO ligero. Como muestran estos datos, los ensayos tradicionales dan indicación de alrededor de 1-3% de ASO ligero (el valor de valoración de 93% a las 44 horas es probablemente un valor atípico). La técnica NIR es ajusta (por diseño) para medir ASO tanto ligero como pesado. Esta es la razón de la discrepancia entre las predicciones NIR y las medidas de extracción. Los componentes de ASO ligero normalmente se pierden durante la preparación de muestra de los ensayos tradicionales.

Los "marcajes" presentes en las Figuras 11-14 tuvieron lugar cuando se añadió o extrajo ácido del reactor. Estos marcajes en las líneas de tendencia resultan de la formación de burbujas de gas/vapor que se generan en el interior de la célula. Se emplea nitrógeno como fuente de presión para la adición de ácido y también para mantener constante la presión de la unidad. Por consiguiente, a medida que el ácido es añadido o extraído, tiene lugar un diferencial de presión. La célula, que se encuentra localizada entre el refrigerante de ácido 110 y la bomba de engranajes 104 para la recirculación de ácido accionada magnéticamente, es susceptible a la formación de burbujas de gas de N₂ en la línea

ES 2 287 985 T3

de ácido. Si tiene lugar el desarrollo de burbujas, éstas pueden quedar fácilmente atrapadas en el interior de la célula, ya que todo el ácido del sistema es conducido a través de la célula. Las burbujas de gas provocan cambios rápidos en la longitud de la trayectoria óptica, dando lugar a valores que fluctúan ampliamente. Las burbujas pueden eliminarse del sistema mediante la manipulación del caudal de ácido. Por consiguiente, la formación de burbujas de gas/vapor es un fenómeno relacionado con la configuración experimental en el laboratorio.

Mientras que este invento ha sido descrito en términos de la realización presentemente preferida para el análisis en línea de cuatro componentes que incluyen ácido HF, ASO, agua y sulfolano en un proceso de alquilación de HF, podría usarse el mismo analizador para analizar otras corrientes de proceso. En un proceso de alquilación, puede generarse un número de medidas diferentes. Estas pueden incluir medidas de concentración del producto de alquilato así como también de la corriente de alimentación de isobutano y de olefina.

Para la corriente del producto de alquilato, resulta común tomar una muestra periódicamente y medir el número de octano de investigación (RON) así como la concentración de trimetilpentanos (TMP's) y de dimetilhexanos (DMH's), y estas variables pueden medirse con excelentes resultados empleando técnicas de NIR. NIR también puede usarse para controlar la relación isobutano-olefina en la corriente de alimentación o la pureza de la corriente de reciclado de isobutano.

Por consiguiente, para los expertos en la técnica, son posibles variaciones razonables y modificaciones, y tales modificaciones y variaciones se encuentran dentro del alcance del invento descrito y de las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un método para la determinación en línea de la concentración de al menos tres componentes en una mezcla líquida que contiene concentraciones desconocidas de un catalizador ácido para la conversión de hidrocarburos, un aceite soluble en ácido (ASO) y agua, comprendiendo dicho método para la determinación de tres componentes las siguientes etapas:

(a) registrar el espectro electromagnético de absorbancia para dicha mezcla líquida en el intervalo de longitud de onda del infrarrojo próximo de 1250 nm a 2200 nm;

(b) utilizar los datos de dicho espectro de absorbancia en un análisis quimiométrico para determinar la concentración de dicho catalizador ácido, y dicho ASO en dicha mezcla líquida; y

(c) utilizar principalmente esa parte de los datos procedente de dicho espectro de absorbancia en el intervalo de 1925 nm a 1945 nm en dicho análisis quimiométrico para predecir la concentración de agua en dicha mezcla líquida.

2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha mezcla líquida se obtiene en una corriente de deslizamiento procedente de una corriente de catalizador ácido que se recircula en un proceso de conversión de hidrocarburos, y en el que dicha mezcla líquida comprende una corriente fluyente de muestra.

3. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho catalizador ácido comprende ácido fluorhídrico (HF).

4. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha mezcla líquida contiene adicionalmente un aditivo y dicho método para la predicción en línea de la concentración comprende la predicción de la concentración de un componente cuadrupolar que de manera adicional incluye la etapa siguiente:

emplear los datos de dicho espectro de absorbancia en un análisis quimiométrico para determinar la concentración de dicho aditivo en dicha mezcla líquida.

5. El método de acuerdo con la reivindicación 4, en el que dicho aditivo comprende sulfolano.

6. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho espectro electromagnético de absorbancia se obtiene con un espectrómetro/analizador calibrado con un grupo de formación de muestras mezcladas gravimétricamente, y en el que dicho espectrómetro/analizador se calibra empleando una técnica de dejar una muestra fuera.

7. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho análisis quimiométrico se lleva a cabo en un ordenador programado con un modelo quimiométrico para la predicción de dichos al menos tres componentes.

8. Un aparato para la determinación en línea de la concentración de al menos tres componentes en una mezcla líquida que contiene una concentración desconocida de un catalizador ácido para la conversión de hidrocarburos, un aceite soluble en ácido (ASO) y agua, comprendiendo dicho aparato:

(a) un medio para registrar un espectro electromagnético de absorbancia para dicha mezcla líquida en un intervalo de longitud de onda del infrarrojo próximo de alrededor de 1250 nm a alrededor de 2200 nm;

(b) un medio de ordenador adaptado para utilizar datos procedentes de dicho espectro de absorbancia en el análisis quimiométrico para determinar la concentración de dicho catalizador ácido, dicho ASO en dicha mezcla líquida; y

(c) un medio de ordenador adaptado para utilizar principalmente esa parte de los datos procedente de dicho espectro de absorbancia en un intervalo de 1925 nm a 1945 nm en dicho análisis quimiométrico para predecir la concentración de agua en dicha mezcla líquida.

9. El aparato de acuerdo con la reivindicación 8 que comprende adicionalmente:

una célula de muestra; y

un medio de corriente de deslizamiento para obtener dicha mezcla líquida a partir de una corriente de catalizador ácido que se recircula en un proceso de conversión de hidrocarburos, y hacer pasar dicha mezcla líquida a dicha célula de muestra.

10. El aparato de acuerdo con la reivindicación 8, en el que dicha mezcla líquida contiene adicionalmente un aditivo y dicho aparato para la predicción en línea comprende la predicción de la concentración de un componente cuadrupolar, incluyendo adicionalmente dicho aparato:

ES 2 287 985 T3

un medio de ordenador que emplea datos procedentes de dicho espectro de absorbancia en el análisis quimiométrico para determinar la concentración de dicho aditivo en dicha mezcla líquida.

11. El aparato de acuerdo con la reivindicación 8, en el que dicho medio para registrar dicho espectro electromagnético de absorbancia para dicha mezcla líquida comprende un espectrómetro/analizador, comprendiendo adicionalmente dicho aparato:

un medio para calibrar dicho espectrómetro/analizador que comprende un grupo de formación de muestras mezcladas gravimétricamente, y

en el que dicho medio de ordenador está programado con un modelo quimiométrico para la predicción de dichos al menos componentes triples correspondientes a dicho espectro electromagnético de absorbancia registrado.

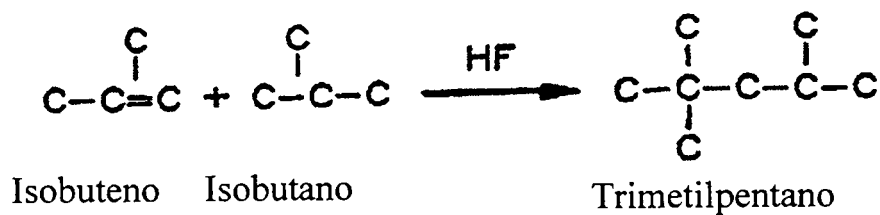


FIG. 1

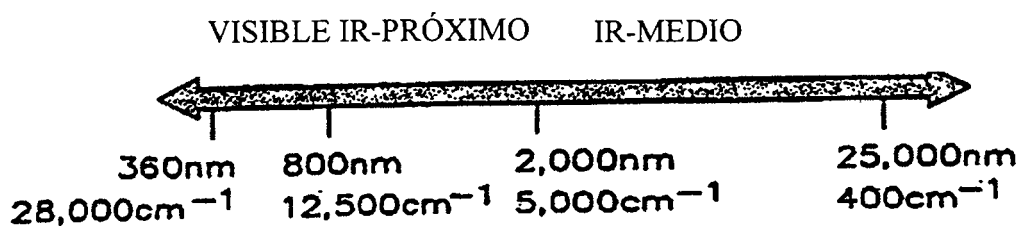


FIG. 2

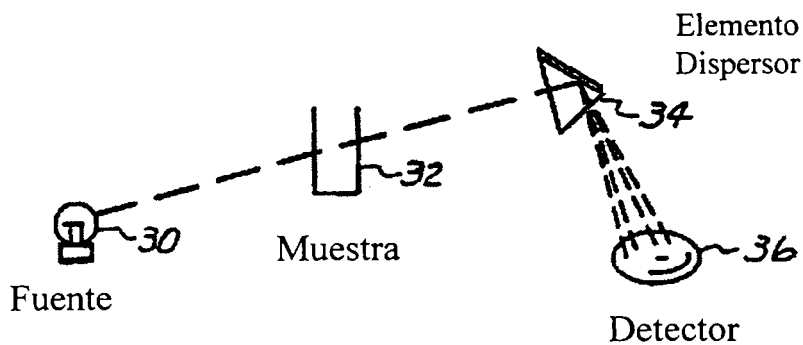


FIG. 3

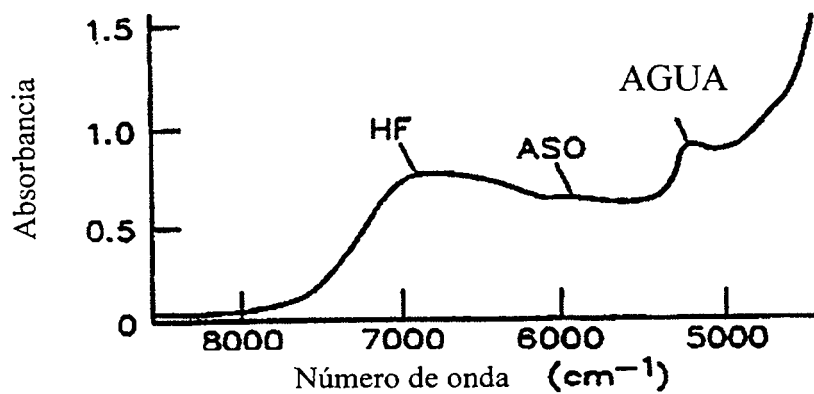
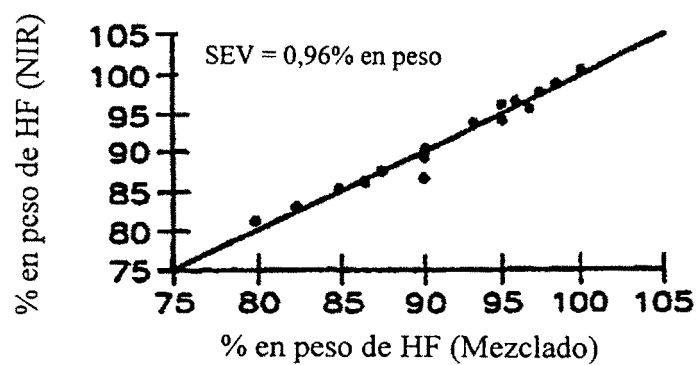
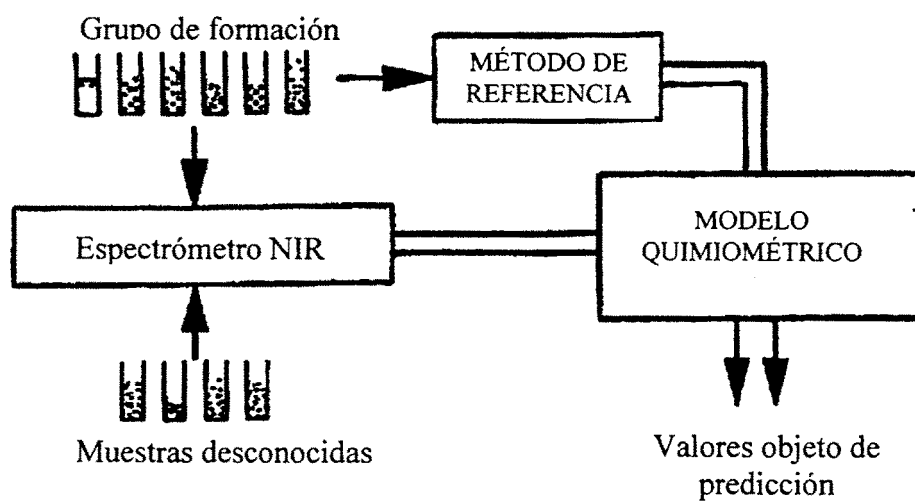
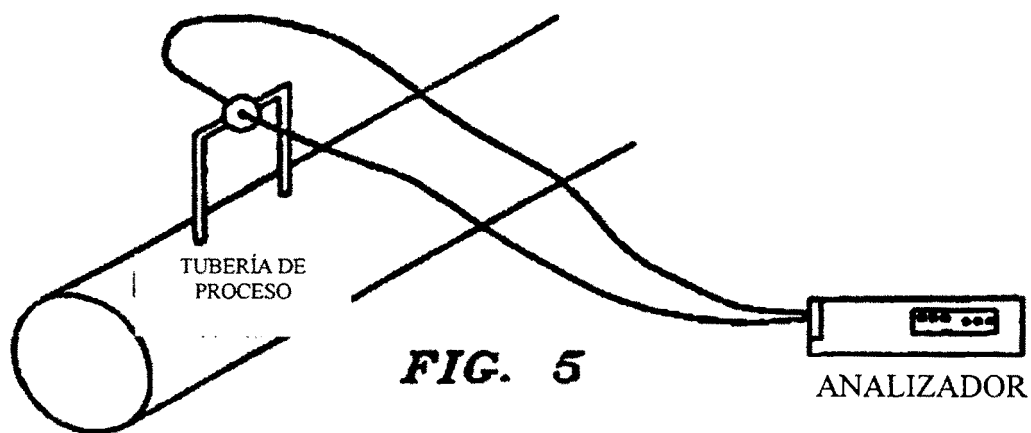


FIG. 4



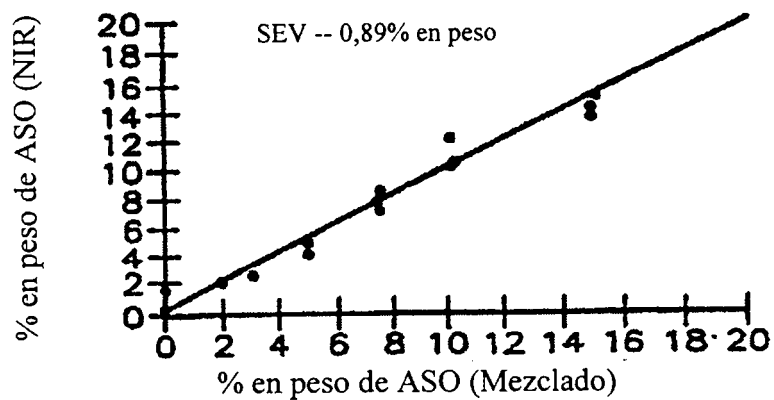


FIG. 8

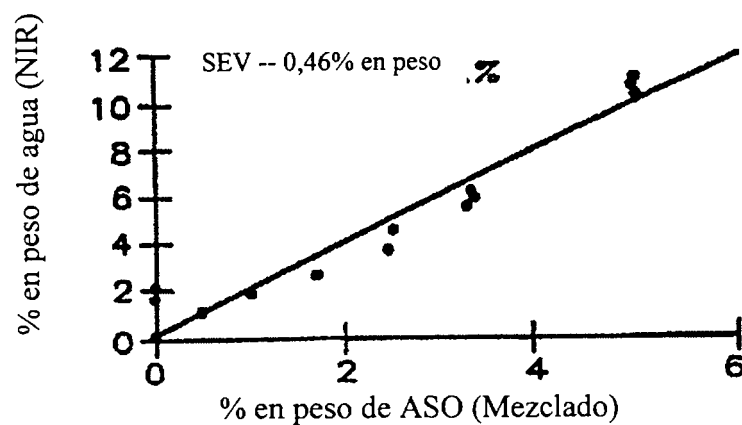
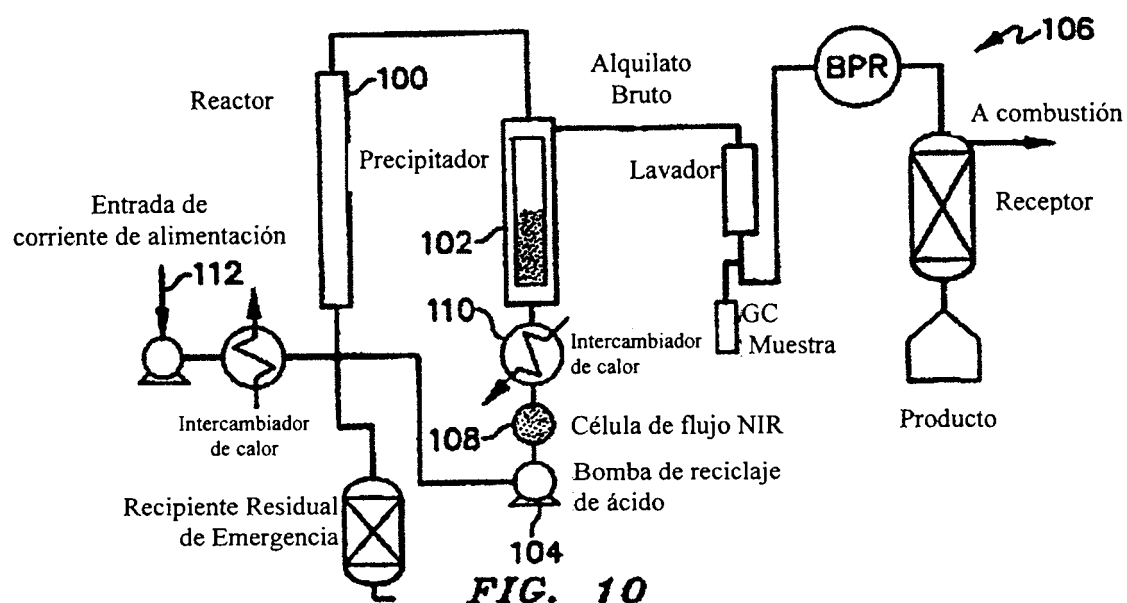


FIG. 9



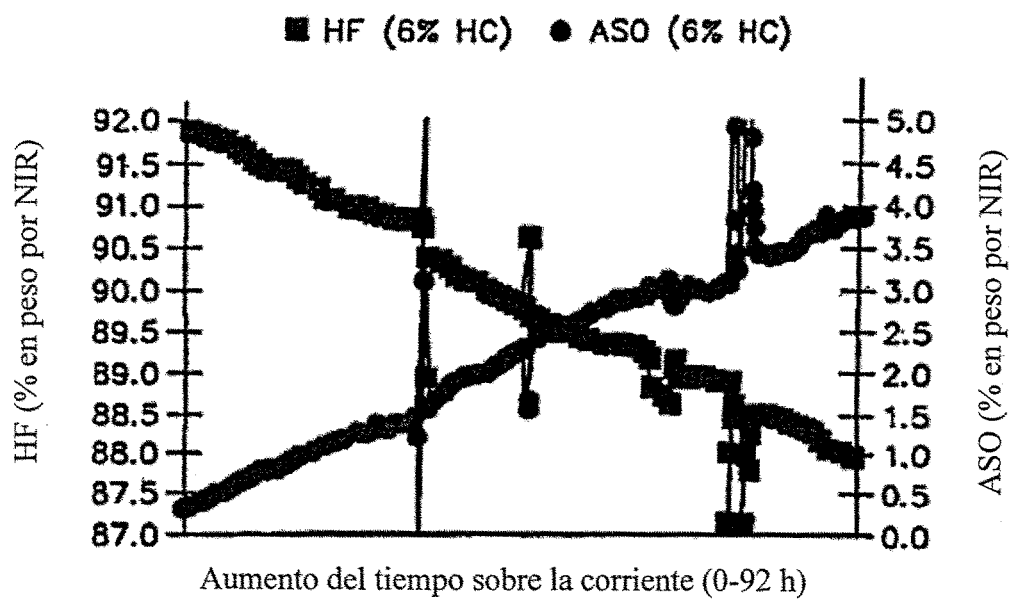


FIG. 11

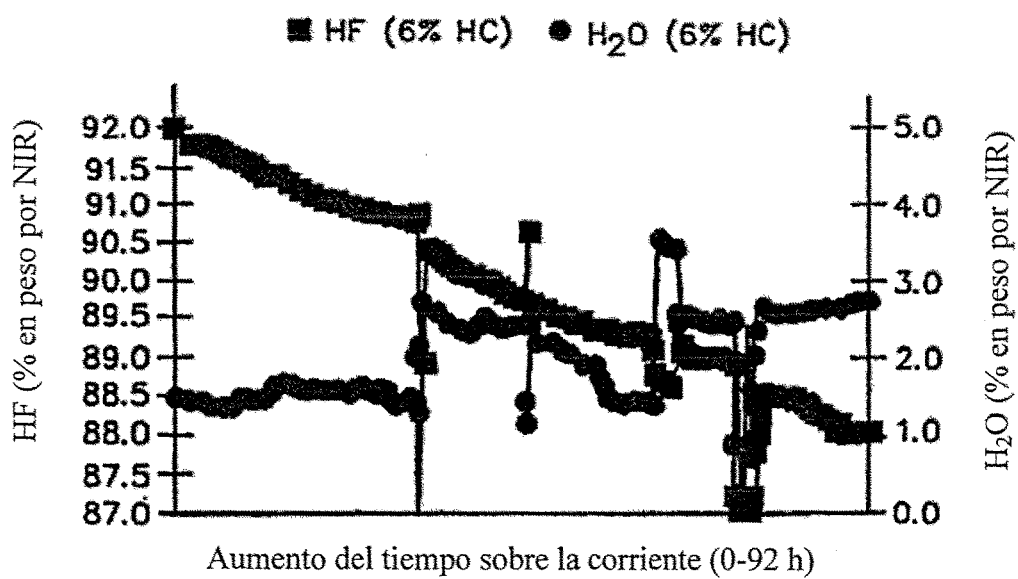


FIG. 12

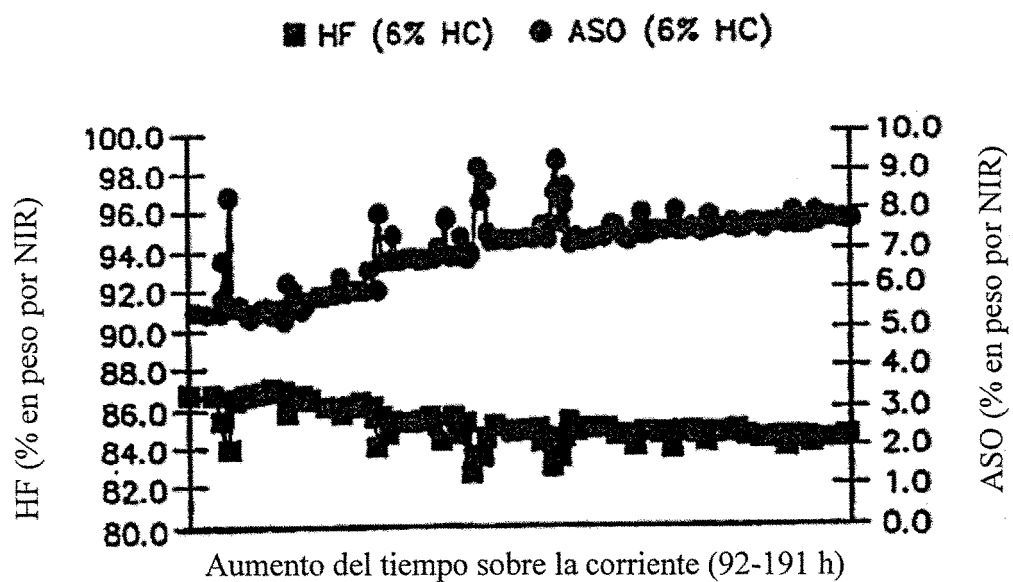


FIG. 13

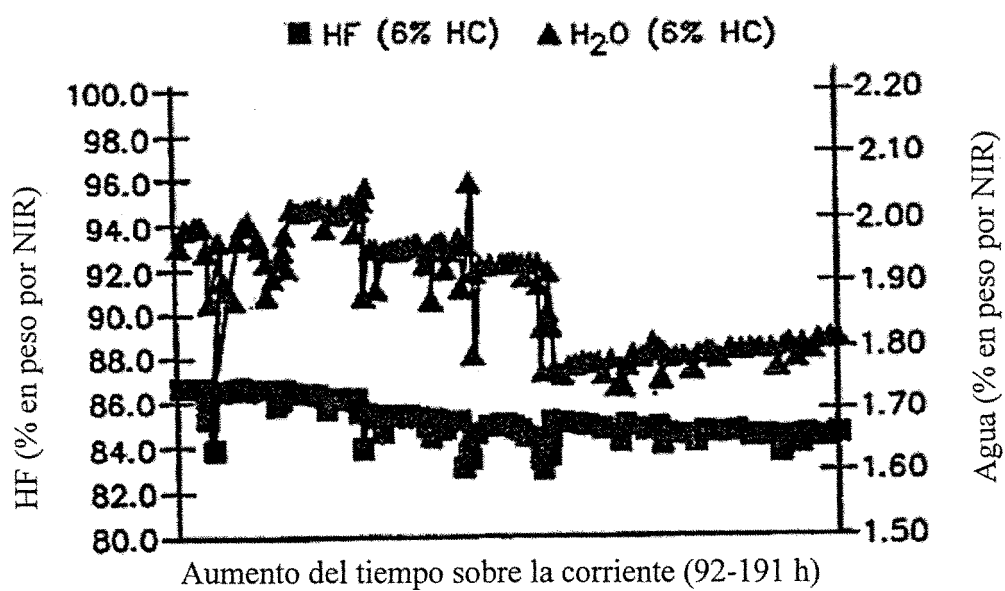


FIG. 14