



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 339 466**

51 Int. Cl.:
G01N 15/02 (2006.01)
G01N 21/53 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05773041 .8**
96 Fecha de presentación : **17.05.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1751518**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.02.2007**

54 Título: **Procedimiento de detección del umbral de floculación de un medio coloidal.**

30 Prioridad: **18.05.2004 FR 04 05406**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
20.05.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
20.05.2010

73 Titular/es: **TOTAL RAFFINAGE MARKETING**
Tour Total, 24 cours Michelet
92800 Puteaux, FR

72 Inventor/es: **Reminiac, Myriam;**
Simonet, Coralie y
Diot, Andre

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

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 detección del umbral de floculación de un medio coloidal.

5 **Campo técnico**

La invención tiene por objeto un nuevo procedimiento de detección de la floculación de los asfaltenos, usando un dispositivo de detección asociado para la medición de la luz en productos hidrocarbonados pesados, aceites usados, aguas sucias o cualquier producto que contenga una emulsión y, especialmente, para la medición del umbral de floculación de un medio coloidal.

Estado de la técnica

Los productos petrolíferos, y especialmente los fueloils o los residuos de destilación del petróleo, generalmente denominados "Productos negros" en la profesión, son sistemas coloidales constituidos de asfalteno - es decir de moléculas pesadas muy aromáticas que tienen cadenas laterales parafínicas - que están dispersos (o también denominados "peptisados") en forma de micelas en una fase aceitosa. Estos sistemas coloidales se pueden desestabilizar más o menos fácilmente, por ejemplo por craqueo térmico o por dilución. Así, en una refinería, el procedimiento de conversión, denominado viscoreducción, puede llevar a una precipitación de los asfalteno bajo el efecto de las temperaturas elevadas del procedimiento (generalmente superiores a 400°C). Igualmente la constitución de mezcla que contiene tales sistemas coloidales puede generar una precipitación de estos asfalteno por floculación, en particular si el entorno de dilución es del tipo parafínico.

Por lo tanto es necesario conocer o estimar las características de estos asfalteno en los productos negros, tal como un producto petrolífero o una mezcla de productos hidrocarbonados, con el fin de evaluar su estabilidad intrínseca, así como su reserva de estabilidad asociada. En efecto, cuanto más elevada sea la reserva de estabilidad, menos propenso será el producto negro a problemas de precipitación de los asfalteno, o de compatibilidad por dilución con otras especies químicas, especialmente bases parafínicas.

Se observará que los fueloils, o residuos de petróleo, están constituidos por una matriz malténica (resinas + parafinas) y por asfaltenos dispersos en forma coloidal. Los asfaltenos que tienen un carácter aromático (moléculas polares) son insolubles con las parafinas (moléculas apolares). Para que un residuo sea estable, es necesario que los asfaltenos se mantengan en suspensión (o dispersos o peptisados) en la matriz aceitosa. La peptisación de los asfaltenos se garantiza mediante las resinas que tienen a la vez un carácter aromático y un carácter apolar. Cuando un residuo se ha desestabilizado, los asfaltenos floculan aglomerándose en forma de grandes partículas que pueden generar taponamientos de filtros presentes en las diferentes unidades de tratamiento, o también deterioros de la metalurgia, por ejemplo las tuberías.

La característica denominada valor P, o también estabilidad intrínseca, por ejemplo de un producto negro, ese define en la profesión por la siguiente expresión:

$$P = \text{aromaticidad de los maltenos/aromaticidad de los asfaltenos, es decir } P = P_o/(1 - P_a),$$

en la que,

- P_o representa el poder del medio para solubilizar los asfaltenos, es decir el carácter aromático del medio. Cuanto más aromático sea éste, mayor será el P_o .
- P_a es el carácter aromático de los asfaltenos.
- $1-P_a$ representa la aromaticidad del medio necesario para solubilizar los asfaltenos presentes.

Si $P > 1$, los asfaltenos se peptisan y por lo tanto estables. $P-1$ representa la reserva de estabilidad (cuanto más elevada sea la reserva, menos será propenso el producto negro a problemas de precipitación o de compatibilidad).

La severidad de un choque térmico, tal como el que aporta una destilación o una viscoreducción, actúa directamente sobre la aromaticidad de los asfaltenos ya que el craqueo térmico provoca el corte de las cadenas alquiladas y la condensación de los asfaltenos. Los asfaltenos más condensados y menos ramificados (P_a más débiles) van a necesitar un disolvente más potente para permanecer dispersos. De este modo, el conocimiento del valor de P , conectado al del P_a , va a permitir precisar los ajustes de las condiciones de mercado de la unidad en cuestión para que ésta sea realizada sin riesgo de precipitación de los asfaltenos, y por consiguiente, para responder a las diferentes exigencias en materia de calidad de explotador.

Por otra parte, el conocimiento de los valores del poder disolvente P_o y del carácter aromático de los asfaltenos P_a es necesario para optimizar la mezcla de los diferentes constituyentes de los fueloils. De este modo, si se añade un fluidificante (producto capaz de reducir la viscosidad de una mezcla) de poder disolvente bajo a un producto negro, por ejemplo viscorreducido, y que presenta valores P_o elevada y P_a baja, se reduce el valor de P_o de la mezcla, lo que

puede llevar a una desestabilización del producto negro, y por consiguiente a una floculación de los asfaltenos, ya que los valores P_o y P_a resultantes serían demasiado bajos para satisfacer la relación $P > 1$, es decir la condición para que dichos asfaltenos se peptisen, por lo tanto sean estables.

De manera habitual, se determine en el laboratorio los valores de P y P_a , y a continuación por cálculo P_o , de un producto negro por una dilución escalonada con la ayuda de un disolvente parafínico de dicho producto negro, previamente mezclado con un disolvente aromático. Se anota momento en que interviene una floculación. La medición se repite para al menos otra mezcla con una tasa de dilución diferente. Se obtienen de este modo resultados que permiten por correlación lineal obtener los valores deseados de P y P_a , y a continuación deducir por cálculo P_o .

Experimentalmente, el umbral de floculación en una mezcla dada se puede detectar mediante diversas sondas ópticas que funcionan en el infrarrojo (IR) o el infrarrojo cercano (NIR).

Por ejemplo, la técnica descrita en las patentes FR-A-2 596 522 o US-A-4 628 204, de la sociedad Texaco Belgium SA, permite medir por IR el umbral de floculación de una solución coloidal durante su dilución. Esta medición necesita previamente la buena elección de la sonda óptica de medición (existen diversas sondas) en función de la naturaleza y especialmente de la presencia de los asfaltenos más o menos importante en el producto negro a ensayar. En caso de una mala elección del operador, es entonces necesario proceder a la limpieza del aparataje, y a continuación a una nueva preparación de la muestra para una nueva medición con otra sonda, lo que induce una pérdida de tiempo que puede ser superior a una hora de tiempo del operador, mientras que el tiempo de un análisis es de aproximadamente 1H30 a 2H00, especialmente si es la elección de una sonda diferente lo que se revela juicioso.

Una sonda, tal como la descrita en el documento US-A-4 628 204, comprende un LED infrarrojo recibido en una caja cilíndrica y que emite, a través de una lente, una radiación infrarroja. Esta radiación infrarroja atraviesa la muestra a ensayar al nivel de una ranura en la sonda. La radiación infrarroja atraviesa a continuación una lente, antes de ser recibida por un fototransistor, recibido en una caja cilíndrica.

Otro ejemplo es el procedimiento desarrollado por la sociedad Shell, en colaboración con su socio holandés Zemastra, fabricante de aparatos de análisis. Este procedimiento en el que la detección del umbral de floculación del medio coloidal se efectúa con la ayuda de una sola sonda, constituida por una simple fibra óptica rodeada de vidrio, no se puede desgraciadamente utilizar para toda la gama de productos negros. En efecto, el calentamiento sistemático de la muestra a 150°C, además de los problemas de seguridad, puede provocar, para algunos tipos de productos negros, degradaciones perjudiciales para la medición del umbral de floculación. El tiempo de un análisis, por su parte, es relativamente largo ya que puede ser superior a 5 horas.

Se propone igualmente otro procedimiento para medir el valor de P en los productos negros con un aparato "Porla", fabricado por la sociedad finlandesa FMS (Finnish Measurement Systems Ltd), y comercializado por la sociedad inglesa Med-Lab. Este aparato utiliza una célula de medición con circulación continua de la muestra a analizar con una detección óptica del umbral de floculación mediante un prisma que funciona con reflexión total. La gama de medición es muy amplia y un resultado es siempre accesible, incluso con productos negros cuyo umbral de floculación es supuestamente difícil de medir. Sin embargo, estos resultados se obtienen después de modificaciones de los parámetros operativos del procedimiento, que dependen entonces de la naturaleza del producto, lo que es inaceptable cuando la gama de los productos a analizar es muy variable, como en la industria del petróleo.

Los procedimientos actualmente propuestos para la medición del umbral de floculación de los asfaltenos en productos hidrocarbonados, presenta entonces un cierto número de inconvenientes. Estos no ofrecen necesariamente la simplicidad, la rapidez y la precisión requeridas de los resultados, especialmente para un control continuo de una unidad de tratamiento, por ejemplo de viscoreducción y/o de una unidad de mezclas eficaz. Estos no permiten, tampoco, el análisis directo de una gran gama de productos según su contenido de asfalteno. Estos utilizan técnicas que no son fácilmente automatizables y/o que no son de una gran simplicidad de uso.

La presente invención apunta a paliar uno o más de los inconvenientes anteriormente mencionados.

Sumario de la invención

La invención tiene por objeto un procedimiento de medición según la reivindicación 1.

Según una realización, la luz está constituida por longitudes de ondas que pertenecen al campo espectral del infrarrojo cercano o del infrarrojo.

La superficie reflectante de reenvío está constituida por un espejo.

Según una realización, el procedimiento se adapta para la medición del umbral de floculación de un medio coloidal y comprende la utilización de al menos dos sondas que funcionan con transmisión indirecta por reflexión.

Según una realización, el dispositivo comprende además una sonda que con transmisión directa.

ES 2 339 466 T3

Según una realización, cada una de dichas al menos dos sondas comprende un emisor conectado a un primer guíaondas que emite al nivel de una zona de detección del medio, espejos de reenvío corriente debajo de dicha zona de detección al nivel de la ventana de entrada y un segundo guíaondas conectado a un receptor.

5 Según una realización, los espejos de reenvío operan a 180°.

Según una realización, los espejos de reenvío y el segundo guíaondas están integrados en una sola pieza.

Según una realización, el dispositivo comprende dos sondas y los segundos guíaondas se confunden.

10

Según una realización, el primer y el segundo guíaondas son de vidrio.

15 Por otra parte, se conoce por el documento EP-A-0 582 320 una sonda de detección de luz que comprende una fuente luminosa conectada a una primera fibra óptica así como un detector de luz conectado a una segunda fibra óptica, estando la primera y la segunda fibras ópticas colocadas la una enfrente de la otra y distantes la una de la otra para formar un canal de medición cuando la sonda está sumergida en un líquido.

20 También es conocido por el documento DE-A-101 49 879 un dispositivo de espectrofotometría que comprende una fuente de luz y un detecto de luz conectados por un guíaondas. El guíaondas presenta una cavidad en forme de cubeta para recibir el medio líquido a analizar.

Según una realización, el dispositivo comprende dos sondas que funcionan con transmisión indirecta por reflexión, operando estas sondas al nivel de zonas de detección del medio de dimensiones distintas.

25 Según una realización, el dispositivo comprende una sonda que funciona en transmisión indirecta por reflexión, operando esta sonda al nivel de una zona de detección del medio cuya dimensión es variable.

30 Según una realización, el dispositivo comprende por un lado una primera sonda con transmisión directa que opera al nivel de una primera zona de detección del medio; y por otro lado dos sondas que operan al nivel de zonas de detección del medio de dimensiones distintas, teniendo estas tres zonas dimensiones crecientes, siendo la primera zona de detección de la sonda que opera con transmisión directa de menor dimensión.

35 La invención tiene también por objeto un procedimiento de medición del umbral de floculación de un medio coloidal por adición escalonada de disolvente apolar que utiliza el dispositivo según la invención, que comprende la etapa de determinación, con la ayuda de las sondas de dicho dispositivo, de la floculación después de la adición de la cantidad de disolvente apolar necesaria para la floculación.

40 Según una realización, el procedimiento comprende las siguientes etapas: (i) se introduce en el medio al menos dos sondas que operan al nivel de zonas de detección de dimensiones distintas, estando dichas al menos dos sondas comprendidas en el dispositivo según la invención; (ii) se determina aquella de las dos sondas que es apropiada para la medición por determinación del umbral de transmisión del medio antes de la adición de disolvente apolar; y (iii) se determina con la ayuda de la sonda así designada la floculación después de la adición de la cantidad de disolvente apolar necesaria para la floculación.

45 Según una realización, las sondas son sondas que emiten en el campo del NIR y se determina la existencia de la floculación por determinación del pico de absorción.

Según una realización, dichas al menos dos sondas están comprendidas en el dispositivo anterior.

50 Según una realización, la sonda de medición se selecciona automáticamente entre las al menos dos sondas.

Según una realización, el procedimiento se realiza a temperatura ambiente.

Según una realización, el medio comprende asfaltenos.

55

Según una realización, la invención tiene también por objeto un procedimiento de determinación de la estabilidad de una mezcla que comprende asfalteno por aplicación sucesiva al menos dos veces del procedimiento según la invención anterior en un medio que contiene la mezcla y una cantidad dada de disolvente aromático, a tasas de dilución diferentes.

60

Según una realización, el par disolvente aromático/disolvente parafínico utilizado es el par tolueno/n-heptano.

Breve descripción de las figuras

65 - La figura 1 es una representación del gráfico de aromaticidad del disolvente en función de la inversa de la dilución, es decir la curva de precipitación de un producto negro que, a una tasa de dilución determinada de este mismo producto negro, asocia la aromaticidad mínima del disolvente necesaria para que la mezcla no precipite.

- La figura 2 es una representación esquemática de un dispositivo que comprende por una parte una sonda que funciona con transmisión directa, y por otra parte, al menos dos sonda que funcionan con transmisión indirecta por reflexión, utilizándose este dispositivo en el procedimiento según una realización.

5 Exposición detallada de las realizaciones de la invención

En referencia a la figura 1, se describe el procedimiento que utiliza las sondas clásicas propuestas por la sociedad Texaco Belgium SA para la determinación de los valores de P, Po y Pa, para una mezcla dada de producto negro.

La estabilidad intrínseca de cualquier sistema coloidal se cuantifica por una dilución con la ayuda de un disolvente parafínico de un producto negro, tal como un fueloil, un residuo de destilación atmosférica del petróleo (o a vacío), un petróleo bruto, previamente mezclado con un disolvente aromático. Esta estabilidad intrínseca (P) depende del carácter aromático de los asfaltenos (Pa) y del carácter aromático del medio (Po), como se ha descrito anteriormente. Se determina de este modo la estabilidad intrínseca P de un sistema coloidal por medición del umbral de floculación de al menos 2 mezclas diferentes. A partir de al menos estos 2 puntos, se traza una recta, denominada de precipitación de un producto negro (fig 1), que permite acceder a los parámetros Pa y P, y a continuación por cálculo, al valor Po.

Añadiendo un disolvente parafínico al producto negro, la mezcla se hace inestable a partir de una cierta tasa de dilución denominada "tasa de dilución mínima".

Se utilizan las siguientes definiciones:

- Tasa de dilución (ml/g): volumen de disolvente total (aromático + parafínico) en mililitros/masa de producto negro en gramos.
- estabilidad intrínseca P del producto negro: $P = 1 + \text{Tasa de dilución mínima}$. Se encuentra aquí la noción de P-1 como reserva de estabilidad.

Para las mediciones experimentales, se utilizan dos tipos de disolventes, el primero es binario, constituido esencialmente por moléculas aromáticas para la dilución de la muestra (por ejemplo tolueno, xileno, o también 1-metil-naftaleno) y el segundo es apolar de tipo disolvente parafínico (por ejemplo n-heptano, cetano, o también iso-octano) para provocar la floculación de los asfaltenos.

La aromaticidad del disolvente binario se define como sigue:

volumen de disolvente aromático/volumen de disolvente total. El valor 1-Pa es igual a la aromaticidad límite del disolvente binario que permite mantener la mezcla estable.

Para las fuertes aromaticidades del disolvente, la mezcla permanece estable. para las bajas aromaticidades del disolvente, la mezcla se vuelve inestable. Existe por lo tanto una aromaticidad límite del disolvente que permite mantener la estabilidad de la mezcla.

El carácter aromático de los asfaltenos se define por: $Pa = 1 - \text{aromaticidad límite}$.

Se denomina curva de precipitación la función que, a una tasa de dilución dada del producto negro, asocia la aromaticidad mínima del disolvente para que la mezcla no precipite. La ecuación de la curva de precipitación es dada por la fórmula:

Aromaticidad del disolvente en función de la tasa de dilución, es decir en este caso:

$$1 - Pa = f(1/\text{tasa de dilución}) = A + B/\text{tasa de dilución}$$

A y B son constantes que dependen únicamente de la muestra y que permiten acceder a los valores de P, Po y Pa.

Se procede como sigue. Se parte de una primera mezcla de una masa dada de producto negro en una cantidad dada de disolvente aromático y se añade por incrementos sucesivos un disolvente parafínico. Se determina el umbral de floculación (especialmente por un procedimiento que utiliza una sonda IR) y se anota entonces la tasa de dilución y la aromaticidad asociada a la mezcla analizada. Se obtiene un primer punto, identificado por el punto P1 en la gráfica (fig 1). Se vuelve a empezar la operación, con un producto de partida que se diluye inicialmente con menos fuerza en el disolvente aromático. Se obtiene entonces otra medición materializada por el punto P2. Con los dos puntos P1 y P2 es entonces posible trazar la recta que pasa por estos puntos y obtener valores límites (1-Pa) en el eje de ordenadas (aromaticidad límite o tasa de dilución infinita) y 1/(P-1) en el eje de abscisas (aromaticidad nula). A continuación es entonces posible acceder a los valores de P, Pa y a continuación Po por el cálculo.

Esta técnica, que no puede hacer referencia a un procedimiento normalizado debido a la inexistencia actual, y que consiste en la construcción de una curva de precipitación, a partir de al menos dos resultados de mediciones, para a continuación determinar los valores de las aromaticidades límites y nulas, es la generalmente seguida en la invención. Las masas, los volúmenes y los productos utilizados son completamente clásicos en la técnica de este tipo de análisis.

En referencia a la figura 2, el dispositivo (1) comprende por una parte una sonda (2) que funciona con transmisión directa, y por otra parte, al menos una sonda, de preferencia dos sondas (3, 4), que funcionan con transmisión indirecta por reflexión. La sonda (2) comprende un emisor (21) y un receptor (22), creando entre sí una zona de detección (23), aquí por ejemplo de 0,5 mm. El emisor es un emisor IR clásico, al igual que el receptor. El diámetro útil del emisor es especialmente de 0,6-0,7 mm. Esta sonda (2) es de un tipo usual en la técnica; corresponde a una sonda clásicamente utilizada en el procedimiento IR propuesto por Texaco Belgium SA. Las sondas (3, 4) son de un tipo nuevo en la técnica. Éstas están basadas en un principio de transmisión por reflexión, usando un guíaondas. Por ejemplo la sonda (3) comprende un primer emisor NIR (31) acoplado a un guíaondas (32), por ejemplo un cilindro de vidrio. Este cilindro de vidrio puede tener un diámetro por ejemplo de 3 a 5 mm, típicamente de aproximadamente 4 mm. Este guíaondas transmitir la luz al nivel de una primera zona de detección (33) que se sitúa entre el extremo inferior (32a) del guíaondas (32) y la ventana de entrada (34a) de un segundo guíaondas (36). Dos espejos de reenvío (34) están dispuestos lo más cerca de esta ventana de entrada para que operen un retorno de la radiación hacia el receptor (35), mediante el guíaondas (36), de preferencia de vidrio. De preferencia, los espejos (34) y el guíaondas de retorno (36) están formados de manera solidaria, y el sistema resultante tiene una forma general de J. La parte sensiblemente alargada del guíaondas (36) es de preferencia en forma de media luna confines de compacidad del material (la cara plana está de preferencia recubierta con un aislante negro para evitar una perturbación por el guíaondas (32)). Los planos de reenvío de los espejos son en general de vidrio y van recubiertos por un material adaptado para la función de espejo. Por ejemplo, la sonda (4) comprende igualmente un primer emisor NIR (41) acoplado a un guíaondas (42), similar y de preferencia idéntico al guíaondas (32) descrito anteriormente. Este guíaondas emite al nivel de una segunda zona de detección (43) que se sitúa entre el extremo inferior (42a) del guíaondas (42) y la ventana de entrada (44a) de un segundo guíaondas (46). Los espejos de reenvío (44) funcionan de la misma manera que anteriormente y la radiación es devuelta hacia un receptor (45), mediante el guíaondas (46), similares al ya descrito anteriormente. También en este caso, de manera preferida, los espejos (44) y el guíaondas de retorno (46) se forman de manera solidaria. Muy de preferencia, los espejos (34, 44) y los guíaondas (36, 46) se combinan en espejos y guíaondas únicos, al igual que los receptores (35) y (45). Se obtiene de este modo una compacidad mejorada del sistema. Las zonas de medición (33) y (43) tienen dimensiones distintas, que pueden variar, por ejemplo, de 1 a 5 mm, y de preferencia de 1 a 3 mm, respectivamente.

De este modo, cada sonda (3, 4) efectúa mediciones en condiciones de trayecto óptico que son diferentes. Es posible colocar los emisores (31, (41) y receptores (35-45) fuera del contacto con el fluido a ensayar, lo cual evite eventuales contaminaciones. El hecho de tener guíaondas con un modo de funcionamiento óptico con reflexión es particularmente útil para los productos poco cargados en asfaltenos. En efecto, en las técnicas clásicas, las sondas y los emisores están enfrentados (lo cual implica una inmersión prácticamente completa de al menos el receptor en el producto a analizar) y tienen una superficie útil relativamente pequeña (diámetro de los emisores/receptores del orden de 0,7 mm), lo cual hace que para estos tipos de productos exista un riesgo de dispersión de las mediciones debido a fenómenos de saturación del receptor. La utilización de un guíaondas de superficie y de sección más importante (especialmente más de 10 veces la sección relativa a una sonda clásica) permite paliar este inconveniente favoreciendo la absorción de la luz a lo largo de todo el trayecto óptico.

El funcionamiento del dispositivo se describe más adelante.

Se sumergen las sondas (2, 3, 4) del dispositivo en el medio a analizar y el aparato determina automáticamente la sonda a utilizar en función de los resultados de las mediciones preliminares de transmisión ópticas sobre el producto a analizar, antes de la adición de disolvente parafínico, es decir antes de la floculación. Estas mediciones preliminares son controladas automáticamente por un programa informático predeterminado para la construcción de dicho aparato. Se efectúan entonces adiciones incrementales de disolvente parafínico y se anota la caída de transmisión correspondiente a la floculación de los asfaltenos. Esta determinación se realiza por técnicas clásicas, por ejemplo, por medición del pico de absorción.

Según una realización ventajosa del procedimiento de la invención, se utiliza el carácter íntegro del dispositivo que reúne las tres sondas. En un primer tiempo, el aparato selecciona la sonda (4) y envía entonces una señal cada vez más potente, por ejemplo de 0 a 100 mA. Si no se detecta ninguna señal al nivel del receptor, esto significa que el producto es demasiado absorbente y se pasa entonces a la sonda (3) que opera con una zona de detección más pequeña (1 mm contra 3 mm por ejemplo). Se vuelve a empezar entonces la operación. Si en este estadio no hay todavía ninguna señal detectada, el producto sigue siendo demasiado absorbente y se bascula entonces hacia la sonda (1) (zona de detección pequeña, 0,5 mm). Se efectuarán entonces las mediciones con esta sonda. Si en un momento del procedimiento durante la subida en potencia de la emisión se anota una señal, se guardará la sonda que es entonces seleccionada para la medición en la muestra actual. Cuando se detecta una señal se fija el valor de emisión del emisor en el valor umbral de la señal. De esta manera, es posible seleccionar la sonda “*in situ*”, lo cual ofrece una ganancia de tiempo apreciable para el operador.

Además, la integración de 3 sondas en un mismo dispositivo permite obtener un campo de aplicación espectral posible para las mediciones que es muy amplio. El dispositivo según la invención es apropiado para la determinación de los valores de P, Pa y Po para todos los tipos de residuos y fúeols y no es prácticamente límite en cuanto a la naturaleza del medio a ensayar. Como las sondas están integradas en un único dispositivo, es posible proceder a diversas mediciones en un menor tiempo, lo que al menos permite efectuar 3 mediciones y por lo tanto obtener 3 puntos de la curva y por lo tanto una buena repetibilidad de las mediciones para P, Pa y Po. Finalmente, el procedimiento de determinación según la invención se puede aplicar a temperatura ambiente y no necesita calentamiento durante la medición.

ES 2 339 466 T3

En general, el par disolvente aromático/disolvente parafínico utilizado en la invención es el par tolueno/n-heptano.

Los diferentes elementos constitutivos del dispositivo están disponibles en la sociedad ROFA.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran la invención, sin limitarla.

Ejemplo 1

Se han efectuado mediciones comparativas en 8 muestras de productos negros diferentes para los cuales se han medido los valores P, Pa y se han calculado los valores Po, por una parte con un procedimiento que utiliza las sondas propuestas por la sociedad Texaco Belgium SA ("Procedimiento de mediciones A" en la siguiente tabla 1) y por otra parte con el procedimiento conforme a la presente invención ("Procedimiento de mediciones B").

En este ejemplo, los productos negros referenciados PN1 a PN8 corresponden a:

- PN1 y PN2/residuos de desulfuración de un residuo atmosférico;
- PN3 y PN4/fueloils;
- PN5 y PN6/residuos a vacío viscorreducidos;
- PN7/Carga de una unidad de viscoreducción (residuo a vacío + 20% de residuo atmosférico);
- PN8/residuo a vacío viscorreducido.

TABLA 1

Comparación de los resultados de las mediciones P y Pa, y del cálculo de Po, con las sondas Texaco (Procedimiento de mediciones A) y el procedimiento conforme a la invención (Procedimiento de mediciones B)

Productos	Procedimiento de mediciones A			Procedimiento de mediciones B		
	P	Pa	Po	P	Pa	Po
PN1	Indetectable	Indetectable	Indetectable	2,49	0,62	0,95
PN 2	1,92	0,71	0,57	1,92	0,71	0,57
PN 3	1,52	0,31	1,05	1,55	0,29	1,09
PN 4	3,6	0,75	0,91	3,43	0,76	0,83
PN 5	1,75	0,56	0,77	1,92	0,56	0,84
PN 6	1,52	0,56	0,67	1,54	0,56	0,68
PN 7	Indetectable	Indetectable	Indetectable	4,22	0,82	0,77
PN 8	1,89	0,30	1,33	1,88	0,32	1,29

En esta tabla, se ve que con el procedimiento conforme a la invención, se puede acceder más fácilmente a la medición del umbral de floculación de un producto claro (PN1) et igualmente de un producto estable (PN7) vuelto claro por una importante dilución. Estos dos productos no podían ser mediciones en términos de P, Pa y por lo tanto de Po inicialmente con el procedimiento manual clásico que utiliza las sondas Texaco. Para cada una de las 8 mediciones, el coeficiente de correlación R^2 de la curva de precipitación (aromaticidad en función de la inversa de la dilución) construida con 3 puntos (P1, P2 y P3) varía de 0,976 a 1,000.

ES 2 339 466 T3

Además, la automatización del análisis, incluida la selección de la sonda más adaptada a la medición, permite realizar el análisis completo en menos de una hora.

5 Ejemplo 2

Con el fin de comparar los valores de las repetibilidades obtenidas en las mediciones de P, Pa y a continuación del Po calculado, accesibles por el procedimiento manual que utiliza las sondas Texaco (Procedimientos de mediciones A) y la automatizada de la que es objeto el procedimiento de la presente invención (Procedimiento de mediciones B), se han elegido 3 muestras PN2, PN3 y PN8 entre el cuerpo definido en el ejemplo 1 anterior.

Los resultados para 8 mediciones distintas, con los 2 procedimientos, en cada una de estas 3 muestras se indican respectivamente en las siguientes tablas 2, 3 y 4. Los valores medios calculados, así como las desviaciones-tipo y las repetibilidades se indican en estas mismas tablas.

TABLA 2

Mediciones de las repetibilidades en los valores P, Pa y Po en la muestra PN2 obtenidos con las sondas Texaco (Procedimiento de mediciones A) y el procedimiento conforme a la invención (Procedimiento de mediciones B)

Nombre de análisis	PN2					
	Procedimiento de mediciones A			Procedimiento de mediciones B		
	P	Pa	Po	P	Pa	Po
1	1,96	0,71	0,57	1,92	0,71	0,56
2	1,99	0,70	0,60	1,92	0,71	0,57
3	1,88	0,73	0,51	1,89	0,71	0,54
4	1,80	0,68	0,58	1,92	0,71	0,55
5	2,00	0,67	0,66	1,96	0,71	0,57
6	1,85	0,72	0,52	1,88	0,71	0,54
7	1,98	0,76	0,47	1,90	0,71	0,55
8	1,90	0,70	0,57	1,91	0,71	0,56
Media	1,92	0,71	0,56	1,91	0,71	0,56
Desviación-tipo	0,07	0,03	0,06	0,02	0,00	0,01
Repetibilidad	0,20	0, 08	0,17	0,06	0,00	0,03

ES 2 339 466 T3

TABLA 3

Mediciones de las repetibilidades en los valores P, Pa y Po sobre la muestra PN3 obtenidos con las sondas Texaco (Procedimiento de mediciones A) y el procedimiento conforme a la invención (Procedimiento de mediciones B)

Número de análisis	PN3					
	Procedimiento de mediciones A			Procedimiento de mediciones B		
	P	Pa	Po	P	Pa	Po
1	1,42	0,36	0,91	1,54	0,32	1,05
2	1,44	0,33	0,96	1,58	0,30	1,10
3	1,52	0,29	1,07	1,56	0,30	1,09
4	1,40	0,37	0,88	1,53	0,32	1,04
5	1,55	0,30	1,08	1,54	0,31	1,07
6	1,48	0,35	0,96	1,52	0,31	1,05
7	1,50	0,36	0,96	1,51	0,32	1,03
8	1,53	0,30	1,07	1,54	0,32	1,05
Media	1,48	0,33	0,99	1,54	0,31	1,06
Desviación-tipo	0,05	0,03	0,08	0,02	0,01	0,02
Repetibilidad	0,14	0,08	0,22	0,06	0,03	0,06

ES 2 339 466 T3

TABLA 4

Mediciones de las repetibilidades en los valores P, Pa y Po sobre la muestra PN8 obtenidos con las sondas Texaco (Procedimiento de mediciones A) y el procedimiento conforme a la invención (Procedimiento de mediciones B)

Número de análisis	PN8					
	Procedimiento de mediciones A			Procedimiento de mediciones B		
	P	Pa	Po	P	Pa	Po
1	1,89	0,30	1,32	1,84	0,30	1,29
2	1,80	0,33	1,20	1,88	0,32	1,29
3	1,92	0,31	1,32	1,85	0,30	1,30
4	1,78	0,34	1,17	1,83	0,32	1,25
5	1,85	0,28	1,33	1,86	0,32	1,26
6	1,82	0,28	1,24	1,83	0,33	1,23
7	1,92	0,34	1,27	1,84	0,33	1,23
8	1,90	0,29	1,35	1,88	0,32	1,28
Media	1,86	0,31	1,28	1,85	0,32	1,27
Desviación-tipo	0,06	0,02	0,07	0,02	0,01	0,03
Repetibilidad	0,17	0,06	0,20	0,06	0,03	0,08

Se ve en las tablas 2, 3 y 4 que los valores medios obtenidos con los 2 procedimientos de mediciones son sensiblemente idénticos y sobre todo que los valores de las desviaciones-tipo y de las repetibilidades son menores en un factor de aproximadamente 3 cuando el procedimiento de medición utiliza el dispositivo de detección del umbral de floculación y el procedimiento asociado conforme a la presente invención (aquí con una automatización completa del procedimiento de medición).

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de medición del umbral de floculación de un medio coloidal por adición escalonada de disolvente apolar que comprende las siguientes etapas:

- (i) se introducen en el medio al menos dos sondas con emisor y receptor de luz, dichas sondas operan por transmisión óptica al nivel de zonas de detección de distintas dimensiones;
- (ii) se determina aquella de las dos sondas que es apropiada para la medición por determinación del umbral de transmisión del medio antes de la adición de disolvente apolar; y
- (iii) se determina con la ayuda de la sonda así designada la floculación después de la adición de la cantidad de disolvente apolar necesaria para la floculación,

estando dichas al menos dos sondas comprendidas en un dispositivo de medición de la luz en un líquido por inserción en dicho medio de al menos dos sondas (3, 4), comprendiendo cada sonda (3, 4):

- un emisor (31, 41) conectado a un primer guíaondas (32, 42) que emite al nivel de una zona de detección (33, 43) un haz luminoso, directamente sobre dicha zona;
- un segundo guíaondas (36, 46) que recibe perpendicularmente a su ventana de entrada (34a) dicho haz luminoso reenviado hacia un receptor (35, 45) para su análisis; y
- incluido en este segundo guíaondas, al menos un espejo de reenvío (34, 44) del haz luminoso por rotación o por reflexión, situado corriente debajo de dicha zona de detección.

2. Procedimiento según la reivindicación 1 en el cual las sondas son sondas que emiten en el campo del NIR y se determina la existencia de la floculación por determinación del pico de absorción.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el cual la sonda de medición se selecciona automáticamente entre las al menos dos sondas.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, llevado a cabo a temperatura ambiente.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el cual el medio comprende asfaltenos.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el cual la luz está constituida por longitudes de ondas pertenecientes al campo espectral de infrarrojo cercano.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el cual la luz está constituida por longitudes de ondas pertenecientes al campo espectral del infrarrojo.

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el cual el dispositivo comprende al menos una sonda (3, 4), que funciona con transmisión indirecta por reflexión.

9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el cual el dispositivo comprende, además, una sonda (2), que funciona con transmisión directa.

10. Procedimiento según la reivindicación 8 o 9, en el cual al menos una sonda (3, 4) comprende un emisor (31, 41) conectado a un primer guíaondas (32, 42) que emite al nivel de una zona de detección (33, 43) del medio, espejos de reenvío (34, 44) corriente abajo de dicha zona de detección al nivel de ventanas de entrada (34a, 44a) y un segundo guíaondas (36, 46) conectado a un receptor (35, 45).

11. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el cual los espejos de reenvío (34, 44) operan a 180°.

12. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el cual los espejos de reenvío (34, 44) y el segundo guíaondas (36, 46) están integrados en una sola pieza.

13. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el cual los segundos guíaondas (36, 46) se confunden.

14. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el cual el primer y el segundo guíaondas (32, 42; 36, 46) son de vidrio.

ES 2 339 466 T3

15. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el cual el dispositivo comprende dos sondas (3, 4), que funcionan con transmisión indirecta por reflexión, operando estas sondas al nivel de zonas de detección (33, 43) del medio de distintas dimensiones.

5 16. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el cual el dispositivo comprende una sonda (3, 4), que funciona con transmisión indirecta por reflexión, operando esta sonda al nivel de una zona de detección (33) del medio cuya la dimensión es variable.

10 17. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en el cual el dispositivo comprende por un lado una primera sonda (2) con transmisión directa que opera al nivel de una primera zona de detección (23) del medio; y por el otro lado dos sondas (3, 4) que operan al nivel de zonas de detección (33, 43) del medio de distintas dimensiones, teniendo estas tres zonas dimensiones crecientes, siendo la primera zona de detección de la sonda que opera con transmisión directa de menor dimensión.

15 18. Procedimiento de determinación de la estabilidad de una mezcla que comprende asfaltenos por aplicación sucesiva al menos dos veces del procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17 sobre un medio que contiene la mezcla y una cantidad dada de disolvente aromático, a tasas de dilución diferentes.

20 19. Procedimiento según la reivindicación 18, en el cual el par disolvente aromático/disolvente paraafínico utilizado es el par tolueno/n-heptano.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

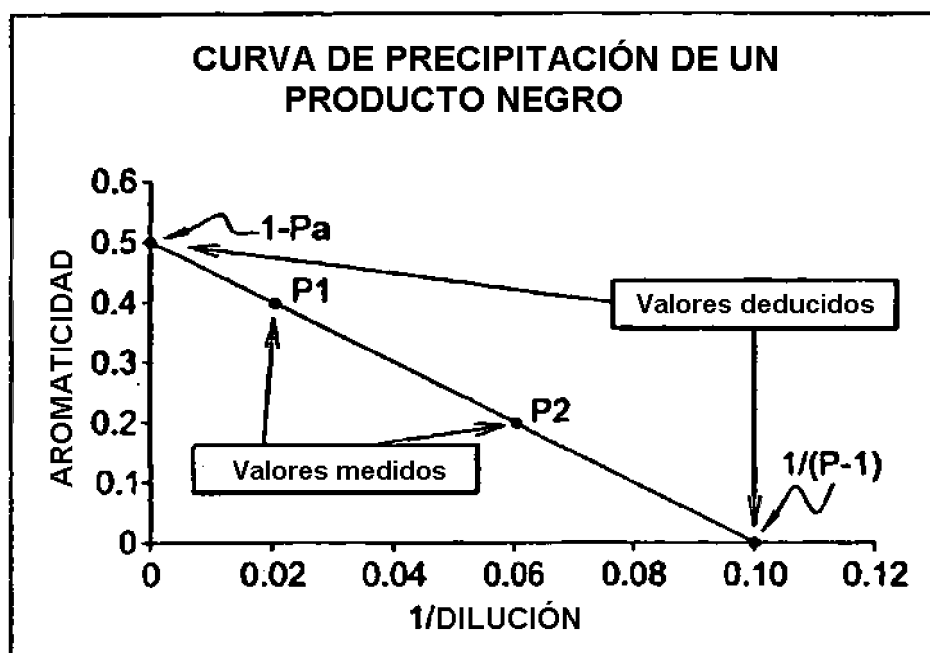


Fig. 1

