



SARTEC
SARAS RICERCHE E TECNOLOGIE

Caratterizzazione rapida dei grezzi mediante ATR-FTIR



SARTEC
SARAS RICERCHE E TECNOLOGIE

Lorenzo Sassu
Sonia Puligheddu



Università degli Studi di Cagliari

Sara Melis
Giorgia Cutrufello

Capoterra, 15 aprile 2015



Indice

Introduzione

- Motivazioni
- Obiettivo

Metodo di caratterizzazione grezzi ATR-FTIR

- Il metodo
- La tecnica ATR
- La chemiometria
- Setup strumentale
- Dati analitici
- Analisi dei dati
- Risultati

Conclusioni



Motivazioni

Nei processi di raffinazione, esistono numerosi frangenti in cui è necessaria un'analisi dettagliata di materie prime, semilavorati e prodotti finiti, per prendere decisioni economiche, programmare l'attività, e per il monitoraggio, controllo e ottimizzazione degli impianti.



- la frequenza dei dati richiesti è in continuo aumento
- per contro le analisi di laboratorio richiedono tempi lunghi, costi elevati e personale specializzato (a fronte di una tendenza generale a razionalizzare i costi).



Motivazioni

In questo contesto, lo sviluppo di metodi di analisi rapidi e accurati in sostituzione dei metodi da laboratorio tradizionali è diventato di fondamentale importanza:

- NIR, MIR, UV, Raman, NMR
- solitamente si fa ricorso a tecniche di analisi chemiometrica per l'elaborazione degli spettri.



Motivazioni

Per i grezzi, in particolare :

- È importante verificare le principali caratteristiche (in termini di composizione e qualità) all'atto della scarica e prima di confermare i relativi programmi di lavorazione.
- Un greggio viene valutato in laboratorio per confermare la qualità richiesta.
- La valutazione è effettuata con metodi standard UNI, EN, ISO, ASTM , IP ecc., piuttosto lenti, elaborati, e costosi (per esempio la determinazione delle rese delle varie frazioni petrolifere può richiedere 2/3 g).





Motivazioni

Per i grezzi, in particolare :

- Difficilmente si presta all'analisi con tecniche ottiche tradizionali in quanto liquido scuro, opaco, e viscoso.
- Non esiste un metodo consolidato che preveda l'uso di ATR e i riferimenti nella letteratura scientifica sono limitati a pochi casi specifici (per esempio analisi SARA)



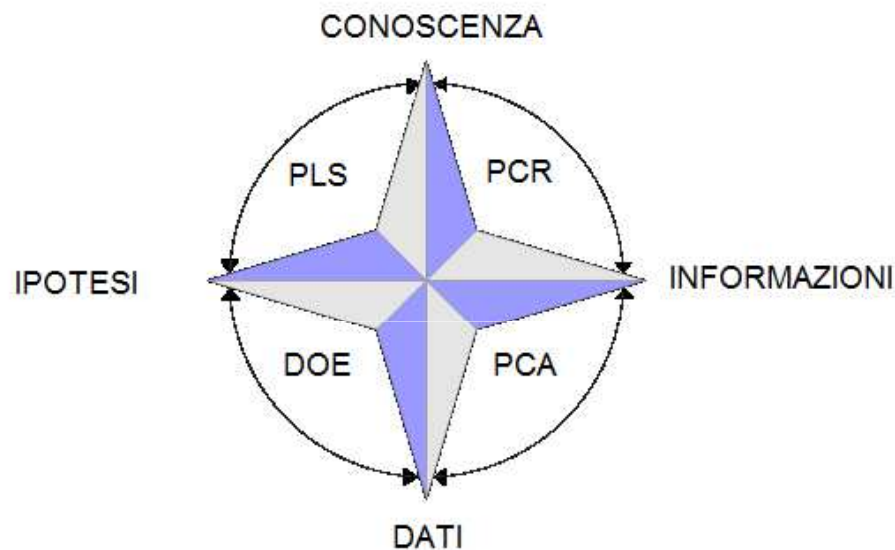
Obiettivo

Disporre di un metodo, alternativo ai metodi di analisi tradizionali, in grado di stimare in maniera rapida ed affidabile le proprietà chimiche e fisiche dei grezzi.



Chemimetria

Chemimetria è la disciplina chimica che utilizza metodi matematici e statistici per:

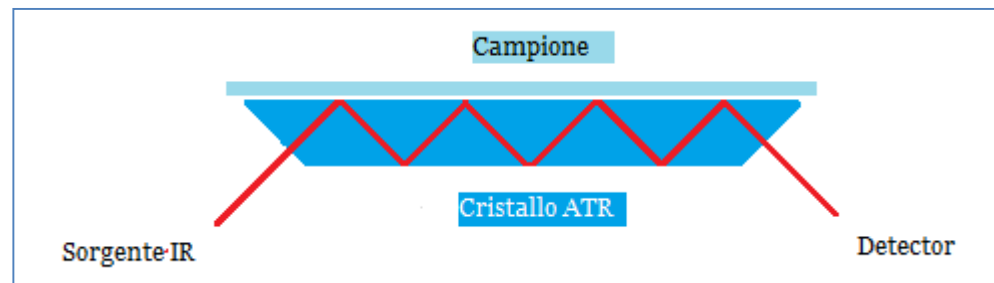


- (a) progettare o selezionare le procedure di misura e gli esperimenti ottimali
- (b) trarre la massima quantità di informazione dall'analisi di dati chimici.



Riflettanza Totale Attenuata (ATR)

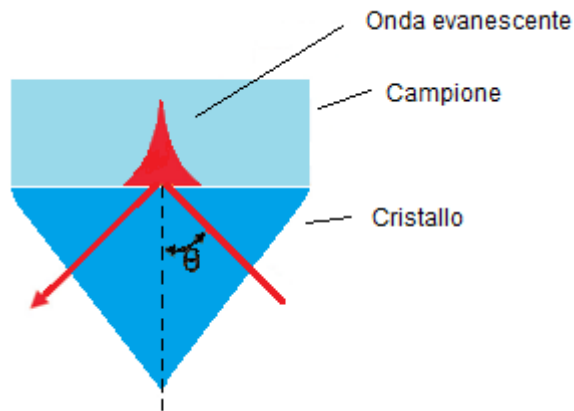
- Richiede minima o nessuna preparazione del campione
- È adatta a campioni opachi e densi
- È estremamente rapida
- È una tecnica non distruttiva



ATR è una tecnica particolarmente adatta all'analisi dei grezzi



Riflettanza Totale Attenuata (ATR)



- Il campione è in contatto ottico con il cristallo
- La luce passa attraverso un prisma con un angolo maggiore dell'angolo critico per la riflessione interna
- Onda evanescente alla superficie di riflessione penetra nel campione
- L'interazione tra l'onda evanescente e il campione genera lo spettro ATR

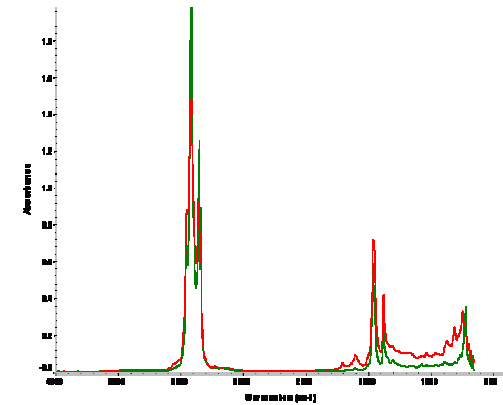


Principio del metodo

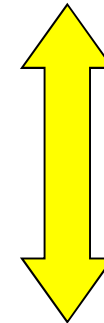
Spettroscopia
ATR-FTIR

Analisi
chemiometrica

Spettro
ATR-FTIR



Correlazioni
matematiche
tra dati spettrali e
dati analitici



Parametri analitici
dei grezzi e delle loro frazioni
(ad esempio densità, contenuto di
zolfo, rese di distillazione, ecc.)



Dati analitici

Densità

Acidità (TAN)

KUOP

Pour Point

Zolfo

Rese di distillazione

Viscosità

API

Nichel

Vanadio

MCRT

Asfalteni

% Carbonio

% Idrogeno

% Azoto

Aromatici (da mono- a epta+)

Aromatici totali



Sono stati utilizzati 71 campioni di grezzi provenienti da 15 differenti zone geografiche distribuite tra Africa, Asia, Europa, Medio Oriente e Sud America.



ATR-FTIR: set up sperimentale

- FTIR Nicolet NEXUS (Rivelatore DTGS sorgente EverGlo™)

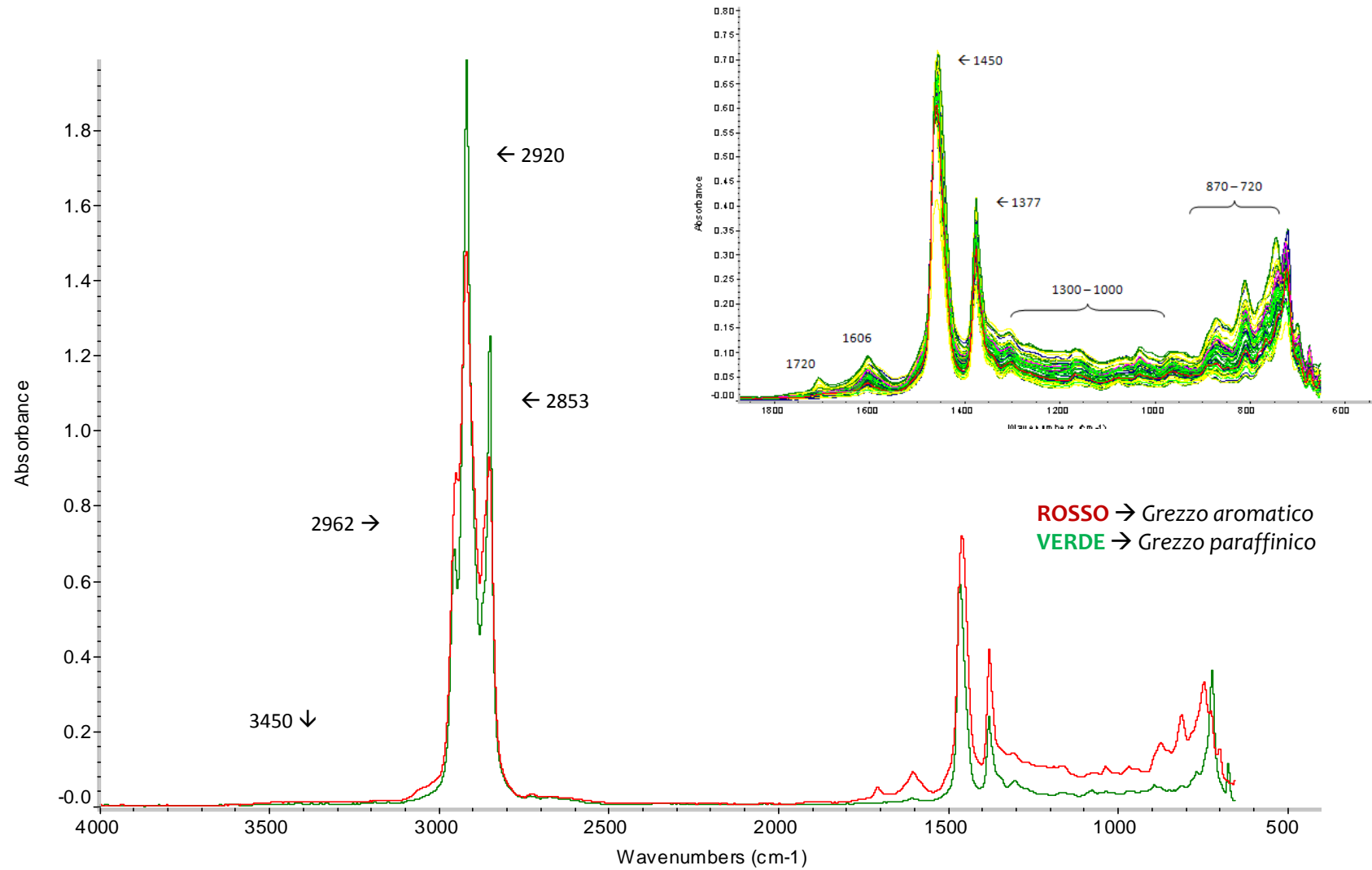
- Avatar Multi-Bounce HATR (con termostatazione)



Intervallo spettrale	4000 -650 cm^{-1}
Risoluzione	4 cm^{-1}
Scansioni	32
Temperatura	30 °C
Cristallo	ZnSe
Angolo di incidenza	45°



ATR-FTIR: Spettri



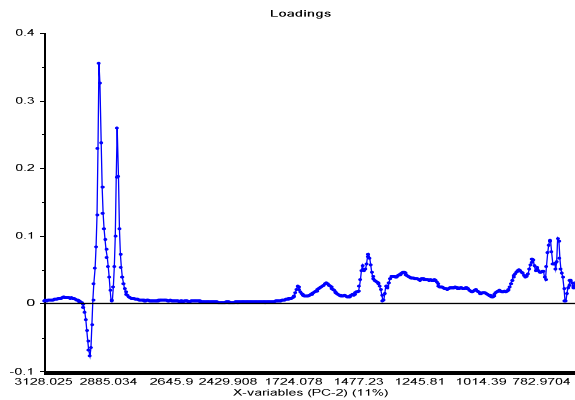
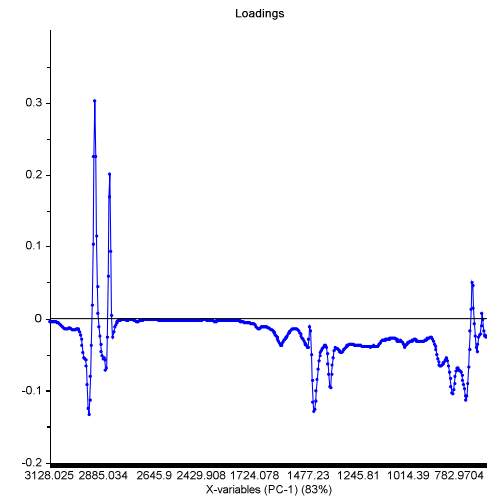
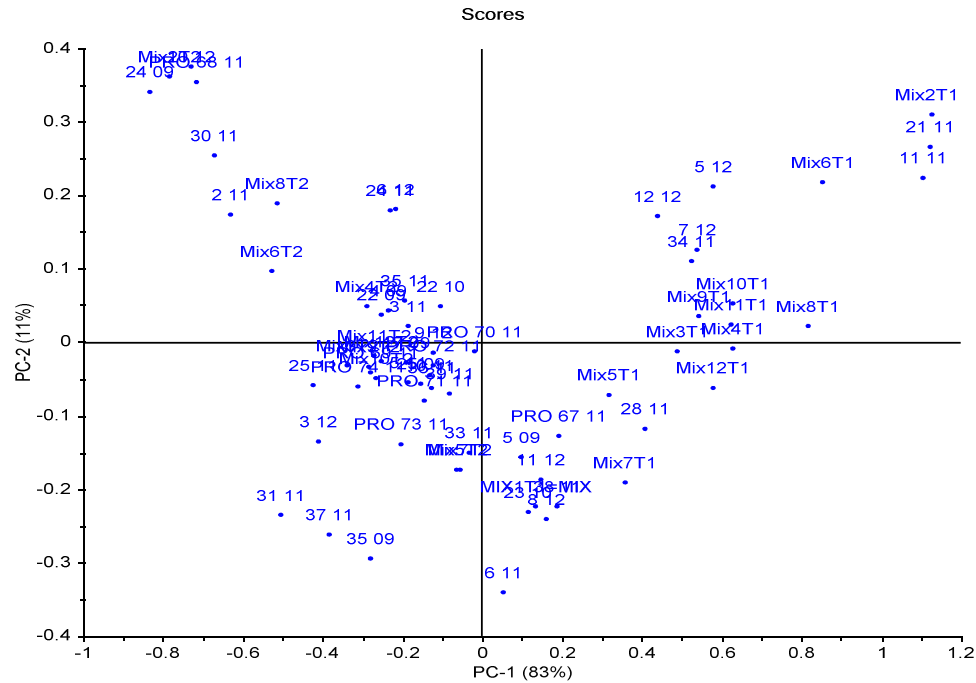


Principal Component Analysis (PCA)

- Preprocessing:
 - Regione tra $650-4000\text{ cm}^{-1}$.
 - Dati non normalizzati, correzione per intensità, centrati sulla media.
- PCA utilizzata per analisi esplorativa e visualizzare le differenze tra gli spettri



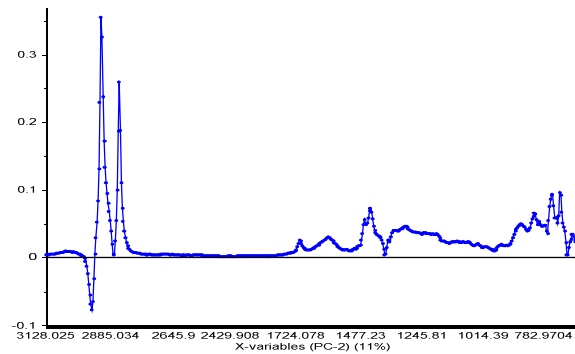
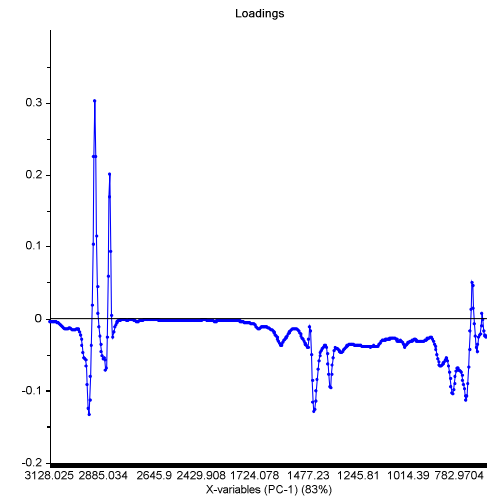
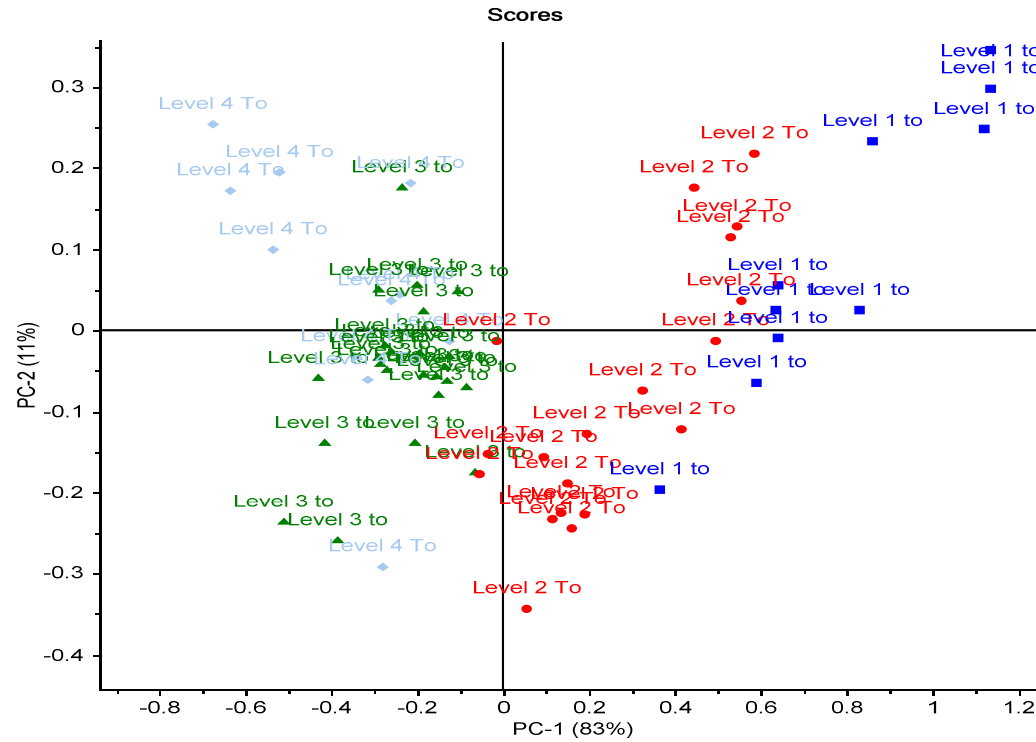
PCA – analisi esplorativa





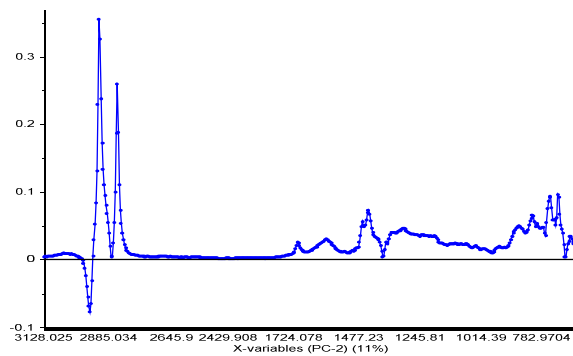
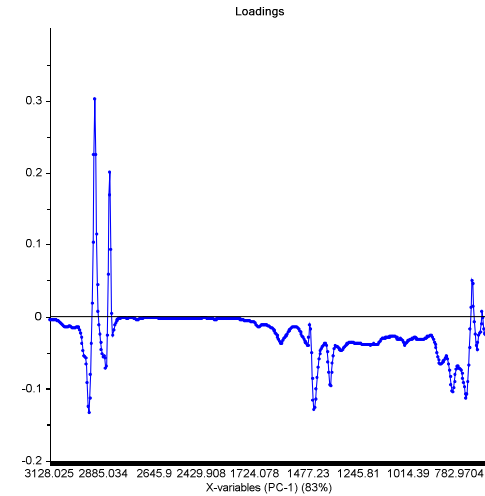
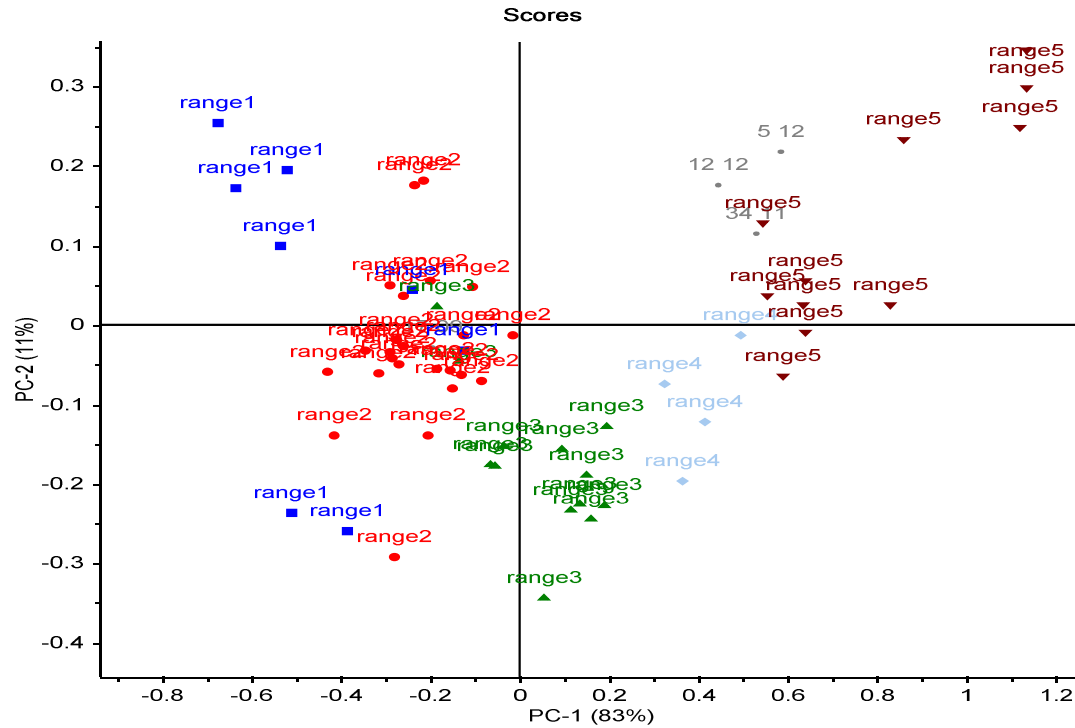
PCA – analisi esplorativa

Aromatici





PCA – analisi esplorativa ° API



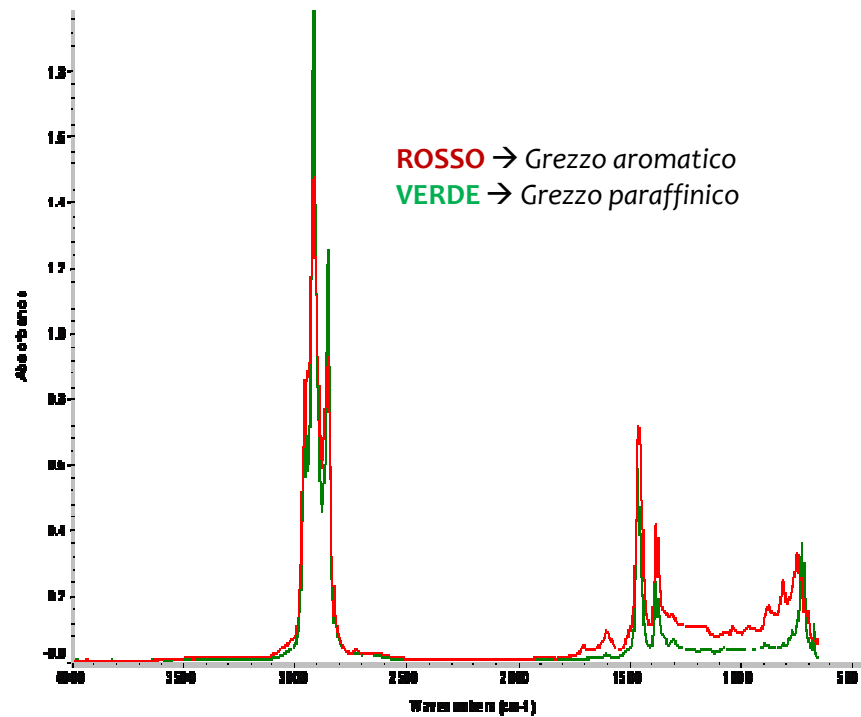


Partial Least Squares (PLS)

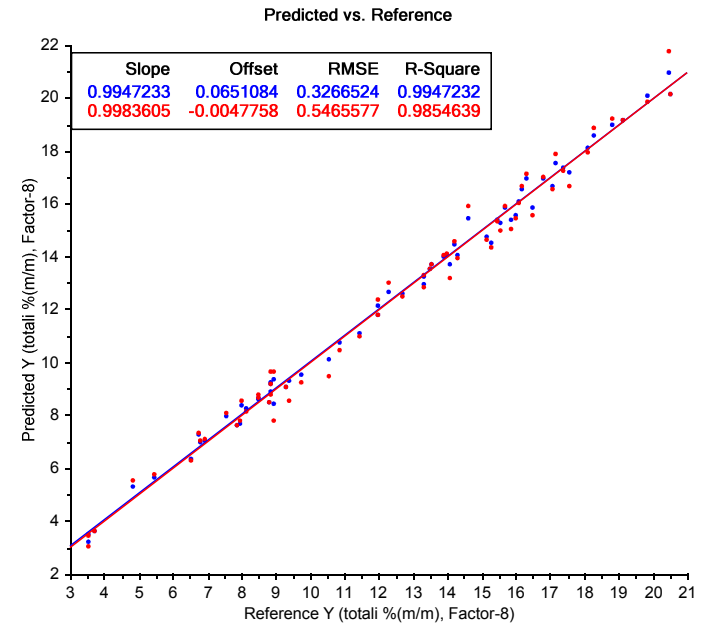
- Preprocessing:
 - Regione tra 650-4000 cm^{-1} .
 - Dati non normalizzati, correzione per intensità, centrati sulla media
- PLS utilizzata per sviluppare i modelli di regressione per la stima delle proprietà e delle rese dei grezzi



PLS - Analisi Quantitativa



Tipico spettro ATR-FTIR



Calibrazione per il contenuto di aromatici



PLS – Prestazioni

Proprietà	Accuratezza (SECV) 1 σ	Proprietà	Accuratezza (SECV) 1 σ
Densità g/cm ³	4,66	Pi-nC4% p	0,34
API °	0,94	iC5-70 %p	0,6
TAN mg/g	0,065	70-90 %p	0,31
KUOP -	0,1	90-155 %p	1,1
PourPoint °C	7,73	155-175 %p	0,34
Viscosità cst	10,22	175-230 %p	1,1
MCTR % p	0,5	230-250 %p	0,5
Asfalteni %p	0,9	250-350 %p	1,8
Mono-Aromatici	0,25	350-370 %p	0,24
Di- Aromatici	0,10	370+ %p	2,6
Tri- Aromatici	0,11	540+ %p	2,3
Tetra- Aromatici	0,13	560+ %p	2,2
Penta- Aromatici	0,1	Carbonio % p	0,21
Esa- Aromatici	0,06	Idrogeno % p	0,16
Epta- Aromatici	0,21	Azoto % p	0,06
Aromatici Totali	0,65	Zolfo % p	0,1
Ni ppm	7	V ppm	13



Conclusioni

La spettroscopia ATR-FTIR può essere utilizzata per caratterizzare i grezzi:

- Combinata con PLS ha un elevato potenziale per stimare le proprietà dei grezzi
- Offre una alternativa molto veloce ai metodi EN, ASTM , IP ecc., comunemente utilizzati per ottenere questo tipo di informazioni



Conclusioni

Caratteristiche	Vantaggi
Analisi Quasi Real Time	<ul style="list-style-type: none">• Tempi di risposta ridotti rispetto altre tecniche(es. TPB 2-3 g; SIMDIS 4-6 h ; High resolution NMR 4 h)
Ridotte quantità di campione /reagenti	<ul style="list-style-type: none">• Migliore gestione dell'analsi : + sicurezza - costi smaltimento -spazio archivio
Flessibilità	<ul style="list-style-type: none">• Analisi facilmente estendibile ad altri tagli petroliferi
Multi proprietà	<ul style="list-style-type: none">• Sostituisce più analisi convenzionali
Caratteristiche	Svantaggi
Richiede manutenzione dei modelli	<ul style="list-style-type: none">• Tempo uomo e costi associati
Procedura non automatizzata	<ul style="list-style-type: none">• Utilizzo da parte di personale specializzato



Ringraziamenti



Università degli Studi di Cagliari

FACOLTÀ DI SCIENZE

Dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche



Sarlux

Laboratorio Chimico



Sartec

Laboratorio Chimico