better analysis counts

Una nueva solución para eliminar el centrifugado de azufre en el análisis de crudo

ANTECEDENTES

Los métodos de prueba para medir el contenido de azufre, como ASTM D4294 e ISO 8754, se han convertido en fundamentales para evaluar el valor del crudo. Estos métodos utilizan análisis de fluorescencia de rayos X (XRF) y, al igual que con cualquier método, es importante tener en cuenta las interferencias inherentes a la técnica de análisis. El método de prueba estándar ASTM D4294 hace referencia a los efectos de matriz como interferencia conocida, que puede afectar a la medición de azufre en crudo y generar resultados sesgados.

DESAFÍO

El crudo presenta desafíos únicos para el análisis ASTM D4294. Aunque los compuestos que contienen azufre en el crudo se componen principalmente de compuestos organosulfurados que mantienen su homogeneidad en los hidrocarburos, interferencias como las de Si, Ca, Cl, Fe y agua suelen estar presentes y se depositan en el fondo de una muestra con el tiempo. Estas interferencias pueden absorber la señal de rayos X y reducir la concentración de azufre registrada. Aunque muchos instrumentos D4294 (XRF tradicional) pueden corregir los elementos de interferencia, las interferencias que se depositan en el crudo pueden generar situaciones difíciles. El **diagrama A** muestra la deposición durante un periodo de 60 minutos.

INFORMACIÓN DESTACADA DEL PRODUCTO

Petra MAX™ ofrece análisis de azufre D4294 avanzado, además de 12 elementos de P a Zn, incluidos Ni, V y Fe. Este sólido analizador de sobremesa cumple los estándares ASTM D4294 e ISO 8754 de medición de azufre en hidrocarburos. Petra MAX funciona con HDXRF, que utiliza óptica de cristales doblemente curvados patentada por XOS, junto con un detector de desviación de silicio de alto rendimiento y un intenso haz de excitación monocromática. Esta tecnología líder del sector reduce el ruido de fondo y aumenta la relación señal-ruido, lo que permite unos bajos límites de detección y una alta precisión sin necesidad de gas helio consumible, una bomba de vacío o una amplia preparación de muestras.

Diagrama A: Deposición de partículas

Se ha comprobado que los sólidos particulares y el agua provocan mediciones de azufre infraestimadas hasta en un 40%. Un error tan significativo puede provocar una clasificación incorrecta del crudo sulfuroso como crudo dulce. Con las tendencias normativas mundiales de reducción de los niveles de azufre en productos refinados, desde diésel a combustible marítimo, la infraestimación del azufre puede provocar que las refinerías calculen incorrectamente los costes asociados al procesamiento de crudo entrante. Debido a que los instrumentos D4294 (XRF tradicional) toman la medición del fondo de la muestra, la deposición se produce en el punto focal del análisis, con lo que la corrección de interferencias automática del analizador resulta ineficaz. Para evitar resultados sesgados, muchos laboratorios centrifugan todas las muestras de crudo antes del análisis con instrumentos D4294 tradicionales. Esto aumenta la cantidad de procesamiento y el tiempo que se tarda en realizar la medición.

SOLUCIÓN

Muchos analizadores D4294 se han diseñado con el detector de rayos X orientado al fondo del vaso de muestra, donde se produce la deposición, como se ilustra en el **diagrama 1.** Debido a que los sólidos particulares y el agua se depositan con el tiempo, resulta difícil obtener mediciones de azufre precisas debido a la concentración cambiante de interferencias. Para combatir los efectos de la deposición en el crudo, Petra MAX ofrece una innovadora cámara de muestras que gira la muestra sobre su lateral, lo que ofrece una ventana de medición más clara que permite obtener resultados más precisos. Consulte el **diagrama 2.**

MÉTODOS DE INTRODUCCIÓN DE MUESTRAS

Diagrama 1: XRF tradicional

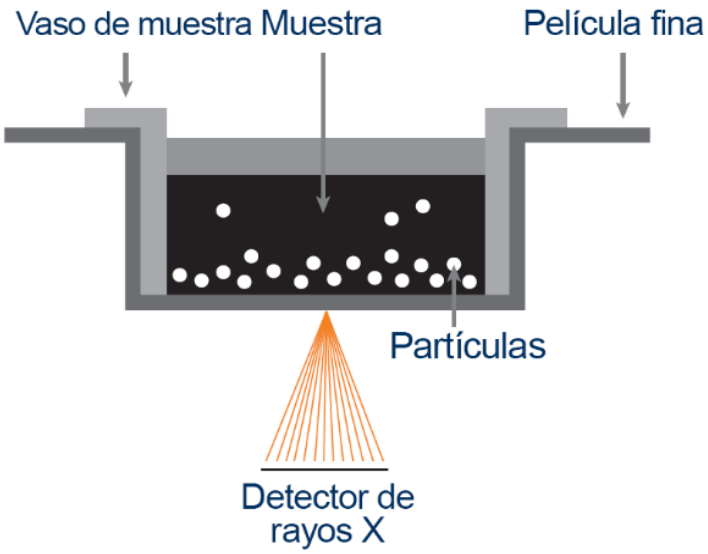
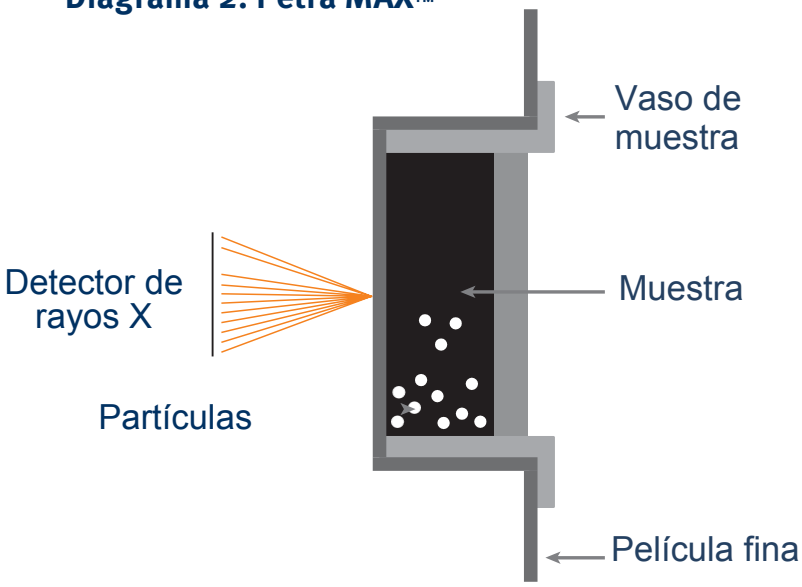


Diagrama 2: Petra MAX™



ESTUDIOS DE INTERFERENCIAS

Para evaluar los efectos de los elementos de interferencia, se obtuvieron muestras de crudo de tres refinerías norteamericanas. Las muestras se recibieron en barriles de cinco galones y se almacenaron en contenedores de un litro. Se utilizó la concentración de hierro de cada muestra para calcular el grado de interferencia. La **tabla 1** muestra un resumen de la concentración de hierro y el nivel de deposición de partículas de cada muestra.

Tabla 1: Clasificación del crudo

	Hierro (ppm)	Deposición de partículas
Crudo A	35	Alta
Crudo B	8	Media
Crudo C	2	Baja

XRF TRADICIONAL EN COMPARACIÓN CON PETRA MAX

Para estudiar los efectos de los sólidos particulares en las mediciones de azufre, se analizó una muestra de crudo utilizando un analizador XRF tradicional y Petra MAX. Consulte los **diagramas 1 y 2** para conocer los métodos de introducción de muestras. Se llevó a cabo el siguiente procedimiento de análisis de muestras utilizando ambos métodos:

- Se midió una muestra estándar de referencia certificada libre de partículas de 2% en peso de S en aceite mineral durante 100 segundos para comprobar la precisión del instrumento.
- Se agitaron con intensidad las botellas de un litro de crudo y las muestras se prepararon y midieron inmediatamente durante 100 segundos.

Las mediciones se repitieron 5 veces con una pausa de 5 segundos entre cada una. Se recopilaron los datos para evaluar el efecto de la deposición de partículas en el análisis de azufre.

Nota: Los compuestos organosulfurados son homogéneos en la muestra. Las partículas representan elementos como Ca, Cl y Fe.

RESULTADOS

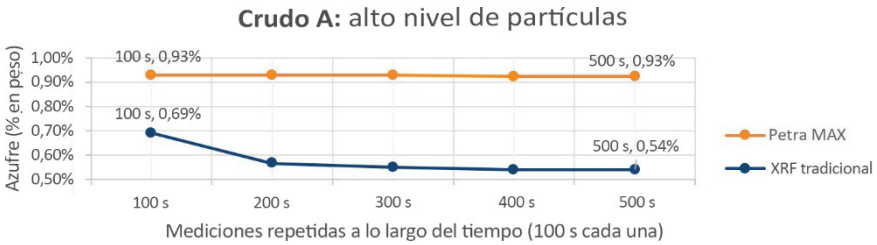
2% de S en aceite mineral: sin partículas

Para probar la precisión de cada método de introducción de muestras, se analizó una muestra estándar de referencia certificada libre de partículas de 2% de azufre en aceite mineral utilizando un XRF tradicional y Petra MAX. Los resultados de ambos métodos mostraron una precisión excelente. No se encontraron partículas presentes y todas las mediciones estuvieron dentro del 1% del valor de azufre conocido y cumplieron los requisitos de repetibilidad de ASTM D4294 e ISO 8754. Estos resultados muestran que, en ausencia de deposición de partículas, ambos métodos de introducción de muestras ofrecen unos resultados precisos.

Crudo A: alto nivel de partículas

Los resultados del crudo A, que contiene un alto nivel de partículas, se muestran en el **gráfico 1.** Aunque el XRF tradicional muestra una rápida desviación en la concentración de azufre debido a la deposición de partículas, los resultados de Petra MAX permanecen estables en cada medición repetida. Esto demuestra que, incluso con altos niveles de partículas, Petra MAX ofrece mediciones de azufre en crudo precisas para la metodología ASTM D4294 e ISO 8754.

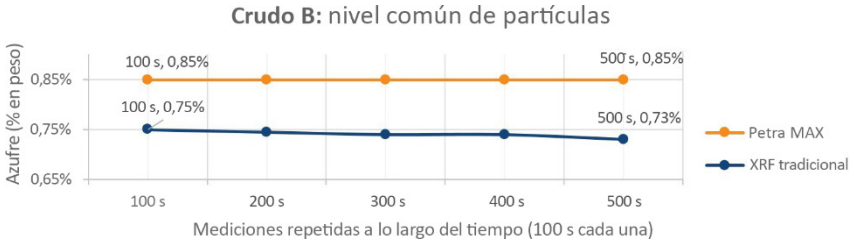
Gráfico 1: Resultados del crudo A



Crudo B: nivel medio de partículas

Los resultados del crudo B, que contiene un nivel medio (común) de partículas, se muestran en el **gráfico 2.** En esta muestra de crudo, la desviación de la concentración de azufre para el análisis de XRF tradicional es mucho menor que en el crudo A. Sin embargo, el análisis de XRF tradicional dio como resultado una concentración de azufre un 12% inferior que Petra MAX, lo que demuestra que incluso los niveles medios de deposición de partículas siguen afectando a la concentración de azufre registrada. Petra MAX ofrece resultados estables durante las cinco mediciones repetidas de crudo B.

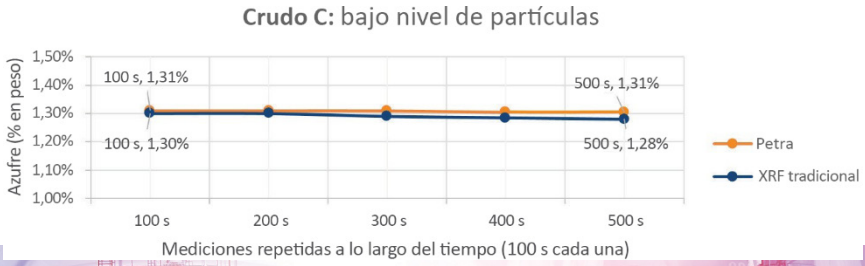
Gráfico 2: Resultados del crudo B



Crudo C: bajo nivel de partículas

Los resultados del crudo C, que contiene un bajo nivel de partículas, se muestran en el **gráfico 3.** Estos resultados demuestran que cuando la deposición de partículas es baja, los dos métodos XRF tradicional y Petra MAX muestran unos registros de concentración de azufre equiparables. Esto confirma que la deposición de partículas es la causa de las concentraciones de azufre infraestimadas en el análisis de XRF tradicional.

Gráfico 3: Resultados del crudo C



RESUMEN DE LOS RESULTADOS

La **tabla 2** siguiente muestra un resumen de los resultados totales de desviación de azufre de las tres muestras de crudo desde la primera a la quinta medición de 100 segundos, después de una deposición durante 500 segundos. También se incluyen los resultados de las muestras estándar de referencia libres de partículas.

Tabla 2: Resultados totales de desviación de azufre: Petra MAX en comparación con XRF tradicional

	CRUDO A Alto nivel de partículas		**CRUDO B** Nivel medio de partículas		**CRUDO C** Bajo nivel de partículas		**2% de S en aceite mineral** Sin partículas	
Repeticiones (100 s)	Petra MAX	XRF tradicional	Petra MAX	XRF tradicional	Petra MAX	XRF tradicional	Petra MAX	XRF tradicional
N.º 1	0,930	0,690	0,850	0,751	1,304	1,301	2,010	1,995
N.º 5	0,925	0,541	0,848	0,734	1,305	1,285	2,012	1,989
% de desviación	0,5%	21,6%	0,2%	2,3%	-0,1%	1,2%	-0,1%	0,3%

Todos los valores de azufre en % en peso

Al comparar los resultados de la muestra de referencia certificada libre de partículas (2% de S en aceite mineral) entre Petra MAX y el XRF tradicional, no se muestran desviación ni sesgo. Al comparar los resultados de la muestra de crudo A, hay una diferencia significativa en la concentración de azufre registrada. En la medición inicial (repetición 1) del crudo A, el análisis de XRF tradicional registró un 26% menos de azufre que Petra MAX. Esto demuestra que, aunque las muestras se prepararon y midieron rápidamente, los métodos tradicionales siguen infraestimando la concentración de azufre de forma significativa. Después de la quinta medición (repetición 5) del crudo A, el análisis de XRF tradicional registro un 42% menos de azufre que Petra MAX.

CONCLUSIÓN

En conclusión, las muestras de crudo con niveles de sólidos particulares de medio a alto pueden provocar interferencia de efecto de matriz de la señal de azufre con XRF tradicional, cuando se utiliza la metodología ASTM D4294 e ISO 8754. Debido a que la deposición se puede producir con mucha rapidez, una preparación de las muestras y medición rápidas no pueden evitar la infraestimación del azufre en crudos que muestran deposición de partículas.

La mayor disponibilidad de crudos con propiedades en el extremo de la escala API, como los petróleos de esquisto ligeros y el crudo pesado de arenas de alquitrán, ha aumentado la mezcla de crudos para conseguir las propiedades deseables que se adapten a los requisitos operativos de las refinerías. Este estudio demuestra que los efectos de matriz de la deposición de partículas pueden afectar a los resultados de azufre obtenidos hasta en un 40% en el análisis D4294 tradicional, lo que es probable que lleve a una clasificación incorrecta del crudo dulce y sulfuroso.

La nueva técnica de introducción de muestras Petra MAX elimina los efectos de matriz en su conjunto y ofrece un proceso más eficaz en comparación con el tratamiento previo de centrifugado. Como ha quedado demostrado en este estudio, Petra MAX ofrece resultados estables independientemente del nivel de partículas en el crudo.

Autores:
Kuwitzky Kyle, responsable de productos sénior
Jon Dunphy, científico de aplicaciones

©XOS reservados todos los derechos. HDXRF, Petra MAX y Petra 4294 son marcas comerciales de XOS.

1.518.880.1500 • info@xos.com • xos.com