

# Sindie® Online permite ahorrar costes en la biorrefinería optimizando la producción con resultados en tiempo real

La demanda de biocombustibles ha aumentado en los últimos años, y la UE exige que en 2020<sup>1</sup> el 10% del combustible total para el transporte en sus países miembros proceda de una fuente de energía renovable. Además, la Administración de Información Energética de EE.UU. prevé un crecimiento de la producción de biocarburantes de entre el 18% y el 55% en los próximos 30 años<sup>2</sup>. Aunque los biocombustibles suelen contener poco azufre, deben cumplir las especificaciones de calidad de los combustibles, ya sea para su uso en vehículos o como mezcla para los combustibles tradicionales de refinería. Por ello, las biorrefinerías deben medir el contenido de azufre en su producto para asegurarse de que esté por debajo de los límites reglamentarios, normalmente menos de 15 ppmw. Además, debido a la variedad de materias primas, el análisis en línea de los biocombustibles puede resultar complicado por la composición cambiante de las muestras.

El analizador de azufre total en línea Sindie® de XOS utiliza fluorescencia de rayos X dispersiva de longitud de onda monocromática (MWDXRF) para medir de forma continua y no destructiva un flujo de muestras y proporcionar resultados a intervalos definidos por el usuario. El analizador utiliza un módulo de ventana dinámica (DWM) para sustituir automáticamente la ventana de muestra, lo que elimina eficazmente cualquier deriva y reduce significativamente la frecuencia de las calibraciones necesarias. Esto, sumado al robusto diseño del analizador, reduce el tiempo y la frecuencia del mantenimiento necesario, lo que se traduce en un tiempo de actividad de hasta el 98%.

En agosto de 2019, 360KAS, distribuidor exclusivo de XOS en el noroeste de Europa, instaló un analizador de azufre total en línea Sindie en la refinería de biocombustibles Malchin de ecoMotion GMBH.



Planta de biocarburantes ecoMotion en Malchin (Alemania)

Este emplazamiento es una de las primeras plantas piloto de biodiésel construidas en Alemania y funciona desde 2001. Las materias primas principales de esta planta son grasas animales, aceites vegetales y aceite de cocina usado. Produce 10.000 toneladas de biodiésel al año.

El proceso central en la producción de biodiésel es la transesterificación. En esta reacción de intercambio químico, la glicerina contenida en la materia prima se sustituye por metanol. Así se forman ésteres metílicos de ácidos grasos y glicerina. Al convertir las grasas animales y el aceite de cocina usado, el proceso de producción tiene dos pasos adicionales que no son necesarios en la producción convencional de biodiésel. En el primer paso, previo a la transesterificación, se esterifican los ácidos grasos libres contenidos en la materia prima. Tras la transesterificación, el producto se destila. El resultado es un producto extremadamente puro, cristalino y casi incoloro.

El objetivo de este analizador era medir continuamente la concentración de azufre en el producto final para confirmar que la planta producía un producto que cumplía las especificaciones del combustible de automoción. Anteriormente, esto requería que la planta enviara muestras a un laboratorio remoto, lo que introducía retrasos e incertidumbre en su producción. Con la instalación del analizador de azufre en línea de Sindie, la planta obtiene una medición cada 5 minutos, lo que le permite optimizar su producción, tener la seguridad de que su producto es conforme y de alta calidad, y reducir su consumo de gas en un 5%.

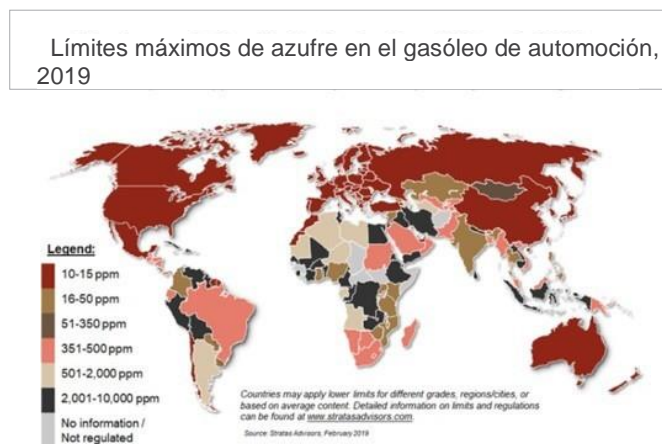
Casi un año después de la instalación, el centro ha informado de que sus expectativas de rendimiento del analizador siguen cumpliéndose, el analizador sigue funcionando sin problemas y los valores medidos coinciden con los controles cruzados de su laboratorio.

## ANÁLISIS DE AZUFRE ULTRABAJO EN FLUJOS DE PROCESOS PETROLÍFEROS MEDIANTE MWDXRF

Las refinerías se enfrentan al reto de fabricar productos de mayor calidad al tiempo que intentan maximizar la eficiencia. En la última década, los reguladores nacionales de lugares como EE.UU., Europa, China e India han implantado o tienen previsto implantar requisitos para niveles de azufre total en gasolina y diésel tan bajos como 10 ppm. El aumento del hidrotreamiento y la modificación en los tratamientos del crudo son algunas de las acciones que se pueden utilizar para ayudar a reducir los niveles de azufre en los productos acabados.

Simultáneamente, hay iniciativas mundiales para aumentar el porcentaje de biocombustibles producidos con materias primas renovables. Para cumplir estos niveles más bajos de azufre, las refinerías deben invertir en equipos nuevos o mejorados, modificar las operaciones o una combinación de ambas cosas. En cualquier caso, aumentará el coste de producción del gasóleo y la gasolina.

Figura 1: Límites máximos mundiales de azufre para 2019



Para cumplir los objetivos de uso de combustibles renovables, se han construido nuevas refinerías de biocombustibles independientes para producir biocombustibles a partir de diversas materias primas, y algunas refinerías tradicionales se han modernizado para poder utilizar materias primas para biocombustibles, o se han convertido completamente en refinerías de biocombustibles. Los biocombustibles presentan algunos retos interesantes desde el punto de vista de la medición del azufre en línea. Algunos biocombustibles tienen

naturalmente un contenido de azufre tan bajo que se requieren pocos o ningún procedimiento o unidad adicional para reducir aún más el contenido de azufre, mientras que otros requieren unidades típicas de eliminación de azufre, como un hidrotreamador. Sin embargo, todos los biocombustibles deben cumplir especificaciones reguladas sobre el azufre, como la norma EN 14214, y deben medirse y certificarse de acuerdo con dichas especificaciones antes de venderse. Además, puede ser muy valioso conocer el contenido específico de azufre de un determinado biocombustible que se utilice para mezclarlo con los combustibles tradicionales de refinería con el fin de reducir el aporte de azufre. Por supuesto, también es muy rentable medir los biocombustibles cuando necesitan ser tratados para eliminar el azufre. Una refinería puede utilizar una medición de azufre para reducir el consumo de gas hidrógeno y optimizar el uso de catalizadores. El reto, por tanto, es cómo acondicionar y medir los biocombustibles, especialmente cuando la materia prima puede cambiar y alterar los requisitos de acondicionamiento de las muestras.

El cambio de materias primas siempre causará complicaciones, ya que un analizador determinado suele estar ajustado para funcionar con determinadas especificaciones como presión, temperatura, caudal, viscosidad, densidad, composición y filtración. Esto resulta evidente con los analizadores que requieren la conversión de la muestra antes del análisis. El analizador XRF ofrece una resistencia única a esto, ya que es un método no destructivo que no requiere que la muestra se queme, se mezcle con disolventes o se ajuste su densidad para informar correctamente de las ppmw. Además, debido a la naturaleza del XRF, el analizador es resistente a los cambios de concentración de azufre, ya sea 10 ppmw, 100 ppmw o 1000 ppmw, aunque un programa de calibración y validación diseñado para el rango de medición de interés siempre mejorará la precisión. En un sistema tan fiable, el valor que aporta el analizador procede de su exactitud y precisión.

Por cada parte por millón de azufre eliminada, una refinería gasta mucho dinero en capital, hidrógeno, catalizador y energía. El tiempo de inactividad relacionado con el cambio de catalizador también debe tenerse en cuenta en la ecuación. El catalizador tiene una vida útil finita, que depende de cómo se utilice el hidrotreamador. Al variar la temperatura, la velocidad espacial y la presión parcial de hidrógeno, influye en la eliminación de azufre y en la vida útil del catalizador.

Una refinería puede optar por variar las materias primas utilizadas para reducir el contenido total de azufre que entra en un hidrotreamador con el fin de minimizar el uso necesario de equipos de eliminación de azufre, aunque esto tendrá un coste, ya sea en forma de mayor precio de compra, o por mayores concentraciones de otros contaminantes.

Independientemente del método que se utilice para producir biocombustibles con estos niveles de azufre más bajos, el control de los niveles de azufre será fundamental para controlar los costos. La optimización depende de conocer los niveles de azufre en todo momento, con precisión y fiabilidad.

## METODOLOGÍAS Y TECNOLOGÍAS DEL AZUFRE TOTAL

En el mercado existen diversas tecnologías para analizar el azufre en los productos petrolíferos líquidos, debido a las normativas y requisitos vigentes en todo el mundo.

En la **tabla 1** se presentan las distintas tecnologías pertinentes y sus métodos de correlación. Los analizadores de procesos basados en estas tecnologías suelen correlacionarse con el método de laboratorio correspondiente o, en algunos casos, pueden tener un método propio.

En este artículo, discutiremos el rendimiento y la precisión del método ASTM D7039 utilizando la tecnología MWDXRF, que también cumple con ISO 20884. Esta técnica utiliza ópticas de cristal doblemente curvado (DCC) de alto rendimiento acopladas a un tubo de rayos X de baja potencia, creando una tecnología de bajo mantenimiento y alta precisión. MWDXRF es una técnica de rayos X simplificada y muy robusta que proporciona una detección de azufre por debajo de 1 ppm. El motor de un analizador MWDXRF (**figura 2**) consta de un tubo de rayos X de baja potencia, una óptica de enfoque punto a punto para la excitación, una célula de muestra, una segunda óptica de enfoque para la recogida y un detector de rayos X. La primera óptica de enfoque capta un ancho de banda estrecho de El haz primario monocromático excita la muestra y se emiten los rayos X de fluorescencia característicos secundarios. El haz primario monocromático excita la muestra y se emiten rayos X secundarios de fluorescencia característica. La segunda óptica recoge únicamente el azufre característico rayos X y los concentra en el detector. El motor del analizador no tiene piezas móviles y no requiere gases consumibles ni operaciones a alta temperatura. El MWDXRF elimina el pico de fondo disperso creado por el tubo de rayos X, lo que aumenta la relación señal/fondo (S/B) en un factor de 10 en comparación con la tecnología WDXRF convencional. La S/B se mejora utilizando la excitación monocromática de la línea característica de la fuente de rayos X. Además, la capacidad de enfoque de la óptica de recogida permite un contador de rayos X de área pequeña, lo que se traduce en un bajo ruido del detector y una mayor fiabilidad.

**Figura 2: Configuración MWDXRF típica**

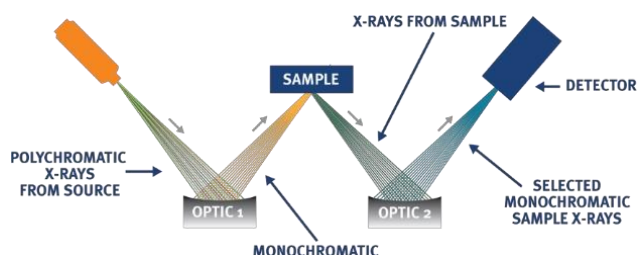


Tabla 1: Métodos de azufre total			
ASTM Método	Tecnología	Gama	Ámbito Tipos de combustible
D2622	WDXRF	3 ppm - 4,6 % en peso	Gasóleo, carburante para aviones de retropropulsión, queroseno, otros aceites destilados, nafta, aceite residual, aceite base lubricante, aceite hidráulico, petróleo crudo, gasolina sin plomo, mezclas de gasolina y etanol y biodiésel.
ISO 20884	WDXRF	5 mg/kg - 500 mg/kg 5 mg/kg - 45 mg/kg	Combustibles diesel que contengan hasta un 30% (V/V) de ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME), gasolinas de motor que contengan hasta un 10% (V/V) de etanol,  Combustibles sintéticos como el aceite vegetal tratado con hidrógeno (HVO) y la conversión de gas en líquido (GTL) con un contenido de azufre comprendido entre 5 mg/kg y 45 mg/kg.
D4294	EDXRF	17 ppm - 4,6 % en peso	Gasóleo, carburante para aviones de retropropulsión, queroseno, otros aceites destilados, nafta, aceite residual, aceite base lubricante, aceite hidráulico, petróleo crudo, gasolina sin plomo, mezclas de gasolina y etanol, biodiésel y productos petrolíferos similares.
ISO 13032	EDXRF	8 mg/kg - 50 mg/kg	Gasolina de automoción que contenga hasta un 3,7 % (m/m) de oxígeno, combustibles diésel [incluidos los que contengan hasta aproximadamente un 10 % (V/V) de éster metílico de ácidos grasos (FAME)].
D5453	UVF	1.0 - 8000 ppm	Hidrocarburos líquidos, con un intervalo de ebullición de aproximadamente 25 a 400°C, con viscosidades entre aproximadamente 0,2 y 20 cSt a temperatura ambiente. Incluye nafta, destilados, aceite de motor, etanol, FAME y combustible de motor como gasolina, gasolina enriquecida con oxígeno (mezclas de etanol, E85, M85, RFG), diésel, biodiésel, mezclas de diésel y biodiésel, y combustible para reactores.
ISO 20846	UVF	3 mg/kg - 500 mg/kg 3 mg/kg - 45 mg/kg	Gasolinas de motor que contengan hasta un 3,7 % (m/m) de oxígeno [incluidos los mezclados con etanol hasta aproximadamente el 10 % (V/V)], combustibles diésel, incluidos los que contienen hasta aproximadamente un 30 % (V/V) de éster metílico de ácidos grasos (FAME),  Combustibles sintéticos, como el aceite vegetal hidrotratado (HVO) y la conversión de gas en líquido (GTL).
D7039	MWDXRF	3.2 - 2822 ppm	Gasolina, gasóleo, carburante de aviación, queroseno, biodiésel, mezclas de biodiésel y mezclas de gasolina y etanol.

La técnica WDXRF ha sido una práctica aceptada para medir azufre en líquidos de petróleo durante muchos años. Sin embargo, cuando las primeras reglamentaciones que requerían azufre en el diésel pasaron a 15 ppm o menos en 2006, se requirieron mejoras en los instrumentos analíticos y una revisión del método para satisfacer la necesidad de nuevas reglamentaciones. Se ha producido una evolución similar del método UVF, mientras que EDXRF aún no se ha establecido como una técnica viable de medición de azufre ultrabajo.

MWDXRF, por otro lado, se desarrolló específicamente para abordar las necesidades de las refinerías y los socios de distribución de petróleo para una técnica de medición simple, ideal para mediciones de azufre ultrabajo de un solo elemento.

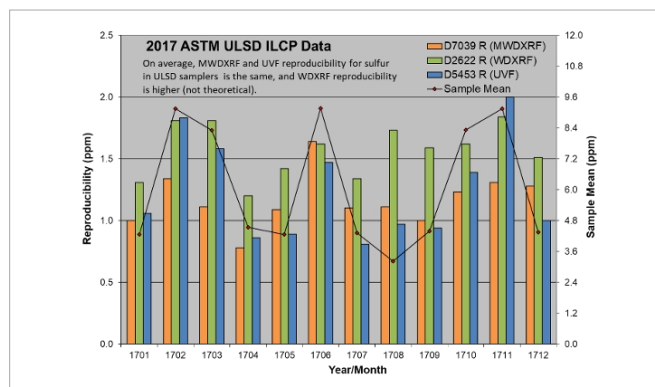
El método ASTM D7039 (MWDXRF) es esencialmente un subconjunto de ASTM D2622 (WDXRF) con algunas distinciones importantes. El haz de rayos X de excitación de un instrumento WDXRF es policromático, mientras que el haz de excitación MWDXRF es monocromático. Para ambos, la salida del tubo de rayos X comprende la energía característica del elemento objetivo y la energía espectral Bremsstrahlung asociada con la producción de rayos X por aceleración de electrones en un tubo de vacío. El elemento objetivo se elige para un rayo X característico lo suficientemente alto en energía de excitación para producir fluorescencia de rayos X del elemento de interés (azufre), pero lo suficientemente bajo para minimizar la dispersión de fondo.

## VALOR DE LA PRECISIÓN

Los métodos de la American Society for Testing and Materials (ASTM), como el D7039, requieren declaraciones de precisión completas que incluyan un componente de repetibilidad y reproducibilidad. La repetibilidad ( $r$ ) es la variación de dos mediciones dentro de un intervalo de confianza del 95% tomadas con un instrumento de la misma muestra en las mismas condiciones de funcionamiento. La reproducibilidad ( $R$ ) es la variación de realizar la misma muestra en diferentes lugares de ensayo utilizando equipos similares. La declaración de precisión ASTM D7039 se actualizó en 2013 para incluir una repetibilidad ( $r$ ) para todos los productos de  $0,4998 * X^{0,54}$  y una reproducibilidad ( $R$ ) para todos los productos de  $0,7384 * X^{0,54}$ . Con la instrumentación de procesos, la reproducibilidad se convierte en un factor crítico. Si el proceso se puede supervisar de forma continua y rápida, se puede identificar la variación y gestionar la optimización. En comparación con las demás metodologías de la **Tabla 1**, la D7039 ofrece una reproducibilidad superior de 5-10 ppm, lo que es fundamental para cumplir la normativa sobre azufre ultrabajo. Como se observa en **Figura 3**, MWDXRF proporciona una mejor reproducibilidad en los niveles Tier 3 de 15 ppm de azufre en ULSD. Este valor  $R$  puede ayudar a una refinería a justificar rápidamente la rentabilidad de la instalación cuando la optimización del proceso puede lograrse con mayor rapidez.

Nótese que las declaraciones de precisión de ASTM D7039 para la técnica MWDXRF se basan en el rango del método, 3,2 a 2.822 ppm, lo que supera con creces las necesidades, cuando interesa medir el azufre en el producto acabado, como el gasóleo de carretera o la gasolina. Los resultados del estudio interlaboratorios n°761, recogidos y analizados de acuerdo con la metodología ASTM D6300 para muestras de azufre limitadas a  $\leq 25$  ppm muestran que la repetibilidad ( $r$ ) = 1,1 ppm y la reproducibilidad ( $R$ ) = 1,3 ppm.

**Figura 3: Datos de verificación cruzada ASTM Interlab para ULSD 2017**



## CONCLUSIÓN

Las características más importantes de un analizador son un rendimiento fiable, un alto grado de disponibilidad, una estabilidad superior y una reproducibilidad satisfactoria, especialmente en el rango de  $\leq 10$  ppm para el azufre. Ofrecer una precisión superior en el objetivo de control es crítico para las mediciones de azufre, incluso más valioso que el límite de detección más bajo posible. Con tecnología MWDXRF, Sindie Online ofrece la precisión, el funcionamiento sin complicaciones y la flexibilidad para satisfacer las necesidades de aplicación del panorama dinámico de la industria.



**Autor:**  
**Evan Thomas,**  
**Jefe de producto - Analizadores de procesos**

### REFERENCIAS:

- [https://ec.europa.eu/energy/topics/renewable-energy/biofuels/overview\\_en](https://ec.europa.eu/energy/topics/renewable-energy/biofuels/overview_en)
- <https://www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=43096>

16 32.06  
**Sindie** ONLINE  
Sulfur Analyzer

Sindie® Online es un analizador de azufre de proceso de calidad industrial con capacidad de detección avanzada para controlar el contenido de azufre ultrabajo en flujos de proceso acuosos o de petróleo. Este analizador de procesos presenta la solución definitiva para refinerías y terminales de oleoductos en las que la velocidad de medición y la fiabilidad son esenciales. Basado en MWDXRF®, Sindie Online utiliza la tecnología ASTM D7039 y ofrece análisis continuos en tiempo real de azufre total desde 0,5 ppmw hasta 3000 ppm.



16 32.06  
**Sindie** +Cl  
Sulfur and Chlorine Analyzer

Sindie +Cl ofrece una reproducibilidad excepcional tanto para el análisis de azufre como de cloro con sólo pulsar un botón y sin complicaciones. Las muestras se miden directamente, lo que significa que puede analizar incluso los hidrocarburos más pesados, como el petróleo crudo o los residuos de coque, sin la molestia de embarcaciones, inyectores, hornos o cambio de detectores.

Sindie +Cl funciona mediante fluorescencia de rayos X dispersiva de longitud de onda monocromática (MWDXRF®): una técnica de análisis elemental que ofrece un rendimiento de detección significativamente superior al de la tecnología XRF tradicional. Utilizando la óptica más avanzada del sector, cristales doblemente curvados, Sindie +Cl consigue una elevada relación señal/fondo y proporciona mediciones muy precisas de bajo contenido en azufre y cloro.



16 32.06  
**Sindie** 2622  
Sulfur Analyzer

Sindie 2622 cumple los métodos ASTM D2622, D7039 e ISO 20884, lo que permite una flexibilidad total en el análisis del azufre. Sin concesiones en cuanto a detección, rendimiento y fiabilidad, es la solución analítica ideal para el azufre, desde materias primas crudas y productos intermedios hasta biocombustibles con bajo contenido en azufre.

