



Università degli Studi di Cagliari

DOTTORATO DI RICERCA

SCIENZE E TECNOLOGIE CHIMICHE

Ciclo XXV

**DETERMINAZIONE DELLE PROPRIETÀ DEL PETROLIO TRAMITE
SPETTROSCOPIA ^1H -NMR E ANALISI CHEMIOMETRICA**

Settore scientifico disciplinare di afferenza

CHIM/02 - Chimica-Fisica

Presentata da:	ALICE MASILI
Coordinatore Dottorato	Prof. Mariano Casu
Relatore	Dott.ssa Paola Scano

Esame finale anno accademico 2011 – 2012



ABSTRACT

Currently, the refiners have to cope with an increasing demand of high quality distillates of tighter specifications, while facing the need to process increasingly heavier and poorer quality crudes. Furthermore, the recent trends to process heavy and lower cost crudes spurred the interest on residue upgrading, normally referred to as bottom of the barrel processing, as a means to fully exploit the crudes' heavy fractions. To reach these goals, refiners are looking at optimizing production and improving selection of crudes and crude mixtures to be processed which can only be achieved through a detailed knowledge of the composition and quality of feed and finished products.

Generally, to know the yield and the quality of the crude oils, it is necessary to perform an atmospheric distillation and to characterize their fractions at laboratory level (crude assay). In order to characterize the crude residue, a vacuum distillation is needed and the physical-chemical properties of the resulting fractions must be measured. The time required for these characterization measurements is between 2 and 3 weeks, the amount of sample needed is large, up to 10 Kg, and the overall routine is generally expensive in terms of instruments, man-hours and consumables. Furthermore, crudes quality is not constant and tends to fluctuate over time and with field. To ensure technically, economically, and environmentally proper refining operations there is a substantial need for fast analytical methods for characterization of crude oils and their residua.

During this PhD research, as a fast and viable alternative, ^1H NMR spectroscopy, combined with chemometrics, has been used. To exploit the full information content of the NMR data acquired on complex systems, as crude oils, chemometric regression techniques as partial least squares (PLS) have been developed. The proton NMR spectra of neat crude samples have been recorded using a 300-MHz laboratory spectrometer. PLS regression models for prediction were built

using analytical data obtained at the SARTEC laboratory. The attention was focused on the study of the most common crude assay properties such as API gravity, TBP distillation yields, K_{UOP} factor, pour point, total acidity number and sulfur, carbon, hydrogen and nitrogen content. Successively, it was proved that also other important physical-chemical parameters can be predicted using the NMR. Among these asphaltenes, carbon residue, metal content, and especially the breakdown of aromatic classes content which, despite their impact on process, have been overlooked in previous researches.

In addition, this thesis, demonstrates the possibility to predict most of the properties of atmospheric and vacuum distillation residua directly from the ^1H NMR spectra of crudes. The speed of this method and most of all the possibility to avoid the distillation of the sample prior to analysis, opens to the opportunity to use real time property data of residua to evaluate process strategies and to assess the impact on downstream processes. Chemometric modelling was carried out for the most important property of residua, i.e. yields, density, viscosity, sulfur content, asphaltenes, carbon residue, nitrogen, hydrogen and carbon content.



PREMESSA

Questo dottorato di ricerca è stato finanziato dalla Saras Ricerche e Tecnologie (SARTEC SpA). La SARTEC è una società per azioni, con sede operativa in Sardegna, interamente controllata dalla Saras SpA.

La Saras è un operatore leader nel settore della raffinazione in Europa e possiede in Sardegna, vicino alla sede dell'Università di Cagliari, una delle più importanti raffinerie del mediterraneo.

Mission della SARTEC è, tra gli altri, l'ottimizzazione dei processi produttivi e di automazione industriale, indirizzati a supportare l'innovazione e lo sviluppo industriale sostenibile.



RINGRAZIAMENTI

Vorrei ringraziare il Prof. Adolfo Lai, per avermi dato l'opportunità di svolgere questo dottorato e fare un'esperienza altamente formativa in una azienda di ricerca scientifica come la SARTEC.

Ringrazio la Prof.ssa Paola Scano che mi ha aiutato fin dal principio nello studio dell'analisi multivariata, mi ha trasmesso il suo entusiasmo e ha creduto in me e nel mio lavoro, infondendomi fiducia e voglia di fare sempre del mio meglio. La ringrazio inoltre per la grande pazienza e disponibilità, e per il supporto morale.

Quindi vorrei ringraziare la SARTEC SpA che, oltre ad aver finanziato il dottorato di ricerca, ha consentito il totale sviluppo di questo lavoro presso i suoi laboratori, mettendo a disposizione strumentazioni e reagenti.

Un particolare ringraziamento va alla Dott.ssa Sonia Puligheddu che mi ha insegnato i principi base della spettroscopia NMR e mi ha permesso di vedere da vicino i diversi aspetti della ricerca coinvolgendomi in prima persona nella messa a punto di alcune tecniche di analisi. In particolare ringrazio anche il Dott. Lorenzo Sassu che mi ha trasmesso le sue conoscenze sull'analisi statistica. La sua perspicacia e passione unita all'esperienza della Dott.ssa Puligheddu, sono state fondamentali per il raggiungimento degli obiettivi. Mi hanno inoltre sopportata con pazienza e supportata con entusiasmo. La nostra cooperazione ha permesso di ottenere risultati eccezionali tanto da poter essere oggetto di brevetto, con grande soddisfazione di tutto il gruppo di lavoro.

Ringrazio inoltre le persone che lavorano nei laboratori SARTEC, che mi hanno aiutato a eseguire le misure analitiche dei campioni di grezzo.

Ancora ringrazio Emanuela Muru per il supporto morale e per l'assistenza nella realizzazione della foto dei campioni di grezzo.

Infine voglio ringraziare la mia famiglia per essermi stata vicina nei momenti di difficili e Mauro per aver avuto molta pazienza e avermi sopportato.



INDICE

Abstract II
Premessa V
Ringraziamenti	...VII
Introduzione 1
CAPITOLO 1 Il petrolio, le sue frazioni e i metodi di analisi di processo 5
1.1 Petrolio 6
1.1.1 Composizione 8
1.2 Distillazione 13
1.3 Frazioni del petrolio 16
1.4 Crude Assay 18
1.4.1 Distillazione TBP 22
1.4.2 Proprietà chimico-fisiche 24
1.5 Metodi di analisi di processo 27
CAPITOLO 2 Principi base della spettroscopia NMR e della chemiometria 31
2.1 Spettroscopia di risonanza magnetica nucleare 32
2.1.1 Fenomeno della magnetizzazione 32
2.1.2 Omogeneità e lock 37
2.1.3 Processing 38
2.2 Binning 41

2.3 Chemiometria 43
2.3.1 Analisi delle componenti principali 46
2.3.1.1 Misura del grado di separazione tra cluster 52
2.3.2 Regressione dei minimi quadrati parziali 54
2.3.2.1 Misura dell'errore 58
CAPITOLO 3 Messa a punto del metodo di analisi chemiometrica basata su dati NMR 61
3.1 Campioni di grezzo 62
3.2 Messa a punto del metodo analitico 63
3.2.1 Parametri di acquisizione degli spettri ^1H NMR 63
3.2.2 Campionamento e stabilità del grezzo 67
3.2.3 Interazione solvente-soluto 68
3.2.4 Ripetibilità dell'acquisizione dei dati spettrali 72
3.2.5 Fattori NMR che influenzano l'analisi chemiometrica 75
3.2.5.1 Correzione della fase e della line di base 75
3.2.5.2 Chemical shift 79
3.2.5.3 Allargamento dei segnali 82
3.2.6 Pretrattamento dei dati spettrali 85
3.3 PCA dei grezzi 89
CAPITOLO 4 Predizione delle proprietà dei grezzi tramite analisi ^1H NMR e chemiometria 97
4.1 Introduzione 98

4.2 Modelli di predizione delle proprietà chimico-fisiche dei grezzi dagli spettri ^1H NMR	.. 100
4.2.1 Densità e grado API	.. 103
4.2.2 Indice di paraffinicità K_{UOP}	.. 106
4.2.3 Pour Point	.. 109
4.2.4 TAN	.. 111
4.2.5 Zolfo	.. 113
4.2.6 Acqua	.. 115
4.2.7 Asfalteni	.. 118
4.2.8 MCRT	.. 120
4.2.9 Metalli	.. 122
4.2.10 Analisi elementare CHN	.. 125
4.2.11 Rese di distillazione	.. 127
4.2.12 Classi aromatiche	.. 133
4.3 Considerazioni generali	.. 137
CAPITOLO 5 Applicazione dei modelli di predizione a miscele di grezzi	
5.1 Introduzione	.. 152
5.1.1 Miscele di test	.. 153
5.2 Monitoraggio delle rese di distillazione	.. 156
5.3 Crude blending	.. 157
5.4 Crude switching	.. 159

CAPITOLO 6 Predizione delle proprietà dei residui tramite analisi ^1H NMR dei grezzi e chemiometria	.. 163
6.1 Introduzione	.. 164
6.2 Modelli di predizione delle proprietà chimico-fisiche dei residui dagli spettri ^1H NMR dei grezzi	.. 164
6.2.1 Resa AR e Resa VR	.. 168
6.2.2 Densità AR e Densità VR	.. 170
6.2.3 Zolfo AR e Zolfo VR	.. 172
6.2.4 TAN AR	.. 174
6.2.5 Asfalteni AR e Asfalteni VR	.. 176
6.2.6 MCRT AR e MCRT VR	.. 178
6.2.7 Viscosità AR e Viscosità VR	.. 180
6.2.8 Analisi elementare CHN AR	.. 183
6.2.9 Considerazioni generali	.. 185
6.3 Potenziamento dei modelli di predizione delle proprietà dei residui	.. 187
CONCLUSIONI	.. 193
PUBBLICAZIONI	.. 195
BIBLIOGRAFIA	.. 197



INTRODUZIONE

Il petrolio è una miscela di molecole, prevalentemente idrocarburiche, che varia nell'aspetto, nella composizione, nelle proprietà chimico-fisiche. È trasformato nelle raffinerie in una serie di prodotti con caratteristiche mirate a soddisfare la domanda di mercato di carburanti, combustibili e di cariche per la petrolchimica. Il processo di raffinazione è tra i più complessi nell'industria, in quanto include molti trattamenti chimici e fisici differenti, la maggior parte dei quali interconnessi, che dipendono dalla tipologia del grezzo. L'efficacia dei controlli in uno di questi processi si ripercuote sull'intera catena produttiva, con un notevole impatto economico. Per affrontare queste problematiche, rimanere concorrenziali sul mercato e rispondere alla crescente domanda di distillati di alta qualità ma dalle specifiche stringenti, le raffinerie hanno investito in nuove tecnologie, che ne aumentino l'efficienza anche spostando la loro attenzione alle frazioni più pesanti, prima considerate prodotti di scarto. Le nuove tecnologie devono, inoltre, prestare particolare attenzione all'impatto ambientale.

Conoscere dettagliatamente le caratteristiche e la qualità del petrolio e delle sue frazioni è di fondamentale importanza per una programmazione sempre più efficiente dei processi di lavorazione. Generalmente, la caratterizzazione del petrolio grezzo o *crude assay* viene eseguita in laboratorio, e richiede tempo, denaro e uso di solventi tossici/inquinanti. Questa prevede analisi chimico-fisiche del grezzo, una distillazione atmosferica, per ottenere le diverse frazioni, una distillazione sotto vuoto e la determinazione delle proprietà chimico-fisiche di tutti i tagli ottenuti. Il tempo impiegato per eseguire un *crude assay* (2-3 settimane) determina un ritardo nell'ottimizzazione dei parametri di processo, con conseguente perdita di profitto. Per ovviare a questi inconvenienti, alcune raffinerie di ultima generazione, in sostituzione alle tediose e costose analisi eseguite per il *crude assay*, stanno sperimentando la possibilità di utilizzare nuove metodiche di indagine in grado di

fornire i parametri chimico-fisici utili attraverso misure indirette. In genere, queste metodiche si basano sull'elaborazione matematica dell'informazione contenuta nei dati spettroscopici, per esempio spettri ^1H NMR, FT-IR ecc. dei grezzi e delle loro frazioni.

L'obiettivo di questa tesi è quello di sviluppare una metodologia, alternativa ai metodi di analisi tradizionali, in grado di predire in maniera rapida ed affidabile le proprietà chimiche e fisiche dei grezzi in entrata e dei prodotti pesanti derivanti dal processo di distillazione atmosferica e sottovuoto, in prospettiva della realizzazione di un sistema di controllo da applicare all'analisi dei grezzi nel processo di raffinazione. Per poter raggiungere questo obiettivo sono stati sviluppati modelli chemiometrici in grado di predire in maniera accurata le caratteristiche chimico-fisiche del grezzo e delle sue frazioni pesanti, partendo dai dati spettrali ^1H NMR. Sono stati studiati 92 campioni di grezzo, che, riflettendo le caratteristiche di complessità della raffineria di riferimento di questo lavoro di ricerca, presentavano ampi range di valori dei parametri chimico-fisici.

La tesi è suddivisa in sei capitoli.

Nel capitolo 1 sono descritte le caratteristiche del petrolio con particolare riferimento alla composizione molecolare e alle relative proprietà chimico-fisiche. È descritto il processo di distillazione industriale da cui si ottengono i tagli alle diverse temperature di ebollizione. Vi è inoltre una parte dedicata alle analisi che vengono effettuate di routine su un grezzo e sulle sue frazioni, a livello di laboratorio. Queste analisi sono importanti in quanto permettono di definire le caratteristiche chimico-fisiche, la qualità del grezzo e stabilire le modalità di lavorazione più appropriate in modo da ottenere rese maggiori. Infine l'ultimo paragrafo è dedicato ai metodi di analisi alternativi ai metodi standard, che, combinando spettroscopia e chemiometria, consentono di caratterizzare un grezzo in tempi più brevi.

Nel capitolo 2 sono riportati i principi base della spettroscopia NMR e delle metodologie di indagine chemiometrica. Nella parte dedicata alla chemiometria, una tecnica matematica e statistica di elaborazione dei dati, sono descritti l'analisi delle componenti principali (PCA) e il metodo di regressione dei minimi quadrati parziali (PLS).

Nel capitolo 3 sono descritte le fasi utilizzate per la messa a punto del metodo analitico, dal campionamento e dalla preparazione del campione per l'analisi NMR, alle modalità di acquisizione degli spettri, al tipo di pretrattamento da applicare alla matrice dei dati spettrali ^1H NMR. Inoltre sono stati studiati i parametri NMR che influenzano l'analisi chemiometrica. Questa fase è stata fondamentale per poter sviluppare adeguati modelli di predizione delle proprietà chimico-fisiche dei grezzi.

Nel capitolo 4 sono riportate le procedure adottate per lo sviluppo di modelli chemiometrici di predizione delle proprietà chimico-fisiche dei grezzi partendo dagli spettri ^1H NMR e i limiti di affidabilità con cui possono essere predette le proprietà selezionate con il set di dati a disposizione.

Nel capitolo 5 sono riportati i risultati ottenuti applicando i modelli di predizione a miscele di grezzi formulate in laboratorio, per simulare le problematiche di processo industriale.

Il capitolo 6 è dedicato allo sviluppo di modelli chemiometrici di predizione delle proprietà chimico fisiche delle frazioni pesanti dei grezzi, nello specifico delle proprietà dei residui atmosferici (AR) e vacuum (VR). La metodica sviluppata, poiché si basa sullo studio degli spettri dei grezzi, si propone come valida alternativa ai metodi di analisi tradizionali, per i quali è necessario effettuare le distillazioni atmosferica e sottovuoto.

Oltre alle metodiche sviluppate durante questo lavoro di dottorato, è stata sviluppata una metodologia innovativa per il potenziamento delle prestazioni dei modelli di predizione delle proprietà dei residui che sarà oggetto di domanda di brevetto, e pertanto è stata omessa dalla tesi.



CAPITOLO 1

Il petrolio, le sue frazioni e i metodi di analisi di processo

1.1.Petrolio

Il petrolio è attualmente la più importante fonte di energia del pianeta. Interi sistemi produttivi (industria chimica, sistema dei trasporti, ecc.) dipendono dal petrolio. Le dinamiche del prezzo del petrolio determinano le economie di molti stati, le relazioni politiche internazionali ed interne ai singoli paesi. Inoltre, il valore di altre fonti di energia è direttamente correlato al prezzo del petrolio.

Il petrolio si estrae dagli strati superiori della crosta terrestre ove si trova intrappolato nei sedimenti di rocce porose. Le riserve mondiali di petrolio, come si può osservare dalla mappa riportata in figura 1.1, sono concentrate in una area circoscritta del pianeta: i 2/3 delle riserve si trovano nell'area dei paesi del Golfo Persico (1).

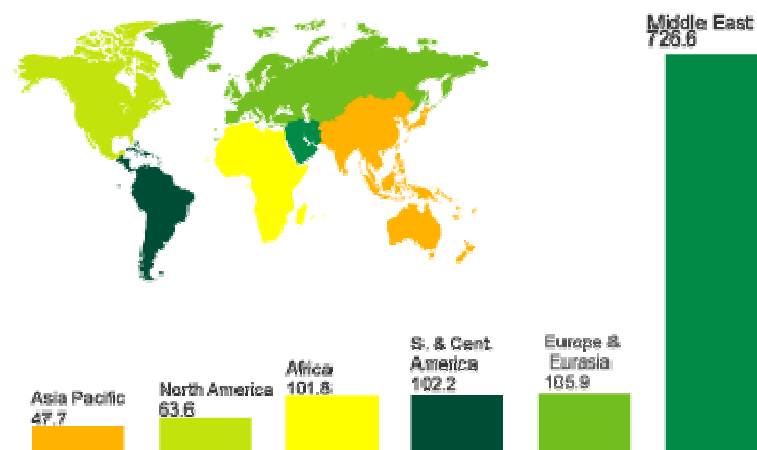


Figura 1.1 Mappa mondiale delle riserve petrolifere, espresse in miliardi di barili (1).

Appena estratto, il petrolio viene convogliato verso serbatoi temporanei di accumulo o immesso direttamente negli oleodotti, per essere poi trasformato negli impianti industriali di raffinazione.

Secondo una recente ricerca riguardante l'analisi dettagliata dei principali giacimenti petroliferi, contrariamente alle previsioni secondo cui la produzione mondiale di petrolio ha già raggiunto il suo picco massimo, essa sarebbe invece destinata a crescere entro il 2020 con un aumento di circa il 20% (2). Esperti autorevoli, tra cui *David Straham*, alcuni esperti di *Automatic Earth*, *Antonio Turiel* e,

1.

ultimo in ordine di tempo, *Sadad al-Husseini*, ex vicepresidente della *Saudi Aramco*, smentiscono questa tesi (3). È comunque indubbia la presenza di “risorse non convenzionali” non ancora esplorate e/o sfruttate, tra cui lo *shale oil*, un grezzo ottenuto da olio di scisti bituminosi mediante riscaldamento e distillazione, il *tight oil*, un idrocarburo presente in grandi profondità allo stato liquido e “intrappolato” in rocce impermeabili che ne impediscono la fuoriuscita con una normale estrazione, l'*heavy oil*, un petrolio grezzo ultrapesante, e infine il *pre-salt oil*, un grezzo derivante da formazioni pre-saline, ricavato da giacimenti tra i 5 e i 7 km sotto il livello del mare, che si trovano al di sotto di uno strato irregolare di sale (2).

Fonti storiche descrivono l'uso del petrolio per bitumare le strade in Mesopotamia nel 3000 a.c. ma il suo utilizzo ha cominciato a crescere molto rapidamente solo nei primi anni del Novecento, quando venne usato come fonte energetica diretta, in sostituzione del carbone. Oggigiorno sono soprattutto i suoi derivati ad essere utilizzati in diversi settori. Gran parte della domanda dei derivati petroliferi è assorbita dagli utilizzi tradizionali – autotrazione, riscaldamento e produzione energetica – tramite la produzione di benzina, gasolio, gpl e olio combustibile, come riportato in figura 1.2, ove il suo consumo è espresso in barili al giorno (b/g) (4).

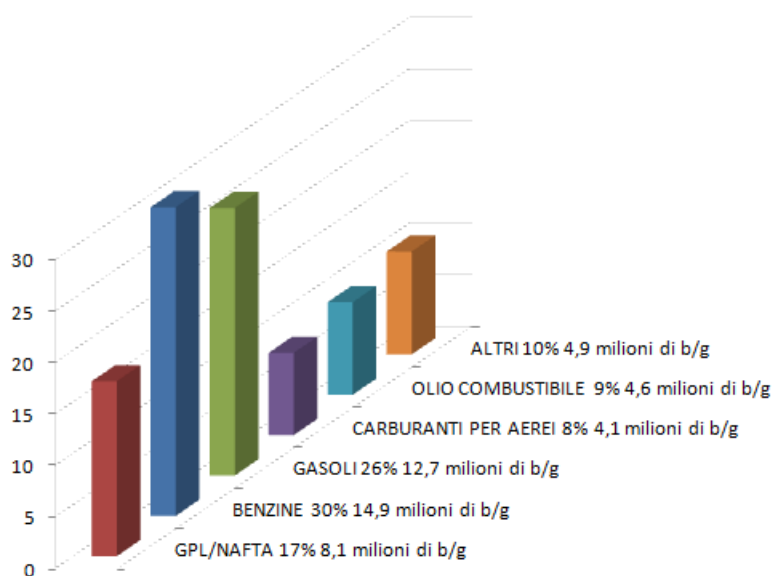


Figura 1.2 Diagramma dei principali usi dei prodotti del petrolio.

Ma dal petrolio non si ricavano solo combustibili. Le molecole che compongono il petrolio sono, infatti, una sorgente di composti base dell'industria chimica per la produzione di materie plastiche. Gli idrocarburi più utilizzati sono etilene, propilene, butadiene e benzene, che trattati con particolari tecniche di polimerizzazione o combinati con altri elementi (es. acqua) consentono di ottenere una gran varietà di prodotti di uso quotidiano (cosmetici, fibre tessili, imballaggi, prodotti farmaceutici, fertilizzanti, ecc).

1.1.1. Composizione

Il petrolio grezzo è una miscela naturale, densa e infiammabile, di colore bruno scuro, costituita principalmente da idrocarburi accumulatisi nel tempo all'interno di giacimenti sotterranei. Generalmente, si presenta allo stato liquido, ad eccezione di alcuni grezzi che contengono catene idrocarburiche ad alto peso molecolare in quantità tali da renderli solidi a temperatura ambiente (5). Secondo la teoria biogenica (Lomonosov, XVIII secolo) il petrolio deriva dalla disgregazione di materiale organico, sepolto in profondità, anche ad opera di batteri anaerobi.

La composizione dettagliata del petrolio grezzo è in buona parte congetturale. La difficoltà che si incontra nel formularne una identificazione completa è dovuta all'elevato numero di componenti. Per un idrocarburo avente una data formula molecolare C_xH_y , il numero di isomeri possibili aumenta in maniera marcata al crescere delle dimensioni della molecola. Se, da un lato, non tutti i possibili isomeri sono di fatto presenti nei grezzi reali, dall'altro la presenza di altre classi di idrocarburi e di composti non idrocarburici complica ulteriormente la sua determinazione. Nonostante la composizione e, di conseguenza, le proprietà del petrolio varino da un giacimento ad un altro, la composizione elementare varia entro intervalli abbastanza ridotti, come riportato in Tabella 1.1 (6) (7).

Tabella 1.1 Intervalli di composizione elementare del petrolio grezzo espressa in % peso (7).

Carbonio	Idrogeno	Zolfo	Ossigeno	Azoto	Metalli
83-87 %	10.0-14.0 %	0.05-6.00 %	0.05-1.5 %	0.1-2.0 %	0.0001-0.02 %

Anche l'intervallo di variabilità del rapporto C/H è piuttosto ristretto, infatti il gruppo $-\text{CH}_2-$ è l'unità principale che forma la maggior parte delle molecole organiche presenti.(6)

Le classi idrocarburiche che compongono un generico petrolio grezzo sono principalmente gli alcani (che nell'industria petrolifera vengono chiamati paraffine), i ciclo alcani (detti nafteni) e i composti aromatici. Gli idrocarburi insaturi, come alcheni (olefine) e alchini sono talmente scarsi da potersi considerare trascurabili. Anche la presenza di dieni ($\text{R}=\text{CH}-\text{CH}=\text{R}'-$) è altamente improbabile.

Le **paraffine** sono idrocarburi saturi contenenti catene lineari (normalparaffine o n-paraffine) e ramificate (isoparaffine) di atomi di carbonio, e privi di strutture ad anello. Le paraffine normali e iso contenenti n atomi di carbonio hanno la stessa formula molecolare $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$.

I **nafteni** sono idrocarburi saturi contenenti uno o più anelli con 5 o 6 atomi di carbonio, ciascuno dei quali può avere una o più catene laterali paraffiniche. I nafteni sono presenti in tutte le frazioni contenenti molecole con più di cinque atomi di carbonio.

Gli **aromatici** sono composti che contengono almeno un anello benzenico. Molti idrocarburi aromatici presenti nel petrolio sono formati da anelli aromatici e naftenici e possiedono catene laterali paraffiniche lineari e/o ramificate.

In Figura 1.3 sono raffigurate le principali classi di composti idrocarburici presenti nel petrolio (5).

CAPITOLO 1

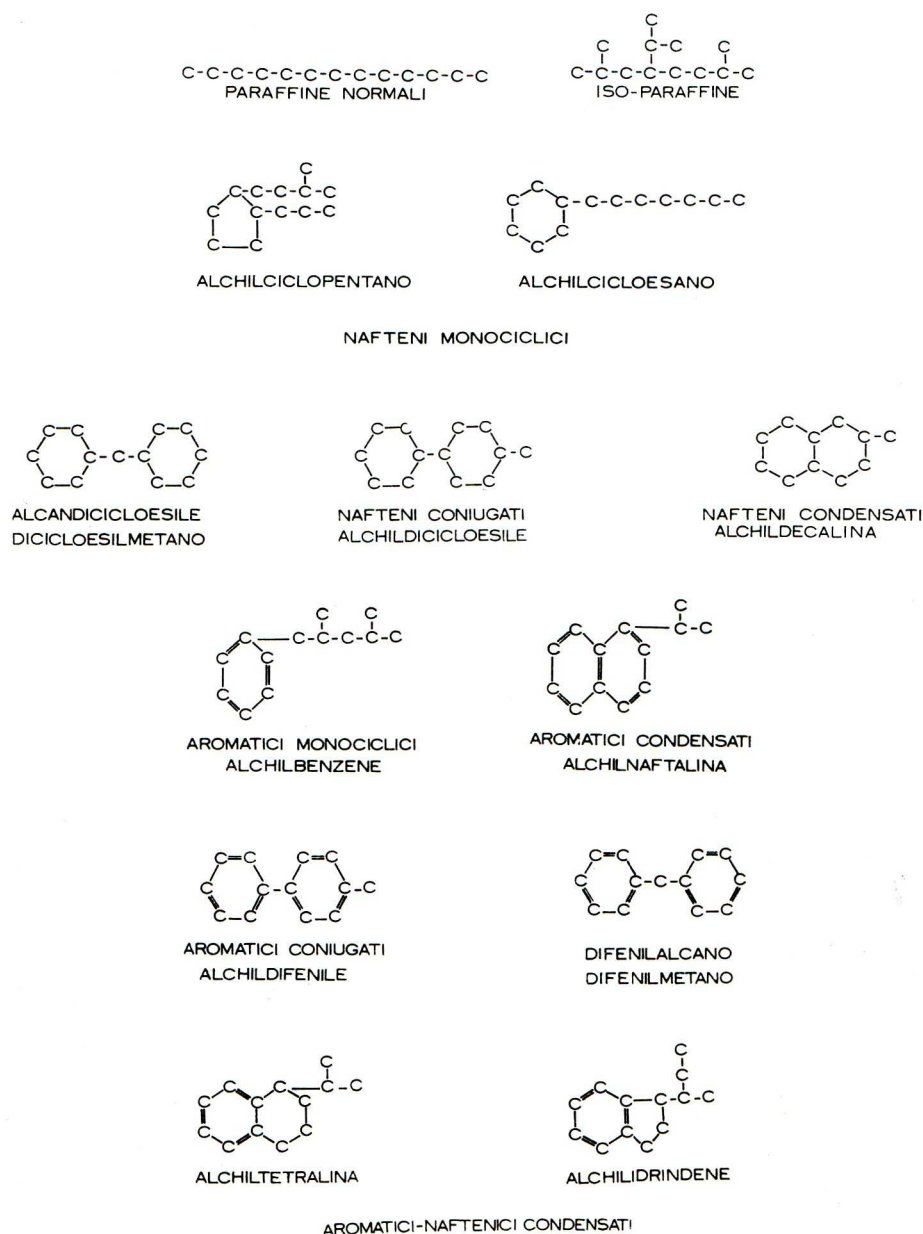


Figura 1.3 Principali classi di idrocarburi presenti petrolio grezzo (5).

Oltre agli idrocarburi costituiti solo da carbonio e idrogeno, nei grezzi sono sempre presenti composti costituiti da eteroatomi quali zolfo, azoto e ossigeno, e composti metallo-organici contenenti ferro, vanadio, nichel, sodio, arsenico, ecc.. Lo zolfo può essere presente sia sotto forma di idrogeno solforato (H₂S), sia di composti organici, lineari e ciclici. Tra i più comuni vi sono i tioli, i solfati, i solfati ciclici, i disolfuri, il benzotiofene, il dibenzotiofene e il naftobenzotiofene. (Figura1.4)

(8) (9).

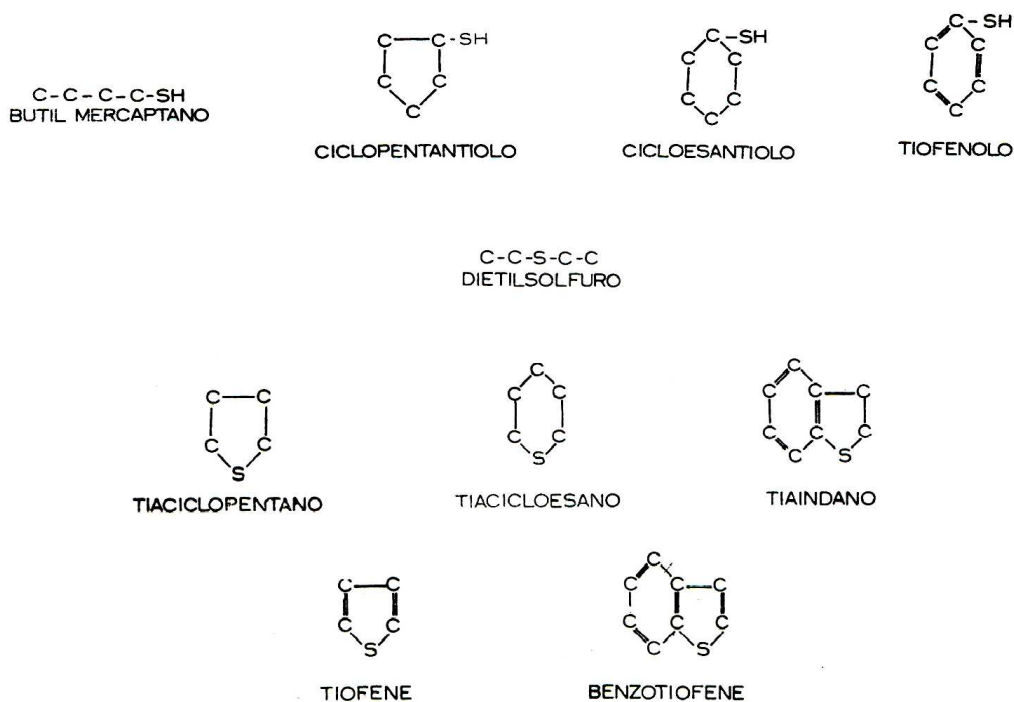


Figura 1.4 Esempi dei comuni composti solforati del petrolio (9).

I composti dell'azoto, sono generalmente costituiti da catene alchiliche e sistemi ciclici. I principali sono il pirrolo, l'indolo, il carbazolo, la piridina, la chinolina e l'indolina (8). (Figura 1.5)

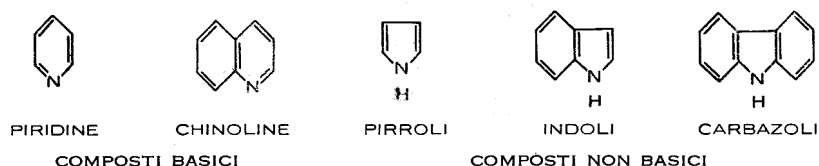


Figura 1.5 Esempi dei comuni composti azotati del petrolio (9).

I composti contenenti ossigeno sono tipicamente alcoli, fenoli, eteri, acidi carbossilici, esteri, chetoni e furani. Tali composti, così come accade anche per i composti solforati ed azotati, aumentano in quantità ed in complessità all'aumentare del peso molecolare medio.

Tra le specie non idrocarburiche presenti nei petroli vi sono anche numerosi metalli, sia combinati in composti organici, che come sali disciolti nelle tracce di acqua. Gli eterocomposti, così come i metalli, si trovano generalmente soltanto nella

porzione non volatile del greggio (6). La concentrazione degli eterocomposti è di solito piuttosto piccola, benché essa tenda ad aumentare con l'incremento del punto di ebollizione (Figura 1.1). La loro presenza influenza principalmente la lavorabilità del petrolio e la qualità dei prodotti da esso ottenibili (7) (9).

Nel petrolio spesso si rileva la presenza di acqua, che può derivare sia dal giacimento che dall'acqua di lavaggio residua rimasta nelle cisterne delle navi utilizzate per trasportarlo (7).

Le proporzioni dei componenti molecolari possono variare in un ampio intervallo, a seconda del giacimento di estrazione, a cui corrispondono petroli con caratteristiche molto diverse. Normalmente, per un dato grezzo, la percentuale degli idrocarburi paraffinici aumenta con l'aumentare del peso molecolare e diminuisce con l'aumentare del punto di ebollizione, come mostrato in figura 1.6 (7).

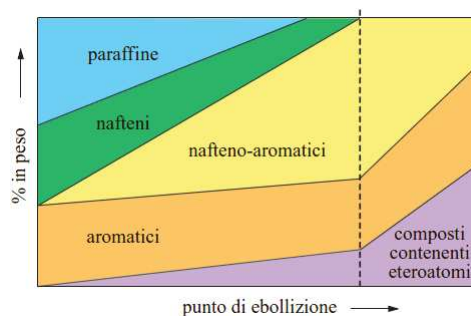


Figura 1.6: Distribuzione dei vari tipi di composti presenti nel petrolio (7).

1.2. Distillazione

Il complesso delle lavorazioni eseguite sul petrolio grezzo per ottenere la gamma di prodotti desiderati viene definito, genericamente, **raffinazione**.

La distillazione atmosferica rappresenta la prima fase del processo di raffinazione. Il suo scopo è quello di separare i diversi prodotti, in base alle richieste di mercato di carburanti (benzina, cherosene, gasolio diesel), combustibili (GPL, cherosene, gasolio da riscaldamento e olio combustibile) e cariche per la petrolchimica. In figura 1.7 si riporta lo schema di una generica colonna di distillazione atmosferica.

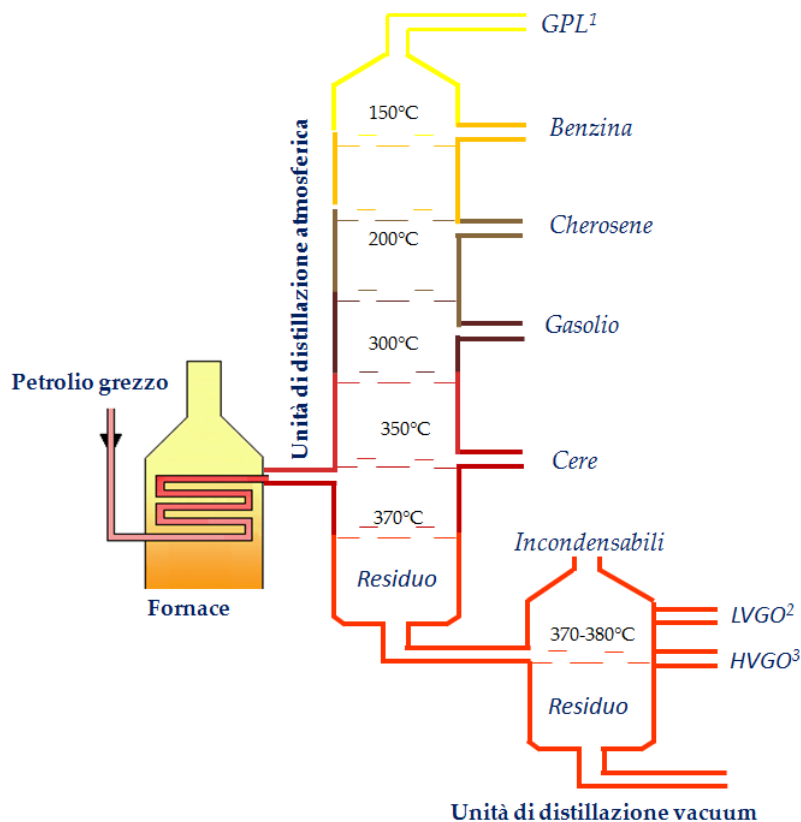


Figura 1.7 Schema impianto processo di distillazione atmosferica e vacuum.

(GPL^1 = gas di petrolio liquefatto, $LVGO^2$ = gasolio leggero da vuoto, $HVGO^3$ = gasolio pesante da vuoto.)

Il petrolio grezzo, dal quale è stato precedentemente rimosso la maggior parte di acqua, sali, solidi in sospensione ed gas disciolti, tramite le operazioni di

decantazione, desalificazione e stabilizzazione, viene riscaldato in una fornace ad alta temperatura per essere parzialmente vaporizzato e immesso nella Unità di distillazione (*Crude Distillation Unit* CDU).

La distillazione ha luogo in una torre di frazionamento composta da una colonna contenente un determinato numero di piatti, posti a diverse altezze in base a distinti punti di ebollizione, da cui fuoriescono i tagli petroliferi. Sui piatti in cima alla colonna si depositano gli idrocarburi più leggeri (gas), sui piatti inferiori gli idrocarburi più pesanti. Sul fondo si raccolgono i residui della distillazione. Ogni piatto ha dei fori che consentono il passaggio delle frazioni da un piatto all'altro. Tramite la distillazione atmosferica si estraggono dal grezzo i principali "tagli" (o frazioni) gassosi, liquidi o semisolidi sfruttando il diverso intervallo delle temperature di distillazione. I prodotti di distillazione sono anch'essi miscele complesse e le loro rese variano in modo marcato a seconda dell'origine della materia prima. Essi possono essere utilizzati tal quali oppure, nella maggior parte dei casi, vengono sottoposti a successive lavorazioni in raffineria (isomerizzazione, reforming catalitico, desolforazione, distillazione sotto vuoto, ecc.) per poter essere utilizzati come prodotti finiti. In tabella 1.2 sono riportati i principali prodotti petroliferi, in funzione degli intervalli di ebollizione, peso molecolare e numero di atomi di carbonio per molecola (10).

Tabella 1.2 Principali prodotti di raffineria (10).

Prodotto	Intervallo di ebollizione (°C)	Peso molecolare medio	Atomi di carbonio per molecola
GPL	-42-0	44-58	3-4
Benzina	0-200	100-110	4-11
Cherosene, jet fuel	190-270	160-190	10-15
Diesel	270-340	245	15-20
Gasolio atmosferico	340-425	320	20-25
Residuo atmosferico	≥425		≥25
Gasolio da vuoto	425-540	430	25-50
Residuo da vuoto	≥540	≥800	≥50
Coke di petrolio	≥1.100	≥2.500	≥200

1.

Il petrolio inizia a vaporizzare ad una temperatura leggermente inferiore ai 100°C: dalla testa colonna fuoriesce la parte idrocarburica a più basso peso molecolare, che viene recuperato come gas di petrolio liquefatto o GPL. La benzina ha un punto di ebollizione finale intorno a 200°C, mentre il gasolio, ha un intervallo di ebollizione intorno a 350° C. Tra questi estremi si colloca il cherosene con un punto di ebollizione compreso fra 175 e 275 °C.

Oltre ai diversi carburanti, la distillazione atmosferica permette di recuperare l'olio residuo, non distillabile, che rimane nel fondo della colonna. Questo residuo prende il nome di **residuo atmosferico**, e andrà a costituire la carica dell'impianto di distillazione sotto vuoto. L'unità di distillazione sotto vuoto (vacuum), condotta a pressione ridotta, ha come scopo quello di recuperare dal residuo della distillazione atmosferica ulteriori quantità di distillati, chiamati gasoli da vuoto. Oltre ai gasoli da vuoto, si ottengono anche altri prodotti quali: i gas incondensabili, che escono dalla testa della colonna, una frazione paraffinica (denominata *slop wax*), e il residuo da vuoto o **residuo vacuum**, che esce dal fondo della colonna sotto vuoto. I gas incondensabili sono costituiti da gas di cracking formatosi nel forno. (il cracking è un fenomeno che determina la rottura delle catene per formare catene più corte). Il residuo della distillazione sotto vuoto può essere inviato a successivi impianti di conversione oppure può essere utilizzato come componente dell'olio combustibile o ancora nella produzione di lubrificanti e bitumi.

In generale, le unità di distillazione di un impianto di raffinazione sono molto grandi e possono distillare più di 250.000 barili di grezzo al giorno (circa 12,5 milioni di tonnellate/anno (10).

1.3. Le frazioni del petrolio

Tipici tagli di una colonna di frazionamento atmosferico si possono suddividere in prodotto di testa (1), prima, seconda e terza frazione laterale (2), e residuo atmosferico (3).

1. Il prodotto di testa, sotto forma di vapori, è una miscela contenente la parte idrocarburica più leggera. Questa fase idrocarburica viene condensata e in parte utilizzata come riflusso freddo, mentre la parte rimanente viene inviata in carico alle colonne di stabilizzazione e *splitter* per il frazionamento in gas combustibile, GPL, naphtha leggera e pesante. Il **GPL** trova utilizzo in svariati ambiti, tra cui quello domestico, per cucina e riscaldamento, in sostituzione delle benzine, per alimentare motori di auto del tipo *dual-fuel*, industriale e agricolo, dove viene utilizzato principalmente per l'essiccazione delle coltivazioni e il riscaldamento delle serre e degli allevamenti. In ambito industriale trova largo impiego nel settore della climatizzazione, del condizionamento e nella produzione di energia. La **naphtha** è utilizzata come carica principalmente per la produzione di benzine ad alto numero di ottano, ma anche nell'industria mineraria come diluente, in quella petrolchimica per la produzione di olefine e nell'industria chimica per la produzione di solventi (10).

2. La prima frazione laterale è costituita da naphtha pesante o cherosene; la seconda da gasolio leggero, la terza da gasolio pesante. Questi tagli laterali, vengono invece inviati ad alimentare ognuno una colonna in cui vengono rimosse le tracce dei componenti più leggeri (10). Il **cherosene** richiede un trattamento particolare al fine di ridurre il contenuto di zolfo e la corrosività. Il suo principale utilizzo è quello di combustibile aeronautico per i motori a propulsione, ma viene utilizzato anche per usi domestici (riscaldamento e illuminazione) (10). Le frazioni **gasolio**, richiedono la rimozione delle tracce di acqua, normalmente presenti, inviando il prodotto ad una colonna di essiccamento sottovuoto. L'utilizzo tipico del gasolio è l'alimentazione di motori a combustione interna, detti motori a ciclo Diesel, per autotrazione. È noto

anche l'impiego per combustione stazionaria, ovvero per alimentare caldaie per riscaldamento o generatori di vapore (10).

3. Il **residuo atmosferico**, infine, rappresenta la parte non distillabile del petrolio destinata a diventare la carica all'impianto di distillazione sotto vuoto. Il residuo atmosferico contiene in sé ancora altri composti che possono essere utilizzati, ma la cui temperatura di ebollizione, a pressione atmosferica, è talmente elevata da generare il così detto *cracking* termico se li si vaporizzasse a pressione atmosferica (10). Per ovviare a questo inconveniente, il residuo atmosferico viene immesso nella colonna vacuum e distillato ad una pressione notevolmente inferiore (40 mmHg circa). I prodotti della distillazione vengono di solito inviati ai trattamenti di desolforazione, in cui si inietta idrogeno che viene poi separato in forma di H₂S (acido solfidrico) e in seguito ridotto, nei classici impianti per il Processo Claus, a zolfo elementare. Dalla distillazione vacuum si ottengono quindi prodotti pesanti quali gasoli da vuoto e residuo vacuum. Il gasolio leggero da vuoto (LVGO, Light Vacuum Gas Oil) deriva dalla sezione superiore dove avviene la condensazione della parte più leggera dei vapori che salgono in colonna. Il gasolio pesante da vuoto (HVGO, *Heavy Vacuum Gas Oil*) si distilla dalla sezione intermedia, in cui si condensano i vapori più pesanti (10). Questi prodotti non possono essere subito utilizzabili commercialmente, poiché non rispettano tutte le specifiche come il numero di ottano o il contenuto di zolfo. Vengono quindi inviate agli impianti di cracking per essere convertiti in altri prodotti che il mercato richiede, quali le benzine.

I **residui atmosferici** e **vacuum** rappresentano una frazione quantitativamente importante del petrolio grezzo. Questa frazione risulta ancora più consistente nei grezzi pesanti, considerati di bassa qualità, ma meno costosi. Poiché la tecnologia ed i costi economici del processo di lavorazione del grezzo sono elevati e aumentano quanto più è bassa la qualità del petrolio grezzo, le raffinerie hanno concentrato il loro interesse al recupero e conversione di queste frazioni pesanti in altri processi.

1.4. Crude assay

Attraverso l'ottimizzazione delle condizioni di processo si può ottenere una maggiore efficienza energetica accompagnata da una riduzione dell'impatto ambientale di produzione. Per poter raggiungere il livello di efficienza desiderato è prima di tutto fondamentale conoscere le caratteristiche chimico-fisiche del grezzo.

La caratterizzazione o *crude assay* delle cariche di petrolio grezzo e delle frazioni distillate viene eseguita in laboratorio attraverso l'utilizzo di metodi standard. In Tabella 1.3 sono riportati i metodi (ASTM), *Universal Oil Products* (UOP), Italiana Petroli (IP) e SHELL, relativi alla determinazione dei parametri sia nel grezzo che nei diversi tagli.

Tabella 1.3. Analisi sul petrolio e sui tagli con rispettivi metodi standard di riferimento.

ANALISI	METODO
SUL GREZZO	
D @15 °C Kg/m ³	ASTM D1298 ASTM D4052 ASTM D5002
Sp grav 60/60	ASTM D1298
°API	ASTM D287
K _{UOP}	UOP375
Acidità mg KOH/g	ASTM D664
Pour Point	ASTM D5853
Viscosità a 100 °F	ASTM D445
Zolfo %p	ASTM D 2622
Aromatici %p	Procedura interna
Acqua %p	ASTM D4377
CHN %p	ASTM D5291
Metalli %p	Procedura interna
Asfalteni %p	ASTM D6560
MCRT %p	ASTM D4530
TAGLIO Pi-25	

1.

Resa p	ASTM D2892
D @15°C Kg/dm3	I-154
TAGLIO 25-70	
Resa %p	ASTM D2892
D @15°C Kg/dm3	I-154
Zolfo %p	ASTM D2622
TAGLIO 70-90	
Resa %p	ASTM D2892
D @15°C Kg/dm3	ASTM D5134
Zolfo %p	ASTM D2622
Paraffine %vol	ASTM D5443
Nafteni %vol	ASTM D5443
Aromatici %vol	ASTM D5443
TAGLIO 90-155	
Resa %p	ASTM D2892
D @15°C Kg/dm3	ASTM D4052
Zolfo %p	ASTM D2622
Paraffine %vol	ASTM D 5443
Nafteni %vol	ASTM D5443
Aromatici %vol	ASTM D5443
TAGLIO 155-175	
Resa p	ASTM D2892
D @15°C Kg/dm3	ASTM D4052
Zolfo %p	ASTM D2622
Paraffine %vol	ASTM D5443
Nafteni %vol	ASTM D5443
Aromatici %vol	ASTM D5443
Acidità mg KOH/g	ASTM D664
TAGLIO 165-230	
Resa %p	ASTM D86
D @15°C Kg/dm3	ASTM D4052
Zolfo %p	ASTM D2622
Acidità mg KOH/g	ASTM D664

CAPITOLO 1

TAGLIO 175-230	
Resa %p	ASTM D86
TAGLIO 230-250	
%p	ASTM D86
D @15°C Kg/dm3	ASTM D4052
Zolfo %p	ASTM D2622
Acidità mg KOH/g	ASTM D664
TAGLIO 250-350	
Resa %p	ASTM D86
D @15°C Kg/dm3	ASTM D 4052
Zolfo %p	ASTM D2622
Acidità mg KOH/g	ASTM D664
TAGLIO 350-370	
Resa %p	ASTM D86
D @15°C Kg/dm3	ASTM D4052
Zolfo %p	ASTM D2622
Acidità mg KOH/g	ASTM D664
TAGLIO 230-370	
Resa %p	ASTM D86
TAGLIO 370+	
Resa %p	ASTM D2892
D @15°C Kg/dm3	ASTM D1298 ASTM D4052
Zolfo %p	ASTM D2622
TAGLIO 370-540	
Resa %p	ASTM D1160
D @15°C Kg/dm3	ASTM D4052
Zolfo %p	ASTM D2622
TAGLIO 540+	
Resa %p	ASTM D1160
D @15°C Kg/dm3	ASTM D1298 ASTM D4052
Zolfo %p	ASTM D2622
Carbonio %p	ASTM D5291

1.

Idrogeno %p	ASTM D5291
TAGLIO 370-560	
Resa %p	ASTM D1160
D @15°C Kg/dm ³	ASTM D4052
Zolfo %p	ASTM D2622
TAGLIO 560+	
Resa %p	ASTM D1160
D @15°C Kg/dm ³	ASTM D 1298 ASTM D 4052
Zolfo %p	ASTM D2622
Carbonio %p	ASTM D5291
Idrogeno %p	ASTM D5291

I grezzi hanno caratteristiche che differiscono in modo marcato, a seconda della località in cui si trova il giacimento e della storia geologica della zona. Ad esempio, il petrolio dell'Estremo Oriente è, in genere, ceroso, di colore nero o marrone e con un basso contenuto di zolfo. Il petrolio del Medio Oriente è di solito nero, con un minor contenuto di cere (paraffine) e un maggior contenuto di zolfo. Ancora, l'Australia occidentale produce grezzi che possono connotarsi come liquidi leggeri e di colore simile alla paglia; i petroli del Mare del Nord hanno la caratteristica di essere cerosi e di colore verdastro - nero. Infine, gli Stati Uniti producono molti tipi differenti data la diversa storia geologica delle varie regioni del paese (10).

Come già anticipato, il petrolio consiste in larga misura di atomi di carbonio e di idrogeno, ma non solo. Ad esempio, lo zolfo è un costituente estremamente indesiderato in qualsiasi combustibile, così come l'azoto, l'arsenico, il vanadio e il nichel, che causano l'avvelenamento dei catalizzatori usati nei reattori a valle. I componenti che contengono ossigeno, come per esempio gli acidi naftenici, sono invece corrosivi. Analogamente, i sali come cloruro di sodio, solfati e carbonati di sodio, di calcio e di magnesio, possono corrodere o depositarsi sulle superfici delle

apparecchiature, quali ad esempio gli scambiatori di calore, causando incrostazioni (8).

Il crude assay diventa di fondamentale importanza poter conoscere le caratteristiche le grezzo, prima che questo venga lavorato, al fine di ottimizzare i processi, prevedere i rendimenti e migliorare l'efficienza di tutta la filiera.

1.4.1. Distillazione TBP

La distillazione TBP (*True Boiling Point*) è una distillazione di un dato petrolio, detta anche a frazionamento preciso, eseguita in laboratorio al fine di prevedere le caratteristiche delle varie frazioni ottenibili dalla lavorazione dello stesso grezzo in un impianto in scala industriale. I protocollo D2892 e D86 dell'ASTM si riferiscono al petrolio grezzo e descrivono dettagliatamente la procedura standard di distillazione TBP. Secondo questi metodi standard, il petrolio viene analizzato con precisione secondo i veri punti di ebollizione dei componenti, ottenendo campioni per ciascuna frazione, su cui si eseguono le misure analitiche per la determinazione delle proprietà chimico-fisiche.

Come da metodo ASTM D2892, la distillazione TBP richiede grosse quantità di campione (1-10 litri) e 5 giorni per essere eseguita, con piatti teorici (da 15 a 100) ad alti rapporti di riflusso (5:1 o maggiori) e a pressioni fra 10 e 760 mmHg (11).

Il metodo ASTM D86 descrive nello specifico la procedura per la distillazione di benzine per auto, benzine per aviazione, combustibili per turbine d'aviazione, nafta, cheroseni, gasoli, gasoli distillati e prodotti simili. La distillazione avviene a pressione atmosferica (10).

La distillazione TBP fornisce la migliore base teorica per caratterizzare un campione. Nel caso estremo di un gran numero di stadi teorici e di alto riflusso, la distillazione TBP tenderà a separare ciascun componente nel campione a seconda del suo punto di ebollizione. Ciò presuppone che la miscela del campione sia quasi ideale da un punto di vista termodinamico, come in prima approssimazione avviene

1.

per i grezzi e i prodotti distillati. Un grafico della temperatura in funzione del volume distillato mostrerebbe una serie di gradini, con un'ampiezza di ciascun gradino corrispondente al volume di un componente specifico e con un'altezza del gradino corrispondente al suo punto di ebollizione. Ma, poiché il grezzo è costituito da migliaia di componenti, con isomeri che presentano punti di ebollizione molto vicini, si avrà che la curva a gradini diventa quasi regolare e continua.

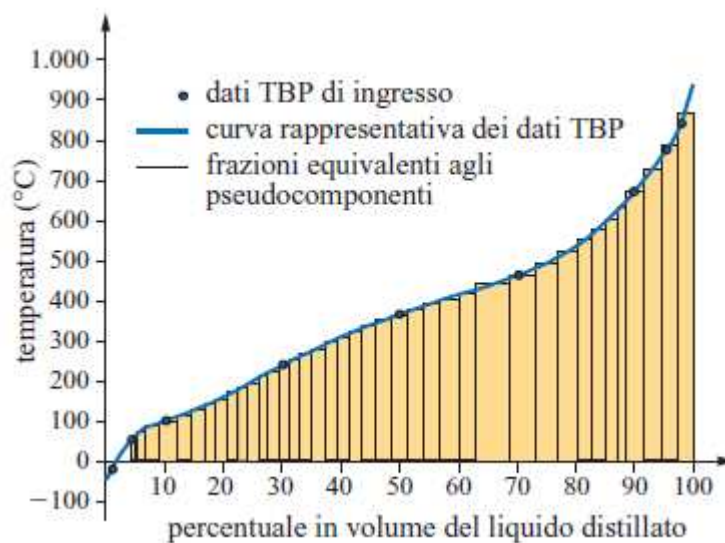


Figura 1.8 Rappresentazione delle curva TBP di un grezzo (10).

Invece le frazioni petrolifere pesanti vengono distillate in laboratorio secondo il metodo ASTM D1160 (12). Il metodo prevede la vaporizzazione parziale o completa a una temperatura massima di 750 °F (399 °C) a pressioni assolute fino a 1 mmHg e condensati come liquidi a pressione di prova. Le pressioni vanno da 1 a 760 mmHg. La temperatura è misurata con una termocoppia (13).

I risultati del test TBP e del metodo ASTM D1160 sono di notevole interesse perché permettono di caratterizzare i diversi tipi di petrolio. Questo è essenziale per poterne definire il valore di mercato e per poter prevedere quali saranno i rendimenti quando il grezzo arriva in raffineria per essere raffinato.

1.4.2. Proprietà chimico-fisiche

Una caratterizzazione del petrolio include sempre, oltre alla distillazione TBP, analisi chimiche e fisiche che contribuiscono a definire la tipologia del grezzo. Vi sono alcune proprietà chimico-fisiche, di solito considerate proprietà di controllo di raffineria (*refinery inspection properties*), che vengono determinate in laboratorio secondo metodi standard e usate per specificare la qualità dei prodotti finiti.

La qualità di un petrolio grezzo viene valutata attraverso la misura dei sue proprietà chimico-fisiche, in particolare densità e contenuto di zolfo.

La **densità**, espressa in chilogrammo per metro cubo (Kg/m^3), viene determinata secondo il metodo ASTM D1298 (14) e riferita 15°C nel vuoto (densità assoluta). Per la medesima tipologia di grezzo, un aumento di densità presuppone una percentuale di residuo maggiore dalla distillazione. A parità di densità, un grezzo paraffinico ha meno resa in distillato rispetto ad uno aromatico, quindi più residuo. Una proprietà quale la densità fornisce quindi anche un'informazione sulle classi di composti prevalenti in un determinato petrolio. La misura di densità viene eseguita anche sui tagli ottenuti dalla distillazione TBP e sui tagli pesanti. La densità può essere anche definita in gradi API, unità di misura sviluppata dall'*American Petroleum Institute* che indica il peso specifico rispetto all'acqua della miscela idrocarburica, espressa come:

$$\text{densità}_{API} = \left(\frac{141,5}{D(60^\circ F / 60^\circ F)} \right) - 131,5 \quad (1.1)$$

secondo il metodo ASTM D287 (15), dove D rappresenta la densità rispetto a quella dell'acqua, entrambe misurate a 60°F ($15,6^\circ\text{C}$). Molti petroli grezzi hanno $^\circ\text{API}$ compreso in uno spettro da 10 a 40. Più è leggero il campione, più alta sarà il valore di $^\circ\text{API}$. Si distinguono così grezzi super pesanti (*super-heavy*), pesanti (*heavy*), medi, leggeri (*light*) e super leggeri (*superlight*).

Un altro parametro che riveste un ruolo molto importante nella caratterizzazione di un greggio è il contenuto di **zolfo** (ASTM D2622) (16). Dati i problemi che può creare la sua presenza, sia impiantistici, che ambientali, lo zolfo è un elemento indesiderato. Per questo motivo, insieme alla densità, contribuisce a definire il valore di mercato del greggio. Un greggio è tipicamente definito *sweet* se ha un contenuto di zolfo inferiore al 1% in peso ed è definito *sour* nel caso contrario. I grezzi leggeri e *sweet* sono tipicamente più costosi di quelli *heavy* e *sour* poiché richiedono meno trattamenti e sono in grado di generare percentuali più elevate di prodotti di elevato valore economico quali benzina, gasolio e cherosene. Lo zolfo è un parametro importante che viene determinato anche su tutte le frazioni.

Altri parametri che forniscono informazioni rilevanti sul greggio e sui suoi tagli per l'ottimizzazione del processo sono: l'indice di paraffinicità K, la viscosità, il numero di acidità totale, il pour point, l'analisi elementare CHN, il contenuto di acqua, la determinazione della concentrazione di metalli, il residuo carbonioso, la misura delle diverse classi aromatiche, di asfalteni.

Il **fattore K**, detto anche K_{UOP} , come definito dalla *Universal Oil Production* (UOP), è un numero che si ricava dalla viscosità e indica l'origine e la natura del petrolio greggio, in termini di contenuto di paraffine, nafteni e aromatici (17). Sulla base di questo parametro si classificano i petroli:

- 1) a base paraffinica, costituiti prevalentemente da paraffine,
- 2) quelli a base naftenica, costituiti prevalentemente da nafteni,
- 3) grezzi a base paraffinico-naftenica, nei quali le percentuali dei due tipi di idrocarburi sono pressoché uguali.
- 4) I petroli a base aromatica costituiti per lo più da idrocarburi aromatici a uno o più anelli benzenici, sono i più rari e pregiati.

Il punto di scorrimento o ***pour point*** indica la temperatura più bassa alla quale il petrolio è fluido. Rappresenta quindi la temperatura più bassa a cui il greggio è utilizzabile (18).

Il **numero di acidità** o **TAN** (*Total Acidity Number*) definisce il contenuto di componenti acidi nel petrolio. Generalmente, i petroli acidi e con elevato contenuti di metalli, richiedono impianti particolarmente resistenti alla corrosione (19).

È importante conoscere il contenuto di **acqua** nel grezzo, in quanto la presenza di acqua determina fenomeni di precipitazione di sostanze solide e danni durante il processo di produzione per la presenza di sali in essa disciolti (20).

La misura degli **asfalteni** da informazioni sulle proprietà chimico-fisiche del grezzo, fondamentali per la caratterizzazione dei residui atmosferico e sottovuoto, in cui si concentra la quasi totalità di questi composti. Gli asfalteni sono una classe di composti costituiti principalmente da aromatici condensati ed etero-aromatici contenenti zolfo (21).

La determinazione del **residuo carbonioso** o **MCRT** (*Micro Carbon Residue Test*) nel petrolio grezzo è una misura molto importante in quanto permette di stimare la propensione della carica a formare coke. Le raffinerie solitamente prediligono cariche contenenti basso contenuto di residuo carbonioso in quanto la deposizione del coke influenza il trasferimento di calore durante la distillazione (22).

Un'analisi di fondamentale importanza ai fini della lavorazione dei grezzi è la determinazione del contenuto di **metalli**, in particolare il Nichel (Ni) e il Vanadio (V) che sono noti per essere avvelenatori dei catalizzatori.

La **viscosità** rappresenta la misura della resistenza del fluido allo scorrimento, e risulta essere quindi un'informazione rilevante per la scelta delle variabili operative dei processi (23).

L'analisi elementare o **CHN** consente di determinare il contenuto di carbonio, idrogeno e azoto elementare. Dal rapporto C/H è possibile stabilire la qualità di un grezzo (24).

Infine, la determinazione del contenuto delle diverse **classi aromatiche** di un dato grezzo (mono, di, tri, tetra, penta, ecc.) permette di definirne la qualità.

1.5. Metodi di analisi di processo

Oggigiorno le raffinerie sono costrette ad ottimizzare la lavorazione del petrolio grezzo e delle frazioni pesanti per far fronte alla crescente richiesta di prodotti di alta qualità, e restare concorrenziali nel mercato, sempre nel rispetto della tutela dell'ambiente. È quindi imprescindibile la conoscenza dettagliata della composizione molecolare, e quindi delle caratteristiche chimico-fisiche, dei campioni di grezzo e dei residui. (26) Generalmente, questa caratterizzazione (*crude assay*) viene eseguita in laboratorio e prevede una distillazione atmosferica, seguita da una distillazione sotto vuoto, e l'esecuzione delle misure chimico-fisiche delle singole frazioni, secondo metodi di riferimenti, solitamente lunghi e dispendiosi. Si è quindi reso necessario lo sviluppo di metodi di analisi alternative che possano fornire in breve tempo le informazioni richieste per l'ottimizzazione delle operazioni di programmazione e del processo di raffinazione. A tal fine, sono stati sperimentati metodi di analisi che utilizzano tecniche spettroscopiche in combinazione con tecniche statistiche multivariate (25) (26) (27) (28) (29) (30) (31).

In alcune raffinerie sono già stati installati sistemi online che applicano questi metodi alternativi per predire le proprietà di benzine e gasoli e solo in parte sono stati applicati ai grezzi. Tuttavia non sono state rese pubbliche nel dovuto dettaglio le metodologie utilizzate.

Anche la letteratura scientifica si riferisce principalmente a tagli petroliferi, in particolare a miscele sintetiche di idrocarburi (32), *heavy fuel oil* (30), benzine (33), benzine adulterate, *decant oil* (34). Ad esempio, Chung (35) confronta gli spettri NIR, IR e RAMAN di campioni di residui atmosferici per la predizione del grado API, mentre Hongfu (2006) (36) e Satya (37) utilizzano analisi statistiche multivariate di spettri NIR e ATR-FTIR di frazioni pesanti per stimare SARA (Saturi, Aromatici, Resine, Asfalteni), MCRT, rapporto C/H e N. Ancora, Nielsen (30) combina PLS e spettri ^1H NMR di *fuel heavy oil* per predire MCRT, contenuto di zolfo, acqua, densità

e valore calorifico; Molina (25) analizza i residui vacuum con la spettroscopia NMR del protone per la caratterizzazione SARA, Müller (38) predice il contenuto di zolfo sui residui atmosferici e vacuum usando ATR-FTIR.

Non altrettanto numerose sono le pubblicazioni trattano nello specifico di petroli grezzi. Wilt (39) determina il contenuto di asfalteni nei grezzi utilizzando l'analisi di regressione multivariata in combinazione con FT-IR e ottenendo risultati soddisfacenti. L'autore conclude che tale tecnica risulti più rapida rispetto a quella utilizzata solitamente e applicabile non solo al petrolio grezzo ma anche a differenti tipi di residui. Aske (40) usa le spettroscopie NIR e IR per l'analisi SARA, sottolineando la semplicità e la rapidità del metodo. Pasquini (41) determina il grado API e la curva TBP dagli spettri NIR, facendo risaltare il grande vantaggio che si avrebbe incorporando il metodo NIR per la caratterizzazione del petrolio nel monitoraggio del processo in tempo reale. Molina et al.(26) applica la regressione dei minimi quadrati parziali o PLS agli spettri NMR di sei campioni di grezzo per stimare le rese di distillazione, il grado API e il contenuto di cere. Anche qui l'autore rimarca che la tecnica NMR, combinata con la PLS, fornisce un metodo rapido e relativamente poco costoso, per predire le proprietà e le rese per un'ampia varietà di grezzi. Di recente, Abbas (42) e Meléndez (43) hanno utilizzato la spettroscopia ATR-FTIR per predire con successo rispettivamente il grado API e l'analisi SARA, evidenziando che il metodo costituisce una valida alternativa ai metodi convenzionali, con un notevole risparmio di tempo evitando nel contempo l'utilizzo di abbondanti quantità di solventi dannosi per l'ambiente e per l'uomo. Infine De Peinder (28) (29) ha esplorato la possibilità di stimare le proprietà del residuo atmosferico direttamente dagli spettri NMR e IR dei grezzi, con risultati incoraggianti.

Risulta quindi evidente che la combinazione di tecniche spettroscopiche e chemiometria mostra notevoli vantaggi per la determinazione di un grande numero di importanti proprietà. È così possibile ottenere in tempi rapidi analisi accurate per

il monitoraggio di varie unità di processo. In particolare, la spettroscopia NMR è una promettente alternativa ai tradizionali metodi di analisi, spesso lunghi e costosi, in quanto richiede una ridotta quantità di campione, consente di analizzare campioni scuri e opachi, come il petrolio e permette di ottenere spettri in pochi minuti e con una minima preparazione del campione e ha la capacità di fornire tutte le proprietà di controllo con una sola analisi. Inoltre questa tecnica, non invasiva, può essere eseguita in modo continuo e *online*, offrendo analisi precise in tempo reale e la possibilità di controllare le proprietà dei grezzi in entrata fino ai prodotti finali (44)

Generalmente, le applicazioni di laboratorio riguardano metodi che utilizzano la spettroscopia ^1H NMR ad alta risoluzione di campioni di grezzo in soluzione.(27) (28) (29) (30) Differentemente, i sistemi di controllo industriali, dislocati in carica a diversi impianti del processo di raffinazione e che forniscono misure in tempo reale, utilizzano spettrometri a basso campo magnetico, principalmente 60 MHz, di campioni tal quale.

Il metodo proposto in questo lavoro di tesi si colloca tra la tradizionale analisi NMR e i sistemi di controllo *online* industriale in quanto prevede l'acquisizione di campioni tal quali, ad alta risoluzione, con uno spettrometro a 300 MHz. Inoltre, la maggior parte dei lavori trovati in letteratura si rivolgono a singole tipologie di grezzo (27) (28) (44) Invece, nel periodo di dottorato sono stati raccolti i campioni relativi a numerose tipologie di petrolio grezzo, provenienti da diverse parti del mondo, ottenendo così un set di dati con ampi range di valori delle varie proprietà chimico fisiche, tipico di una raffineria complessa.

CAPITOLO 2

Principi base della spettroscopia NMR e della chemiometria

2.1. Spettroscopia di risonanza magnetica nucleare

La spettroscopia di Risonanza Magnetica Nucleare (NMR) è una tecnica analitica strumentale che permette di ottenere dettagliate informazioni sulla struttura molecolare dei composti. I principi di questa tecnica si basano sull'interazione tra la radiazione elettromagnetica e la materia.

2.1.1. Fenomeno della magnetizzazione

Gli atomi e le molecole possono trovarsi in numero definito di stati energetici, e il passaggio dall'uno all'altro richiede assorbimento o emissione di energia. Le transizioni tra i vari livelli energetici di una molecola possono essere indotte fornendo al sistema la quantità appropriata di energia. Date le energie in gioco nel NMR, le transizioni promosse sono quelle tra stati di *spin*, per i nuclei che possiedono un momento angolare intrinseco, o *spin*, I diverso da zero. Nel modo classico di rappresentare un atomo, il nucleo viene raffigurato, in figura 2.1, come una sfera in rotazione lungo un asse che come l'ago di una bussola si orienta in un campo magnetico applicato (1) (2) (3) (4) (5) (6) (7).

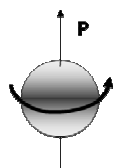


Figura 2.1 Rappresentazione dello spin nucleare (3).

Considerazioni quantomeccaniche dimostrano che, come molte altre grandezze atomiche, anche il momento angolare (P) è quantizzato e può essere espresso dall'equazione:

$$P = \hbar \sqrt{I(I+1)} \quad (2.1)$$

con $\hbar = h/2\pi$ e I è il numero quantico di *spin* nucleare (1) (2) (3) (4) (5) (6) (7). Se un nucleo con un momento angolare P ed un momento magnetico μ viene posto in un campo magnetico B_0 , il momento angolare assume un'orientazione tale che la sua componente P_z lungo la direzione del campo è un multiplo intero o un mezzo multiplo di \hbar .

$$P_z = m(\hbar) \quad (2.2)$$

dove m è il numero quantico magnetico o numero quantico di orientazione e può assumere i valore che vanno $-I, I-1, \dots, -I$. Per il protone (^1H) che ha un valore di $I = 1/2$ saranno possibili due valori di m , $+1/2$ e $-1/2$, e quindi due possibili orientazioni.

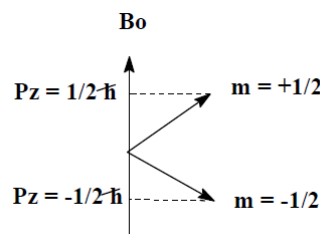


Figura 2.2 Orientazioni dei momenti magnetici nucleari rispetto al campo magnetico applicato $I = 1/2$ (3).

A ciascuna delle $2I+1$ orientazioni corrispondono altrettanti livelli energetici che vengono solitamente indicati come livelli nucleari di *Zeeman*.

$$E = -\gamma \hbar B_0 \quad (2.3)$$

Tali livelli vengono in genere indicati come α e β e corrispondono solitamente ad un allineamento parallelo ed antiparallelo al campo magnetico.

Per $I=1/2$ la differenza in energia tra i due livelli energetici è descritta dall'equazione 2.4 e viene mostrata in figura 2.3 (1) (2) (3) (4) (5) (6) (7).

$$\Delta E = \gamma \hbar \mathbf{B}_0 \quad (2.4)$$

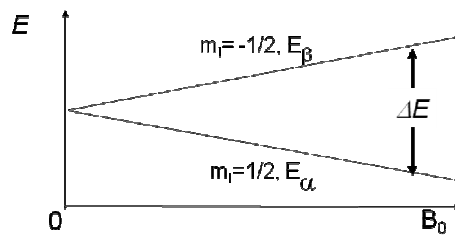


Figura 2.3 Differenza tra due livelli energetici per $I=1/2$ (3).

In un esperimento NMR vengono promosse transizioni tra i diversi livelli energetici irradiando il campione mediante un impulso a radiofrequenza (rf), dalla cui durata e potenza dipende all'intervallo di frequenze che si desidera analizzare. Affinché tutti i nuclei dello spettro vengano eccitati completamente si usano i cosiddetti impulsi *hard*: impulsi di breve durata e di elevata potenza.

Solo quando l'energia associata alla radiofrequenza è uguale alla differenza di energia tra due livelli si ha l'interazione con i dipoli nucleari e quindi la transizione. Ogni transizione è associata ad una inversione di *spin* e, visto l'eccesso di popolazione al livello fondamentale, l'assorbimento di energia sarà il processo dominante.

Le transizioni di *spin* conducono il sistema in una condizione di non equilibrio fino al raggiungimento di un massimo di eccitazione per cui le popolazioni dello stato fondamentale e quelle dello stato eccitato sono uguali (condizione di saturazione). Una volta rimossa la sorgente di eccitazione, il sistema tende nuovamente all'equilibrio termico attraverso processi di rilassamento, governata dalle costanti di tempo longitudinale e trasversale T_1 e T_2 . Per effetto del rilassamento, la componente della magnetizzazione nel piano xy si riduce sino ad annullarsi, e di conseguenza si riduce anche la corrente elettrica oscillante rilevata dalla bobina posta nell'asse y . Si produce così il segnale NMR (1) (2) (3) (4) (5) (6) (7).

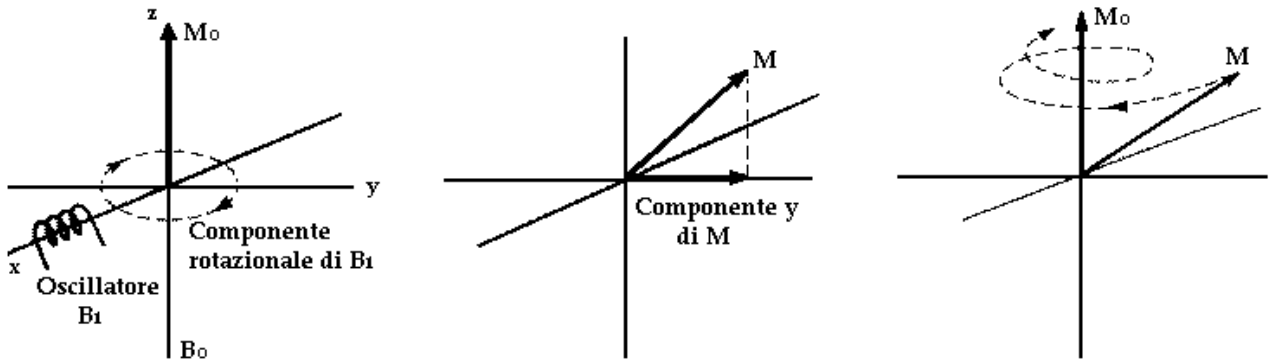


Figura 2.4 Effetti di una radiazione incidente, di opportuna frequenza, inviata lungo la direzione dell'asse x , sulla magnetizzazione M_0 (3).

Il segnale raccolto è un segnale oscillante con frequenza ω_1 che si smorza nel tempo e che viene detto FID (*Free Induction Decay*). In figura 2.5 è illustrata la forma di un FID generico.

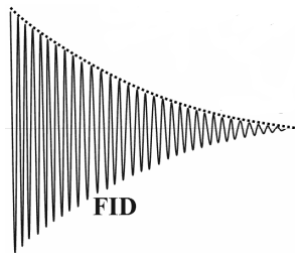


Figura 2.5 FID all'equilibrio, libero (*free*) dall'influenza del campo a rf ed indotto (*induced*) nella bobina.(3)

La frequenza di campionatura del FID è legata all'intervallo di frequenze che si vuole osservare. Maggiore è il numero di punti sperimentali raccolti, maggiore sarà l'intervallo di frequenze osservato.

La durata di acquisizione del FID è invece legato alla risoluzione dello spettro. La risoluzione digitale in Hz/punto è espressa come:

$$res = \frac{1}{at} = \frac{2sw}{np} \quad (2.5)$$

dove at è il tempo di acquisizione, sw è l'intervallo di frequenze osservato e np è il numero di punti registrati (8).

Il FID può essere convertito, applicando la trasformata di Fourier, in un segnale in funzione della frequenza.

$$f(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t)e^{i\omega t} dt \quad (2.6)$$

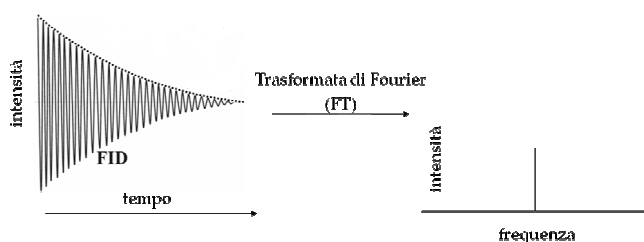


Figura 2.6 Trasformazione del FID in funzione del tempo in un segnale in funzione della frequenza attraverso la trasformata di Fourier (3).

I segnali NMR dei diversi nuclei risuonano a frequenze più alte o più basse a seconda del loro intorno chimico, poiché gli elettroni, particelle cariche, generano un piccolo campo magnetico, opposto a quello applicato B_0 , che scherma il nucleo. Gli elettroni di legame, in particolare, possono trovarsi più vicini o più lontani dall'atomo in esame a seconda dell'elettronegatività dell'altro atomo legato. Tanto più grande è la densità elettronica tanto maggiore sarà questa schermatura. Lo spostamento risultante è detto spostamento chimico δ e si esprime in ppm. Per uno strumento di potenza pari a 300 MHz viene calcolato come:

$$\delta = \frac{\nu_i - \nu_0}{300 * 10^6} \quad (2.7)$$

dove ν_i rappresenta la frequenza in Hz del segnale NMR del nucleo in esame e ν_0 è la frequenza in Hz dello standard interno. Generalmente, nell'NMR del ^1H si usa il tetrametilsilano o TMS.

2.1.2. Omogeneità e lock

Il campione viene inserito, generalmente sottoforma di soluzione diluita in un solvente deuterato, in un tubo NMR del diametro di 5 mm e lungo circa 20 cm. Se il flusso di campo che investe la porzione di liquido analizzato non è omogeneo, i nuclei posti in posizioni diverse sperimenteranno un diverso campo e daranno risonanza a frequenze diverse, dando origine ad una banda allargata. (Figura 2.7)

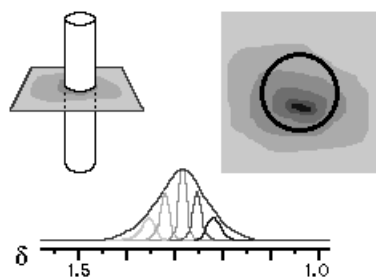


Figura 2.7 Campione statico immerso in un campo disomogeneo.

Al fine di ottenere dei segnali stretti è necessario che il campo magnetico attorno al campione sia il più possibile omogeneo. Tale omogeneità si ottiene con l'operazione di *shimming* che, agendo sulla corrente di specifiche bobine (*shim coil*), consente correzioni piccolissime e precise delle linee di forza del campo. (Figura 2.8)

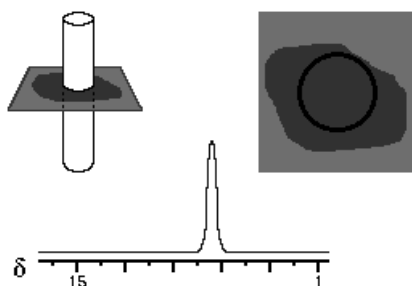


Figura 2.8 Campione in rotazione immerso in un campo omogeneo.

Inoltre, per mediare ulteriormente le possibili variazioni di campo magnetico, il tubo NMR contenente il campione viene posto nello *spinner* e collocato nel *probe*, dove ruota attorno al proprio asse verticale.

Variazioni del campo magnetico nel tempo, vengono invece compensate da un circuito detto *field frequency lock*, o semplicemente *lock* che usa come riferimento il segnale del deuterio del solvente.

2.1.3. Processing

La fase successiva all'acquisizione viene definita *processing* e consiste nel trattamento dei dati, ossia all'esecuzione dell'esperimento vero e proprio. Con il *processing* il segnale digitalizzato viene sottoposto ad un trattamento di manipolazione matematica al fine di aumentare la risoluzione apparente e/o migliorare il rapporto segnale/rumore. Ovviamente non si può aumentare il contenuto di informazione dei dati ma si possono esasperare alcune informazioni a spese di altre (9).

1. Moltiplicazione del FID per una funzione esponenziale.
2. Aggiunta di zero alla fine del FID per aumentare la risoluzione digitale.
3. Applicazione della trasformata di Fourier.
4. Correzione della fase.
5. Correzione della linea di base.
6. Azzeramento della scala in ppm rispetto ad uno standard di riferimento.
7. Integrazione dei segnali e/o aree di interesse.

1. Vi sono diverse strategie matematiche per il trattamento del FID che vanno sotto il nome generico di *digital filtering* o apodizzazioni. Una delle funzioni di apodizzazione più comunemente utilizzata è quella che consiste nella moltiplicazione del FID per una funzione esponenziale. Tale processo o funzione, detta moltiplicazione esponenziale, contiene un termine noto come *line broadening* (LB) che viene impostato dall'operatore. Essa porta ad uno spettro che ha un

aumentato rapporto segnale/rumore a spese della risoluzione; tanto più l'LB è grande, tanto più aumenta il rapporto segnale/rumore.

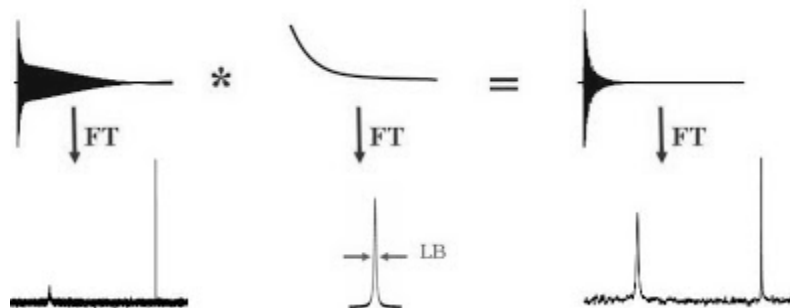


Figura 2.9 Rappresentazione della funzione line broadening (9).

2. Un'altra delle operazioni preliminari che si compie è lo *zero filling* dei dati, che consiste nell'aggiunta di una serie di zeri alla parte finale del FID con una conseguente migliore risoluzione digitale (10).

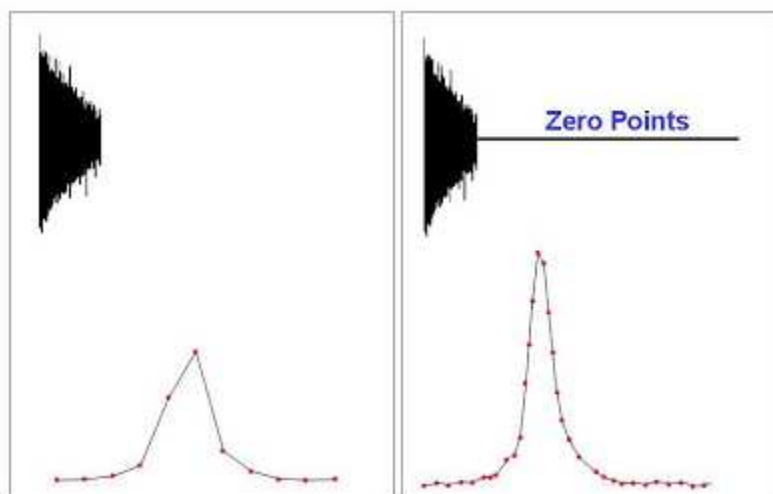


Figura 2.10 Rappresentazione della funzione zero filling (10).

3. Con la trasformata di Fourier, si passa dal dominio dei tempi al dominio delle frequenze, visualizzato nel classico spettro NMR.

4. Successivamente si esegue, nello spettro, la fasatura. Tale operazione può essere fatta automaticamente, oppure manualmente, in modo da ottenere una buona simmetria dei segnali e un andamento regolare della linea di base.
5. Altra operazione che generalmente si compie nel *processing* è la correzione della linea di base. Tale operazione è cruciale soprattutto se si intendono eseguire delle misure quantitative tramite letture di intensità o integrali. In questo caso vi sono numerose vie percorribili e vanno da quelle interamente controllate dall'operatore (correzione manuale) il quale può correggere con precisione la linea di base all'interno di una finestra di piccole dimensioni, a quelle più automatizzate.
6. Infine viene effettuata la calibrazione della scala dello spettro che nella maggior parte dei casi viene fatta su un composto standard di riferimento.
7. Una volta ottenuto uno spettro ritenuto ottimale i segnali o le aree spettrali di interesse possono essere sottoposte ad un processo di integrazione che permetterà di ottenere informazioni quantitative di proprietà di interesse.

2.2. Binning

Quando l'analisi chemiometrica viene applicata a dati spettrali, è oramai prassi consolidata la riduzione del numero dei punti dello spettro. In primo luogo si individuano, se esistono e se sono note a priori, specifiche regioni di interesse (Regions of Interest ROI's) e si operano in queste ROI's una integrazione delle aree comprese in istogrammi di ampiezza di base opportuna definiti in letteratura "bins" o "bucket". Questa operazione, chiamata "binning", riduce la risoluzione spettrale con possibile perdita di informazioni, ma ha il vantaggio di eliminare in maniera efficace l'effetto di piccole variazioni di spostamento chimico tra diversi campioni.

Aumentando l'ampiezza del binning si riduce il numero di punti o variabili dello "spettro", quindi la scelta dell'ampiezza di base di tali istogrammi è una operazione cruciale e dipende dal tipo di dati trattati e dall'utilizzo che si vuole fare.

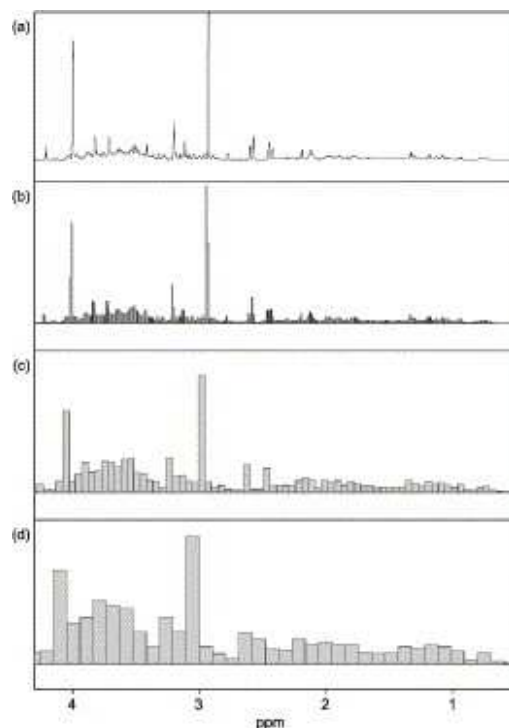


Figura 2.11 Procedura di binning applicata ad un generico spettro NMR a).

Passando dalla figura b) alla c) e alla d) aumenta l'ampiezza del binning (11).

In letteratura l' ampiezza dei *bins* più comunemente utilizzata per analisi chemiometrica è $\Delta\delta = 0.04$ ppm.

2.3. Chemiometria

La chemiometria è la scienza che permette di mettere in relazione, attraverso metodi matematici e statistici misure raccolte su un dato sistema o processo con lo stato dello stesso (*International Chemometrics Society*). Inizialmente utilizzata per l'analisi di dati in campo chimico, per separare i dati utili dal resto (rumore, informazioni ridondanti, informazione non correlata al problema da risolvere) i metodi di analisi chemiometrica trovano oggi numerosi impieghi anche in altri settori di differente natura grazie alla sua estrema versatilità.

Generalmente i sistemi reali di interesse da cui si vuole trarre informazione, sono di tipo multivariato; questo significa che sono governati da più variabili in contemporanea. La chemiometria consente un approccio di tipo multivariato al sistema in esame, in questo modo è possibile tener conto di tutte le variabili in gioco e sfruttare al meglio tutte le informazioni contenute nei dati da analizzare.

Un insieme multivariato, illustrato in figura 2.12, è rappresentato con una matrice X di N righe (osservabili) e K colonne (variabili). In generale le osservabili possono essere campioni analitici, composti o reazioni chimiche e così via, mentre le variabili possono essere di origine spettrale (NIR, NMR, IR, UV, ...), di origine cromatografica, o misure quali ad esempio, temperatura, pressione, etc.

I metodi chemiometrici possono essere impiegati per evidenziare le relazioni tra le variabili considerate e l'importanza relativa di ciascuna di esse nell'ambito del problema studiato. Essi inoltre permettono di correlare i campioni in base alla loro distribuzione nello spazio multi-dimensionale descritto dall'insieme delle variabili. La chemiometria oggi raccoglie al suo interno i metodi di classificazione, di modellamento e di regressione multivariata, l'analisi di similarità, l'analisi delle componenti principali e i diversi metodi ad essa collegati, i metodi di disegno sperimentale e di ottimizzazione (12) (13) (14).

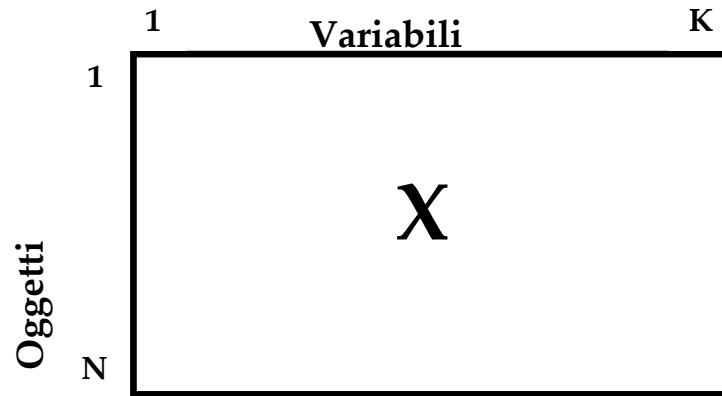


Figura 2.12 Notazione matriciale di un set di dati.

Per poter utilizzare l'analisi chemiometrica è importante che le variabili siano il più possibile confrontabili tra di loro. Per questo motivo, in molti casi, i dati devono essere pretrattati, al fine di convertirli in una forma più idonea all'analisi. Il tipo di pretrattamento può fare la differenza tra un modello proficuo e uno no.

Quando si ha un set di dati costituiti da variabili con ordini di grandezza differenti, per dare lo stessa importanza a tutte le variabili, è necessario standardizzare o "scalare" i dati; ciò implica che la lunghezza di ogni coordinata nello spazio delle variabili venga regolata secondo un criterio predeterminato.

Tra i numerosi metodi per scalare i dati, uno dei più comuni è sicuramente il *unity variance (UV) scaling*. Questo metodo consiste nel calcolare la deviazione standard (s_k) e moltiplicare il suo inverso ($1/s_k$) per ogni colonna della matrice \mathbf{X} . In questo modo ogni variabile ha la stessa (unitaria) varianza. (Figura 2.13) (15).

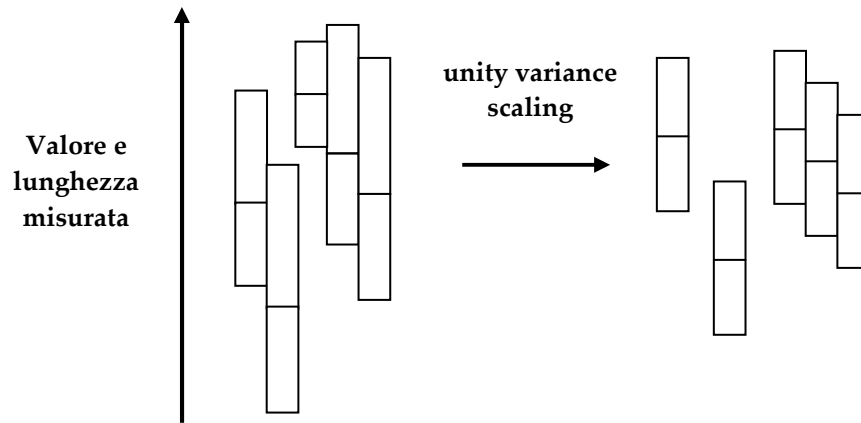


Figura 2.13 Effetto dello *unity variance scaling*. L'asse verticale rappresenta la lunghezza delle variabili e i loro valori numerici. Ogni barra corrisponde a una variabile, mentre le linee orizzontali all'interno di ogni barra rappresenta il valore medio. Prima del pre-trattamento le variabili mostrano varianze e valori medi differenti. Dopo lo scaling UV la lunghezza di ogni variabile è identica. Il valore medio rimane comunque diverso (15).

In alcuni casi sarebbe più appropriato non scalare i dato, soprattutto se le variabili sono espresse con la stessa unità di misura, come ad esempio nel caso dei dati spettrali. In questi casi si adotta la procedura di *mean-centering* in cui viene calcolata la media di ogni variabile colonna della matrice \mathbf{X} e la si sottrae da ogni dato della colonna. Un'interpretazione grafica del *mean-centering* viene mostrata in figura 2.14.

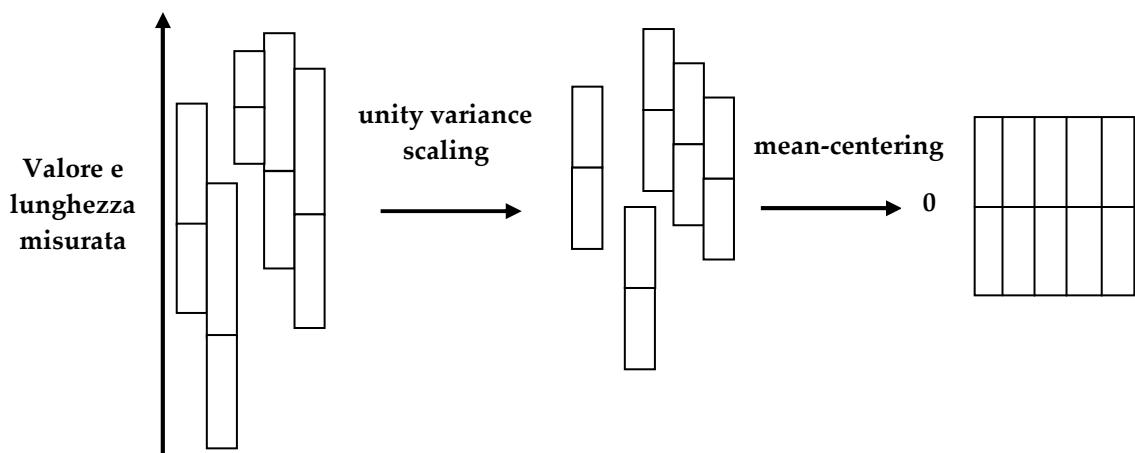


Figura 2.14 Dopo il *mean-centering* e la *unity variance scaling* tutte le variabili risultano della stessa lunghezza e con valore medio zero (15).

2.3.1. Analisi delle componenti principali

Quando vi è l'esigenza di rappresentare la complessità di un fenomeno costituito da un numero elevato di variabili attraverso un numero ridotto di indicatori sintetici (variabili latenti), si ricorre all'analisi delle componenti principali (PCA). La PCA è un metodo di analisi esplorativa che consente di identificare la distribuzione di un insieme di dati, evidenziare la similarità e le differenze non sospettate tra i dati, comprimere i dati riducendone la dimensione, controllare il *trade-off* tra la perdita di informazioni e la semplificazione del problema (12) (13) (14). Inoltre, consente di rilevare gruppi di oggetti, trend e oggetti anomali chiamati *outliers*, oltre a trovare le relazioni tra oggetti e variabili, e tra le variabili stesse.

Per spiegare la PCA, viene usato inizialmente una rappresentazione geometrica, per poi sviluppare un approccio algebrico, più formale.

Ripartiamo quindi dalla matrice \mathbf{X} , di N osservabili e K variabili (Figura 2.12). Questa matrice viene proiettata in uno spazio multidimensionale, in cui ogni asse corrisponde a una variabile. Supponendo di aver normalizzato le variabili con la *unity variance scaling* e con il *mean-centering*, i campioni che costituiscono la matrice \mathbf{X} si disporranno nello spazio formando un insieme di punti. L'applicazione del *mean-centering* implica la sottrazione della media delle variabili dal set di dati. Di conseguenza si ha un riposizionamento del sistema di coordinate, in maniera tale da far coincidere il punto medio con l'origine del nuovo sistema di riferimento. In figura 2.15 viene rappresentato lo spostamento dell'origine degli assi per un generico set di dati.

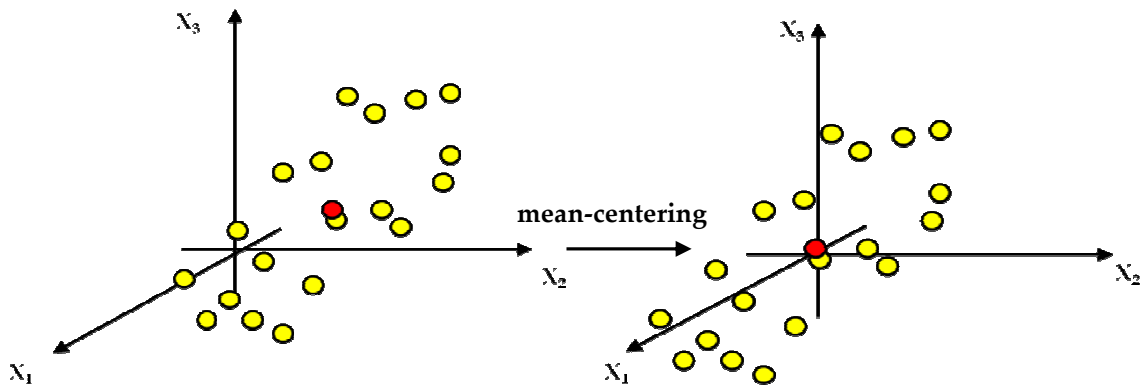


Figura 2.15 La procedura di mean-centering corrisponde allo spostamento dell'origine del sistema di riferimento per coincidere con il punto medio, rappresentato con un pallino rosso (15).

Si definisce la prima componente principale (PC1) come la linea nello spazio multidimensionale che meglio approssima i dati e passa per il punto medio (figura 2.16). Ogni variabile viene proiettata su questa linea e potrà essere definita in base ai valori di coordinata lungo la PC1. Questo nuovo sistema di coordinate viene chiamato *scores*.

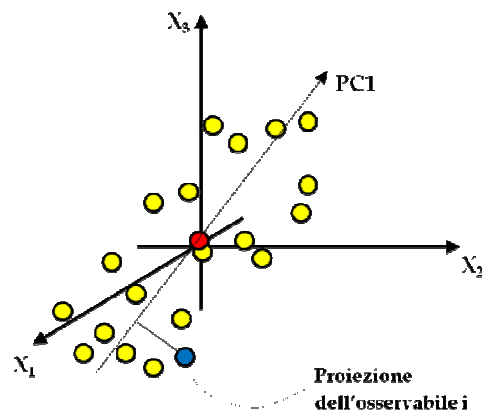


Figura 2.16 La prima componente principale, PC1, è la linea che meglio rappresenta la forma dell'insieme di punti. Rappresenta la direzione di massima varianza dei dati (15).

Di solito una componente non è sufficiente per rappresentare le variazioni del sistema, così viene calcolata una seconda componente. Anch'essa è rappresentata da una linea, ortogonale alla PC1, passante per il punto medio, come in figura 2.17.

Per poter interpretare lo *scores plot* e conoscere le correlazioni tra le variabili, è necessario analizzare i *loadings*.

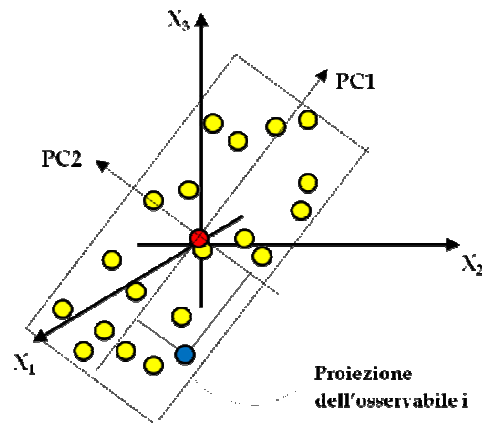


Figura 2.17 Scores Plot. Le due componenti formano un piano. Questo piano rappresenta una finestra nello spazio multidimensionale che può essere visualizzata graficamente (15).

I *loadings* descrivono la struttura dei dati in termini di correlazione tra le variabili. Geometricamente, i *loadings* rappresentano l'orientazione del piano nello spazio multivariato. La direzione della PC1 rispetto alle variabili di origine è data dal coseno degli angoli α_1 , α_2 e α_3 . Questi valori indicano come le variabili di origine x_1 , x_2 e x_3 "pesano" sulla PC1. Vengono per questo chiamati *loadings*. Analogamente, un secondo set di loadings esprime la direzione della PC2 rispetto alle variabili di origine. In figura 2.18 sono riportati i *loadings* delle prime due componenti.

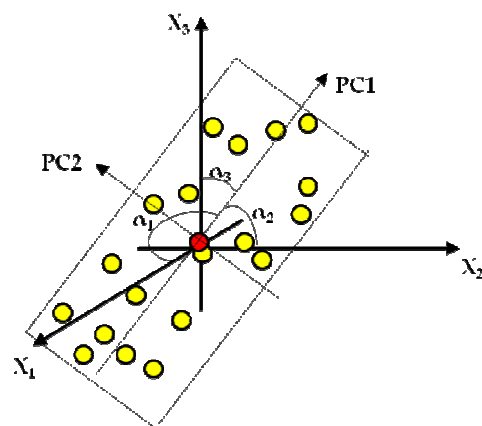


Figura 2.18 I loadings delle componenti principali permettono di trovare come la PCA è inserita nello spazio delle variabili. I loadings vengono utilizzati per interpretare gli scores.

Di solito, una o due componenti principali non sono sufficienti a sintetizzare in modo adeguato le informazioni contenute nel set di dati. Sarà quindi necessario utilizzare più componenti (12) (13) (14).

A questo punto si passa alla trattazione algebrica della PCA.

La PCA opera sulla matrice \mathbf{X} , decomponendo le variabili in autovalori della matrice di covarianza,

$$cov(\mathbf{X}) = \frac{\mathbf{X}'\mathbf{X}}{\mathbf{I}-1} \quad (2.8)$$

come segue:

$$\mathbf{X} = \mathbf{1} * \bar{\mathbf{x}} + \mathbf{T} * \mathbf{P}' + \mathbf{E} \quad (2.9)$$

Il primo termine dell'espressione 2.9, $\mathbf{1} * \bar{\mathbf{x}}$, rappresenta la variabile media originata dallo stadio di pre-trattamento. Il secondo termine è la matrice prodotto, $\mathbf{T} * \mathbf{P}'$, che modella la struttura, il terzo termine, la matrice dei residui \mathbf{E} , che contiene il rumore. Il prodotto $\mathbf{T} * \mathbf{P}'$ non è altro che la somma dei prodotti tra i vettori t_m e p_m .

I vettori t_m (t_1, t_2, t_3, \dots) rappresentano le colonne della matrice degli *scores* \mathbf{T} e contengono l'informazione relativa alle relazioni tra i campioni. Questi rappresentano le coordinate degli oggetti nello spazio multivariato del modello. Gli *scores* sono ordinati secondo l'importanza decrescente, tale che t_1 spieghi una variazione maggiore di t_2 , t_2 una variazione più grande di t_3 , e così via.

Mentre p_m sono i vettori contenenti gli autovettori della matrice di covarianza:

$$cov(\mathbf{X})\mathbf{p}_m = \lambda_m \mathbf{p}_m \quad (2.10)$$

dove λ_m è l'autovalore associato all'autovettore \mathbf{p}_m . I vettori \mathbf{p}_m costituiscono la matrice dei *loadings* \mathbf{P} e contengono l'informazione relativa alle relazioni tra le variabili. Algebricamente, i *loadings* danno informazioni su come le variabili si combinano linearmente per formare gli *scores*, inoltre svelano la magnitudine (grande o piccola correlazione) e la maniera (correlazione positiva o negativa) in cui le variabili misurate contribuiscono agli *scores*.

Le caratteristiche di questi vettori sono:

- l'ortogonalità degli *scores*,

$$\mathbf{t}'_m \mathbf{t}_h = 0 \text{ per } m \neq h \quad (2.11)$$

- l'ortonormalità dei *loadings*,

$$\mathbf{p}'_m \mathbf{p}_h = 0 \text{ per } m \neq h \quad (2.12)$$

$$\mathbf{p}'_m \mathbf{p}_h = 1 \text{ per } m = h \quad (2.13)$$

- gli *scores* sono combinazioni lineari dei dati originali definiti da \mathbf{p}_m :

$$\mathbf{X} \mathbf{p}_m = \mathbf{t}_m \quad (2.14)$$

Le coppie $(\mathbf{t}_m, \mathbf{p}_m)$ sono disposte secondo l'ordine decrescente degli autovalori corrispondenti, che sono misure della varianza spiegata dalla coppia $(\mathbf{t}_m, \mathbf{p}_m)$ cioè della quantità di informazione contenuta nel modello. Secondo questa struttura, si avrà che alla prima coppia $(\mathbf{t}_m, \mathbf{p}_m)$ corrisponde la più grande quantità di varianza/informazione rispetto a tutte le altre coppie.

I vettori degli *scores* vengono raggruppati nella matrice \mathbf{T} di dimensioni $(N \times A)$ dove N è il numero di campioni e A il numero di componenti principali che descrivono il sistema, mentre i vettori dei *loadings* vengono raggruppati nella matrice \mathbf{P} di dimensioni $(K \times A)$ dove K è il numero di variabili originarie e A il numero di

componenti principali. La prima componente principale è una combinazione lineare di K variabili misurate, dà la direzione di massima variabilità dei dati ed è ortogonale alle altre componenti principali.

Una volta costruito il modello della PCA, il controllo della varianza permette di determinare il numero di componenti da includere nel modello e quanta informazione è contenuta nelle componenti selezionate.

Dalla PCA possono essere messi in evidenza i cosiddetti *outliers*, ossia quei campioni che si differenziano eccessivamente rispetto agli altri e non vengono ben descritti dal modello. In generale questi campioni hanno un alto *leverage* (influenza) sul modello. Il termine deriva dal principio di Archimede e rappresenta la misura di influenza di una osservabile. Il *leverage* è proporzionale alla distanza di una osservabile dal centro dei dati. È possibile quantificare la distanza di un campione dalla media del sistema e quindi quanto la sua proiezione si distanzia dall'origine nello spazio descritto dalle componenti principali utilizzando la somma degli *scores* normalizzati al quadrato chiamata *Hotelling T^2* . Questo test statistico permette di mettere in evidenza gli *outliers*. Quando usato in congiunzione con lo *scores plot*, il test *Hotelling T^2* definisce la corrispondente ellisse al 95% o 99% di confidenza.

Ciò che non viene spiegato dallo spazio multidimensionale delle componenti principali scelte sarà racchiuso nella matrice dei residui **E**. La matrice **E** rappresenta la varianza residua, che esprime quanto la variazione dei dati deve ancora essere spiegata.

La varianza spiegata, spesso misurata come la percentuale totale di varianza, è una misura della proporzione di variazione nei dati presi in considerazione dalle PC. Le due varianze sono complementari, la varianza che non è spiegata è residua.

I risultati di una PCA applicata a una matrice **X** sono solitamente riportati sottoforma di *plot*: il *plot* degli *scores* ove nello spazio descritto dalle componenti selezionate sono proiettati i campioni, e il *plot* dei *loadings* dove, analogamente, sono proiettate le variabili. La bontà del modello studiato tramite la PCA può avvenire tramite l'interpretazione visiva dei *plot*.

2.3.1.1. Misura del grado di separazione tra cluster

La PCA permette di classificare i campioni formando dei raggruppamenti o *cluster* in base alla loro similarità. Per stabilire se un dato campione fa parte di un cluster o differisce da tutti gli altri si può determinare la distanza tra tale campione e il baricentro di un raggruppamento vicino, o ancora la distanza tra un *cluster* e un altro. Questa distanza prende il nome di grado di separazione. Il grado di separazione tra due *cluster* generici A e B può essere calcolato come la distanza euclidea tra i baricentri di due gruppi, diviso la radice quadrata della somma delle varianze in termini di distanza euclidea di ogni campione rispetto al baricentro del proprio raggruppamento, come in riportato nella seguente equazione:

$$\text{grado di separazione} = \frac{D_{A,B}}{\sqrt{S_A^2 + S_B^2}} \quad (2.15)$$

La varianza è definita come il quadrato della deviazione standard (s) della distanza tra ogni scores di un gruppo e il baricentro di tale gruppo.

I baricentri di due gruppi A e B si trovano ai valori di coordinate (\bar{X}_A, \bar{Y}_A) e (\bar{X}_B, \bar{Y}_B) sul plot della PC1 contro PC2, dove \bar{X}_A è la media degli scores per i campioni del gruppo A su PC1 e \bar{Y}_A è la media degli scores dei campioni A sulla PC2, e sono determinati come segue:

$$\bar{X}_A = \frac{\sum_{j=1}^n x_{A,j,PC1}}{n} \quad (2.16)$$

$$\bar{Y}_A = \frac{\sum_{j=1}^n y_{A,j,PC2}}{n} \quad (2.17)$$

La distanza tra i baricentri, $D_{A,B}$, è calcolata come:

$$D_{A,B} = \sqrt{\left(|\bar{X}_A - \bar{X}_B|^2 + |\bar{Y}_A - \bar{Y}_B|^2 \right)} \quad (2.18)$$

Qualora la prima componenti principali spiegasse una varianza di gran lunga maggiore rispetto alla PC2, è possibile pesare le medie \bar{X} e \bar{Y} per le rispettive percentuali (16).

2.3.2. Regressione dei minimi quadrati parziali

Tra i diversi metodi di regressione esistenti, si è scelto di utilizzare la regressione dei minimi quadrati parziali (*partial least square regression*) o PLS. Questo metodo è particolarmente adatto quando la matrice \mathbf{X} ha più variabili che oggetti e quando c'è multicollinearità, ossia una elevata correlazione tra le variabili della \mathbf{X} . Per questa ragione, la PLS è il metodo più adatto quando si utilizzano dati spettrali (17).

Come tutti i metodi di regressione multivariata, anche la PLS correla due o più *set* di dati massimizzando la covarianza tra le matrici, non solo cercando le direzioni di massima varianza, ma usando le variabili indipendenti, per predire quelle dipendenti. Tale metodo permette di ridurre le dimensioni della matrice delle variabili \mathbf{X} o **predittori** e della matrice delle variabili \mathbf{Y} o **risponsi** (figura 2.19) e di trovare lo spazio di \mathbf{X} più predittivo per \mathbf{Y} .

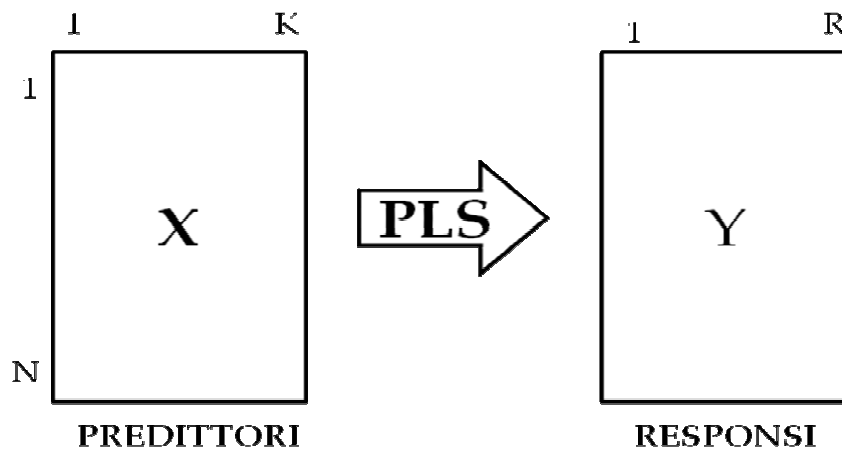


Figura 2.19 Rappresentazione del modello utilizzato per l'analisi PLS.

La matrice \mathbf{Y} ha dimensione $(N \times R)$ dove N è il numero di campioni processati e R è il numero di proprietà misurate per ogni campione. La PLS modella entrambe le matrici \mathbf{X} e \mathbf{Y} simultaneamente per trovare le variabili latenti in \mathbf{X} che meglio predicono le variabili latenti in \mathbf{Y} .

In questo caso la Covarianza può essere:

- **positiva**: quando le variabili in \mathbf{X} e in \mathbf{Y} variano tendenzialmente nella stessa direzione, cioè quando al crescere di una variabile cresce anche l'altra, e al diminuire di una diminuisce anche l'altra.
- **negativa**: quando le due variabili variano tendenzialmente in direzione opposta, cioè quando al crescere di una variabile l'altra variabile tende a diminuire.
- **nulla**: quando non vi è alcuna tendenza delle 2 variabili a variare nella stessa direzione o in direzione opposta.

Quando $\text{Cov}(\mathbf{X}, \mathbf{Y}) = 0$ si dice anche che \mathbf{X} ed \mathbf{Y} sono non correlate o linearmente indipendenti.

Una modalità più rigorosa che consente di studiare il grado di intensità del legame lineare tra coppie di variabili, attraverso il **Coefficiente di Pearson**:

$$r_{xy} = \frac{\text{Cov}(\mathbf{X}, \mathbf{Y})}{\sqrt{(\text{Var}\mathbf{X})(\text{Var}\mathbf{Y})}} \quad (2.19)$$

Il coefficiente di correlazione ci permette di riassumere la forza della relazione lineare fra le variabili, verificare l'apparente associazione fra le variabili. Il coefficiente di correlazione varia da -1 a 1 (se uguale a 1 o a -1 : perfettamente correlate), è positivo quando i valori delle variabili crescono insieme, è negativo quando i valori di una variabile crescono al decrescere dei valori dell'altra, oppure non è influenzato dalle unità di misura (18).

I componenti della PLS sono simili alle componenti principali della PCA:

$$\mathbf{X} = \mathbf{T} * \mathbf{P}' + \mathbf{E} = \sum_{a=1}^A t_{na} p'_{na} + \mathbf{E} \quad (2.20)$$

$$\mathbf{Y} = \mathbf{U} \mathbf{Q}' + \mathbf{F} = \sum_{a=1}^A u_{ka} q'_{ka} + \mathbf{F} \quad (2.21)$$

Il modello impone di minimizzare $\|E\|$ e $\|F\|$.

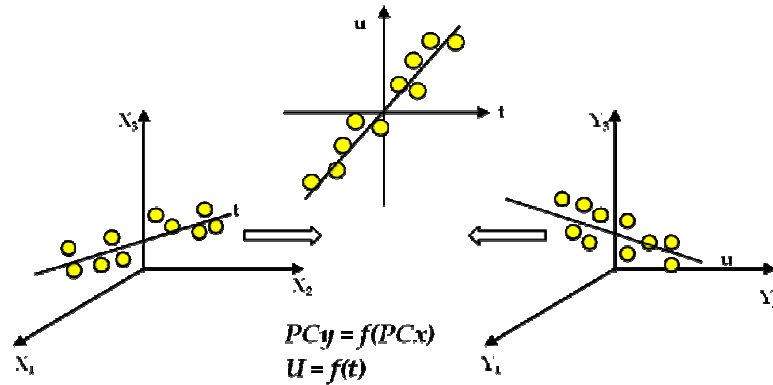


Figura 2.20 Procedura PLS.

La relazione interna può essere costruita guardando i grafici degli *score* della matrice \mathbf{X} , t e della matrice \mathbf{Y} , u , ed è semplicemente una relazione lineare pari a:

$$u_m = b_m t_m \quad (2.22)$$

i cui coefficienti di regressione sono:

$$b_m = \frac{u'_m t_m}{t'_m t_m} \quad (2.23)$$

Il modello creato calcolando le componenti principali separatamente crea una debole relazione tra le matrici mentre sarebbe meglio dare a ciascuna le informazioni dell'altra per ruotare le componenti lungo la linea di regressione. Generalmente viene utilizzato un algoritmo di NIPALS nel quale *scores* e *loadings* sono calcolati utilizzando una serie di "pesi", w_m che servono a mantenere gli *scores* ortogonali. Con questo metodo l'inversa di \mathbf{X} risulta essere:

$$\mathbf{X}^{-1} = \mathbf{W} (\mathbf{P}'\mathbf{W})^{-1} (\mathbf{T}'\mathbf{T})^{-1} \mathbf{T} \quad (2.24)$$

dove gli *scores* e i *loadings* sono ruotati rispetto a quelli calcolati con PCA per predire meglio le variabili. Per utilizzare il modello PLS è utile conoscere le proprietà di *score*, *loadings* e pesi:

- i *loadings* \mathbf{p}'_m e \mathbf{q}'_m hanno lunghezza unitaria $\|\mathbf{p}'_m\|$ e $\|\mathbf{q}'_m\| = 1$;
- gli *scores* sono centrati sullo zero e sono ortogonali;
- i pesi sono ortonormali $\mathbf{w}'_i \mathbf{w}_j = \delta_{ij} \|\mathbf{w}'_j\|^2$ dove δ_{ij} è il delta di Kronecker (17).

Lo scopo del modello di regressione è quello di estrarre tutta l'informazione rilevante per la predizione dei responsi dai dati disponibili. Sfortunatamente però, i dati osservati contengono di solito una certa quantità di rumore, oltre a informazione non rilevante. Il rumore può essere una variazione random nella risposta dovuta all'errore sperimentale o all'errore nella misura, mentre l'informazione irrilevante viene spostata dai predittori che hanno poco o niente a che fare con il fenomeno modellato. In conclusione un buon modello di regressione dovrebbe poter:

- estrarre tutta l'informazione rilevante e solo quella, lasciando da parte l'informazione irrilevante e focalizzare l'attenzione sulla porzione di variazione nei predittori che influenza i responsi.
- evitare l'*overfitting*, ad esempio distinguendo tra la variazione nei responsi che può essere spiegata dalla variazione dei predittori, e quelle puramente causata dal rumore.

Esistono due versioni dell'algoritmo PLS, la PLS-1 che opera con una variabile responso alla volta e la PLS-2, che utilizza tutte le variabili responsi contemporaneamente.

Come altri metodi di regressione, anche la PLS prevede una validazione del modello per verificare che i risultati ottenuti possano essere interpolati con un nuovo set di dati. Il modello viene giudicato "affidabile" nel caso superi una serie di test e

solo allora potrà essere utilizzato per le predizioni. Questa verifica richiede due stadi separati nel calcolo di ognuna delle PCs del modello:

- la **calibrazione** per trovare le nuove componenti
- la **validazione** per verificare se le nuove componenti descrivono in maniera sufficientemente adeguata un diverso set di dati (19).

2.3.2.1. Misura dell'errore

Nella calibrazione, il set di dati principale, contenente i campioni di calibrazione, viene utilizzato per calcolare i parametri del modello (PCs, coefficienti di regressione). Il modello viene poi validato usando un diverso set di dati, di cui si conoscono i valori delle proprietà chimico-fisiche che si vuole predire. A questo punto, dai valori di \mathbf{X} vengono predetti i valori di \mathbf{Y} , i quali saranno poi confrontati con i valori veri, misurati per ciascun campione. Ognuno di queste due fasi richiede un proprio set di campioni, si avrà così un set di calibrazione e un set di validazione.

Un aspetto critico della PLS riguarda la scelta del numero di variabili latenti o componenti principali per descrivere il modello. Non esiste una regola fissa, in generale dipende dal numero di campioni che costituiscono il set di calibrazione. In questo lavoro si è considerato un fattore (variabile latente) ogni 6 campioni, verificando che non vi fossero condizioni di *overfitting* dei dati (19).

Il modello sarà validato se i residui della predizione saranno bassi. È quindi importante valutare l'errore commesso in termini di RMSE (*root mean square error*) in calibrazione (RMSEC), in *cross-validation* (RMSECV) e in predizione (RMSEP):

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^I (\hat{y}_i - y_i)^2}{n}} \quad (2.25)$$

dove y_i è la generica riga i -esima della matrice \mathbf{Y} , ossia il valore misurato analiticamente, e \hat{y}_i è la ricostruzione della riga i -esima, ossia il valore predetto (17) (19). La *cross-validation* consiste nel suddividere la matrice dei dati in segmenti, costruire un modello PCA o PLS per ciascun segmento e proiettare ogni volta sullo spazio multidimensionale descritto dal modello il set di dati non utilizzato (*leave-one-out*) (12) (13) (14). L'aggiunta di nuove componenti principali (fattori) al modello dovrebbe far decrescere l'errore finché esse non descriveranno solo rumore, facendolo aumentare. Quindi ricercando il minimo del RMSECV sarà possibile ottenere il numero ottimale di variabili latenti da utilizzare nel modello.

Per stabilire l'affidabilità di applicazione del modello a un nuovo set di campioni sconosciuti, è stato costruito un modello PLS per ognuna delle proprietà chimico-fisiche del grezzo, e per ognuna di esse, la prestazione è stata stimata confrontando gli errori in *cross-validation*, o in predizione, qualora fosse disponibile un nuovo set di campioni, con la deviazione standard della riproducibilità s_R del metodo preso come riferimento per la determinazione analitica (per la misura reale):

$$s_R = \frac{R}{t * \sqrt{n}} \quad (2.26)$$

in cui R è la riproducibilità fornita dal metodo standard di riferimento, n è il numero di misure e t è il coefficiente di *student* al 95% di confidenza (20). In generale si considerano $n=2$ e $t=1.96$. s_R consente di confrontare il valore misurato e quello predetto dal modello per ogni campione. Questa differenza non deve superare la riproducibilità definita dal metodo standard di riferimento.

CAPITOLO 3

**Messa a punto del metodo di analisi
chemiometrica basata su dati NMR**

3.1. Campioni di grezzo

72 campioni di petrolio grezzo, gentilmente forniti dalla SARAS Raffineria (SARAS S.p.A., Sarroch, Italia), sono stati raccolti in questo periodo di 3 anni di tesi per lo sviluppo di modelli matematici di predizione delle proprietà dei grezzi. I campioni derivano da 28 punti di estrazione provenienti da diverse aree geografiche, dislocate in tutto il mondo e mostrano perciò caratteristiche differenti e ampiamente variabili a seconda dell'origine geografica. Anche quelli derivanti dalla stessa macro area possono essere molti diversi a seconda del giacimento. Inoltre, anche grezzi provenienti dallo stesso giacimento possono presentare, nel tempo, caratteristiche diverse. Sono state preparate 20 miscele di grezzi in laboratorio, a partire da 6 grezzi, per incrementare ulteriormente la variabilità del set di dati. In totale sono stati utilizzati 92 campioni di grezzo. Per il dettaglio della preparazione delle miscele si rimanda al capitolo 5 paragrafo 5.1.1.

Per rappresentare tutte le possibili differenze tra i grezzi, sono stati raccolti campioni diversi della stessa tipologia, quindi derivanti dallo stesso giacimento. In particolare, grezzi che mostravano una grande variabilità all'interno della tipologia, sono stati acquisiti in un numero maggiore (almeno 5) rispetto a quelli più stabili, di cui sono stati raccolti almeno due esemplari. Un numero limitato di grezzi sono presenti come campioni singoli, in quanto non disponibili altri dello stesso tipo.

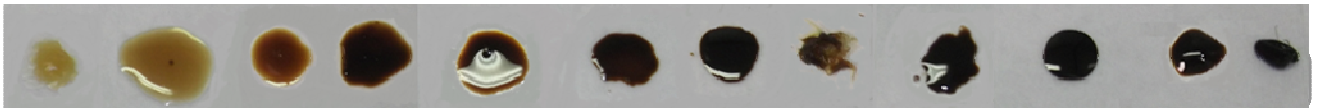


Figura 3.1 Esempi di diverse tipologie di petroli grezzi utilizzati.

Nella seguente figura sono le aree geografiche di provenienza dei grezzi esaminati.



Figura 3.2 Giacimenti di provenienza dei petroli grezzi utilizzati (1).

3.2. Messa a punto del metodo analitico

Tutte le fasi e i parametri che influenzano lo sviluppo del metodo, quali campionamento, elaborazione degli spettri ^1H NMR e pretrattamenti della matrice dei dati, sono state studiate per trovare le migliori condizioni e i parametri più adatti per il raggiungimento dello scopo, infatti il perfetto metodo analitico di processo dovrebbe essere affidabile, non invasivo e facile da adattare ai sistemi di operativi in tempo reale.(2)

Le fasi riguardanti l'acquisizione degli spettri, il pretrattamento dei dati spettrali e la scelta dei metodi di normalizzazione della matrice \mathbf{X} sono state sviluppate parallelamente, in quanto la messa a punto del metodo ha previsto, come metodo di controllo, l'utilizzo di metodi di analisi chemiometrica, come l'analisi delle componenti principali o PCA.

3.2.1. Parametri di acquisizione degli spettri ^1H NMR

Gli spettri protonici utilizzati per la messa a punto del metodo analitico, e quelli usati per la costruzione dei modelli chemiometrici, sono stati acquisiti con uno

spettrometro Varian 300 Unity INOVA (Varian Inc., Palo Alto, CA (USA) che opera alla frequenza di 299.905 MHz.

E' stato necessario ottenere un unico set di parametri di acquisizione applicabile a tutte le tipologie di grezzi analizzati in questo periodo di tesi. L'acquisizione è stata realizzata con una finestra spettrale di 4382 Hz, pari a 14.6 ppm, e con pulso della magnetizzazione di 90° ($\pi/2$) della durata del di 8.1 μ s. Gli spettri sono stati acquisiti alla temperatura di 25°C. Numerose prove con diverse tipologie di grezzi per la misura del tempo di rilassamento T_1 , hanno portato alla determinazione del tempo di rilassamento più lungo per questi campioni di 3 s per i segnali alifatici del grezzo meno viscoso, si è quindi scelto di utilizzare un *delay* tra due transienti successivi di 30 s per garantisce che tutti i protoni di tutte le tipologie di campioni siano completamente rilassati. La sequenza è completata dall'impostazione di un tempo di acquisizione $at = 1.5$ s. Il numero di transienti stimato per l'acquisizione di spettri con un buon rapporto segnale/rumore è di 128.

In figura 3.3 sono riportati gli spettri ^1H NMR, di due campioni di grezzo aventi diversi valori di viscosità. Come si può notare dalla la figura 3.3, riferita all'analisi ^1H NMR di campioni di grezzo, nonostante i campioni non siano diluiti, a 300 MHz, la risoluzione spettrale e la qualità degli spettri sono in generale buone, e in alcuni casi (grezzi leggeri), sono sorprendentemente elevate. Comunque, soprattutto per i grezzi pesanti la presenza di un certo grado di *overlapping* e di segnali allargati ha reso difficile l'assegnazione dei singoli picchi. È comunque possibile individuare aree spettrali attribuibili ai composti alifatici, naftenici, e aromatici. In tabella 3.1 sono riportati i *chemical shift* delle principali classi di molecole che sono state assegnate negli spettri dei grezzi. Le assegnazioni sono state eseguite anche riferendosi ai dati presenti in letteratura (3).

3.

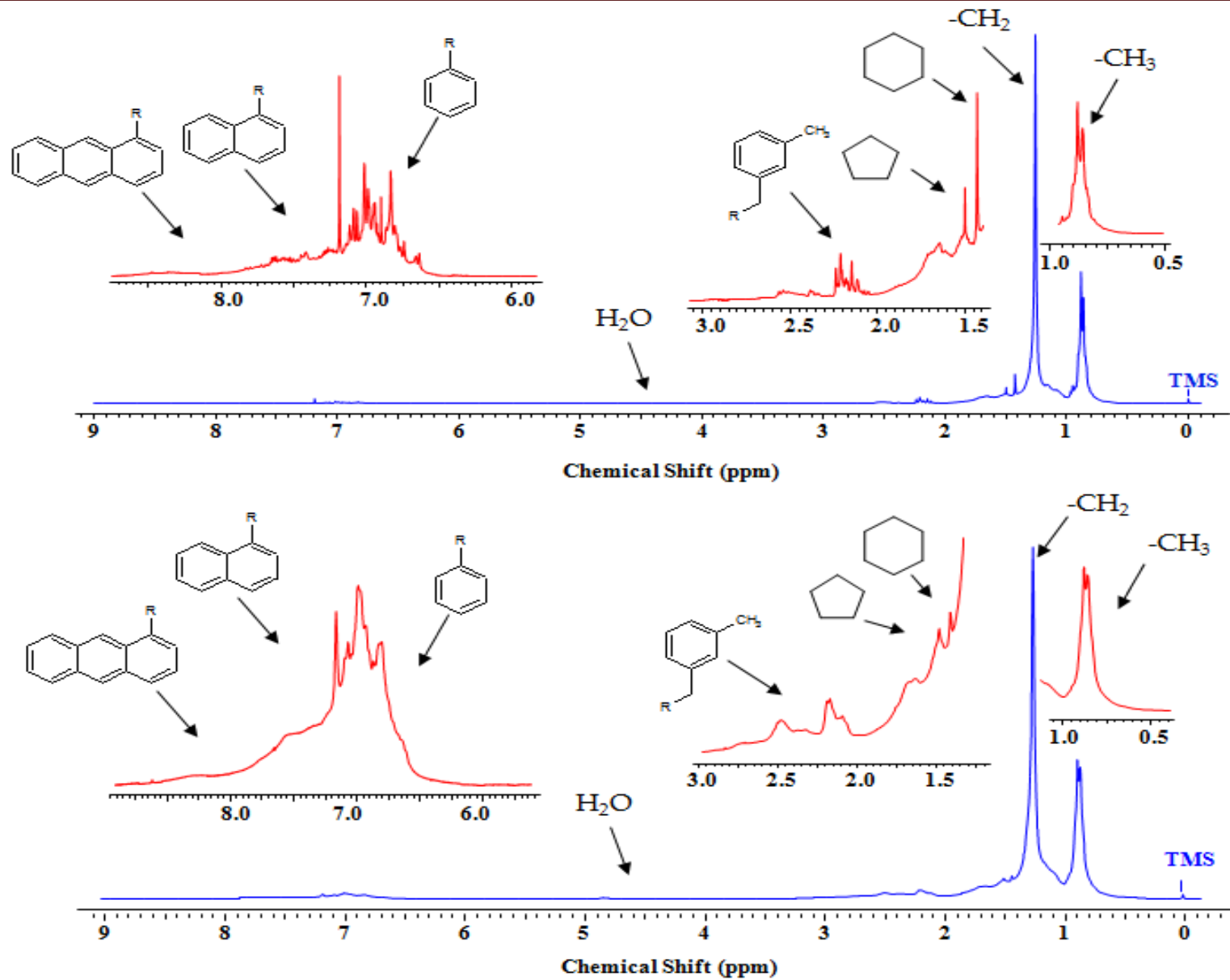


Figura 3. Spettri ^1H NMR di due grezzi: il campione a) è meno viscoso del campione b).

CAPITOLO 3

Tabella 3.2 Range di chemical shift dei gruppi funzionali delle principali classi molecolari. I valori sono riferiti al TMS. .

<i>Aliphatici</i>	ppm
CH ₃	0.5 – 1.0
CH ₃ β-aromatici	1.2 – 1.3
CH ₂	1.0 – 1.4
CH ₂ β-aromatici	1.5 – 1.6
CH	1.4 – 1.6
CH ₃ α-aromatici	2.0 – 2.5
CH ₂ αaromatici	2.5 – 2.8
CH α-aromatici	2.8 – 3.1
<i>Naphtheni</i>	ppm
CH _{2(ax)} β- γ- δ-aromatici	1.1 – 1.5
CH _{2(eq)} β- γ- δ-aromatici	1.6 – 2.0
CH α-aromatici	2.5 – 2.8
Cicloesano	1.4 – 1.5
Ciclopentano	1.4 – 1.5
<i>Aromatici</i>	ppm
Benzene	7.2
Mono-aromatici	6.3-7.2
Di-aromatici	7.2-8.3
Poli-aromatici	8.3-9.3
H ₂ O	4.6-4.9

3.2.2. Campionamento e stabilità del grezzo

Il campionamento è una fase fondamentale della messa a punto del metodo analitico, in quanto consente di selezionare una porzione omogenea e rappresentativa del campione, ed è quindi importante ai fini della determinare le caratteristiche fondamentali del petrolio grezzo in esame. Il campione è determinante ai fini di un corretto risultato analitico, tanto che la precisione dell'analisi può essere vanificata se il prelievo della matrice non è stato eseguito correttamente.

Il primo problema che ci si è posti è se la procedura di campionamento adottata fosse ripetibile e se il tempo che intercorre tra l'arrivo del campione, la sua analisi dettagliata e il successivo campionamento dopo un periodo di archiviazione determinino modifiche sul campione e sulle sue proprietà. La procedura di campionamento adottata è riferita ad una porzione di grezzo precedentemente prelevato dalla nave che lo trasporta con un sistema di campionamento automatico. Il campione risultante, circa 10 Kg, omogeneo e rappresentativo del carico, viene posto in una latta che arriva presso il laboratorio della Sartec. Qui viene ulteriormente separato in due sub-campioni che vengono sigillati e conservati in un frigorifero a 4°C circa. Uno dei due sub-campioni sarà destinato al *crude assay*, l'altra, di circa 1 L, viene posta in una bottiglia di vetro ambrato da cui viene eseguito il campionamento per le misure NMR. La procedura di campionamento per l'analisi NMR prevede che il grezzo venga lasciato a temperatura ambiente per due ore, in seguito alle quali la bottiglia viene agitata dall'alto verso il basso per 15 volte, in modo da avere un campione omogeneo e rappresentativo. A questo punto viene eseguito il prelievo. Si ottiene così un sub-sub-campione, a cui ci si riferirà da ora in avanti come "campione", che viene posto in una *vial* da 10 mL e conservato in freezer a circa -12 °C.

È noto che il petrolio sia costituito anche da una componente leggera tra C1 e C6 (numero di atomi di carbonio che formano una catena lineare o ramificata), la cui temperatura di ebollizione è pressoché pari a quella ambiente. La perdita di questa

frazione, estremamente volatile, può generare modifiche nella composizione del campione, soprattutto in fase di campionamento, nello stoccaggio e durante la preparazione del campione per l'analisi NMR. Tali modifiche possono influire sull'analisi NMR e di conseguenza sulla successiva analisi chemiometrica. È quindi importante che, nel periodo in cui il campione viene conservato nel freezer, questo mantenga intatte le sue caratteristiche. Alcuni petroli grezzi, in particolare i grezzi leggeri o *light*, hanno una componente volatile maggiore rispetto agli altri e sono quindi più soggetti a variazioni di composizione. Fortunatamente, in tali grezzi la risoluzione spettrale è tale da poter identificare negli spettri alcuni componenti rappresentativi della frazione volatile, quali cicloesano, ciclopentano e benzene, inoltre questi campioni sono poco viscosi e più facili da maneggiare a temperatura ambiente. Per verificare se, in seguito alle procedure di campionamento e conservazione, si possono avere perdite di questi componenti molecolari, spettri ^1H NMR di campioni del grezzo *light* sono stati acquisiti a diversi intervalli di tempo acquisiti dopo aver, ogni volta, preparato ex-novo. Si riporta in figura 3.3 la misura % degli integrali dei segnali NMR del cicloesano, del ciclopentano e del benzene negli spettri acquisiti nel tempo.

Come si può osservare dalla figura 3.3, per ogni spettro ^1H NMR del grezzo leggero, non si rileva una diminuzione della concentrazione di questi composti e i valori degli integrali di cicloesano, ciclopentano e benzene risultano costanti nell'arco di tempo considerato. L'errore percentuale calcolato sulla variazione dell'area di ogni picco e riportato in figura da barre di errore, non supera il 2% e rientra nell'errore sperimentale. Si può quindi concludere che, adottando la procedura di campionamento sopra descritta e conservando il campione di grezzo in freezer il grezzo non subisce variazioni composizionali.

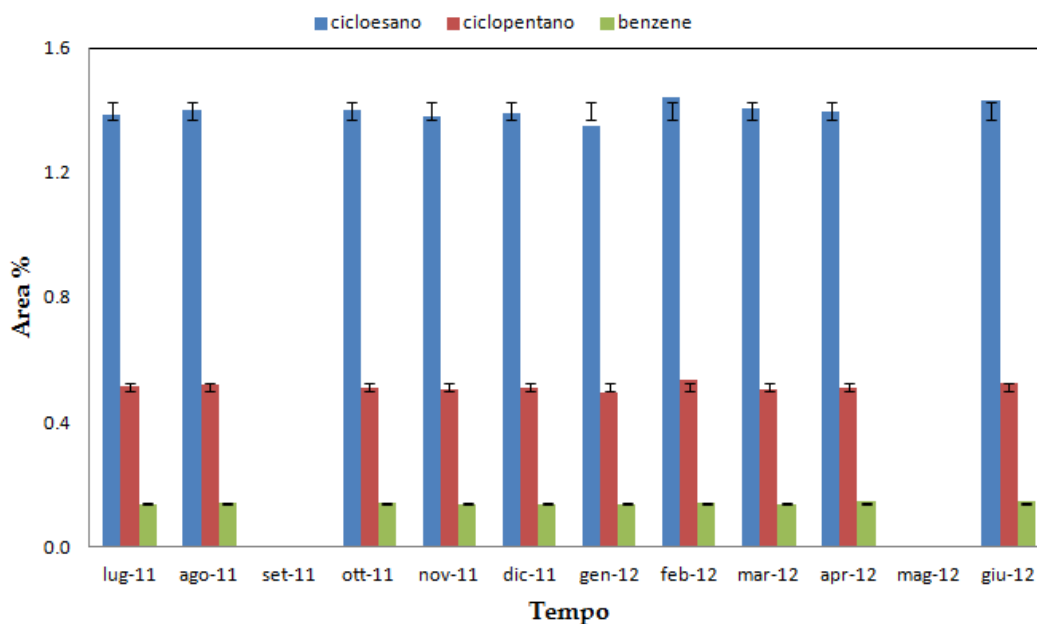


Figura 3.3 Valori % degli integrali dei segnali del cicloesano, ciclopentano e benzene in spettri ^1H NMR di un campione acquisiti in tempi diversi.

3.2.3. Interazione solvente-soluto

Generalmente le acquisizioni degli spettri ^1H NMR vengono eseguite diluendo la matrice in esame in un solvente deuterato. Il più comunemente utilizzato per l'analisi del petrolio grezzo e delle sue frazioni è il CDCl_3 . Nel primo periodo di lavoro, come da prassi, gli spettri ^1H NMR sono stati acquisiti in soluzione al 5% v/v. In particolare, è stato scelto un campione di grezzo, di caratteristiche intermedie, di viscosità e densità media, che è stato acquisito quattordici volte alla stessa diluizione (5% v/v) in CDCl_3 . Dall'analisi degli spettri ottenuti, allineati ponendo il TMS a 0.00 ppm, è emerso che alcuni segnali variavano la loro posizione, nonostante la concentrazione relativa solvente/soluto fosse uguale per tutti gli spettri. Questi *shift* sono più evidenti nelle regioni spettrali corrispondenti ai segnali aromatici e ai $-\text{CH}_n$ direttamente legati agli anelli aromatici (α -posizione). In figura 3.4, sono riportati 14 spettri sovrapposti, allineati al TMS, lo *shift* dei segnali è evidente. Inoltre anche la distanza tra il segnale del CDCl_3 e quello del benzene cambia in maniera non prevedibile.

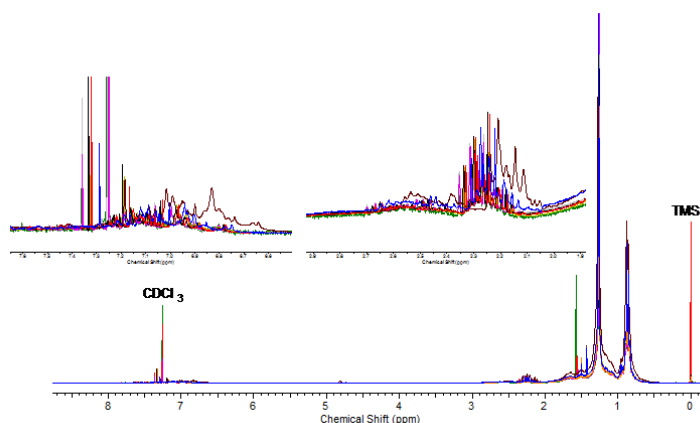


Figura 3.4 Spettri ^1H NMR di diversi campioni dello stesso grezzo in CDCl_3 al 5%, con espansioni dei segnali aromatici e dei CH_α in α agli anelli aromatici.

La letteratura suggerisce che si possa, talvolta, formare un addotto tra il CH del solvente e l'anello dei sistemi aromatici(4). Per avere una stima della variabilità, sono state eseguite altre prove formulando soluzioni soluto/solvente a concentrazione crescente. In tabella 3.3 è riportata la distanza misurata in Hz tra il segnale del CH del solvente e il -CH del benzene in funzione delle concentrazioni percentuali soluto/solvente ($\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{H}_6$).

Tabella 3.3 Variazioni di chemical shift in funzione di concentrazioni soluto/solvente.

Concentrazione di C_6H_6 in CDCl_3 (%)	$\Delta\text{C}_6\text{H}_6\text{-CDCl}_3$ (Hz)
0	–
1,5	30.57
3	31.27
5	40.53
20	42.61
36	46.55
50	85.92
100	–

Si è osservato che la distanza tra il segnale del solvente e quello del benzene aumenta con l'aumentare della concentrazione di grezzo nella soluzione. Questo significa che si potrebbero avere degli *shift* dei segnali sia in spettri dello stesso grezzo, preparato in rapporti leggermente diversi con il solvente, sia in spettri di grezzi diversi, preparati alla stessa concentrazione, aventi quantità di benzene diverse e non note. Questi spostamenti non sono compatibili con il tipo di analisi che si intende mettere a punto in quanto introducono una variabilità non controllabile. Inoltre non si può escludere, vista la complessità della composizione delle miscele di petrolio, che altre specie in esso presenti formino con il solvente degli addotti con analogo effetto sullo *shift* chimico dei segnali.

La maggior parte dei lavori riportati in letteratura adottano comunemente la pratica di diluire l'analita in solvente deuterato per assicurarsi una buona risoluzione dei segnali e un buon livello di *lock*. Sfortunatamente però, questo modo di operare non è adatto per la costruzione di un robusto modello chemiometrico-predittivo.

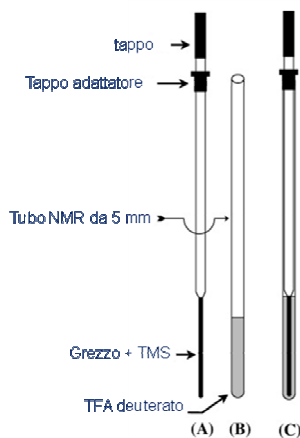


Figura 3.5 (A) Provetta coassiale, (B) tubo NMR da 5 mm, (C) provetta con capillare (5).

In questo lavoro si è quindi scelto di evitare l'interazione del solvente con il grezzo usando due provette coassiali, ossia una provetta più stretta che viene inserita all'interno di un'altra, nella quale viene versato il grezzo con il TMS, ed una di diametro maggiore, esterna, in cui viene messo il solvente. Dal momento che il solvente è separato dal grezzo, e quindi non è necessario che sia miscibile con il

soluto, è stato scelto un solvente che cadesse al di fuori delle regioni spettrali di interesse, l'acido trifluoroacetico deuterato (TFA). In questo modo è stato possibile acquisire spettri di grezzo tal quale, evitando interazioni con il solvente, mantenendo comunque il segnale di *lock*.

3.2.4. Ripetibilità dell'acquisizione dei dati spettrali

Una parte fondamentale della messa a punto di un metodo analitico da applicare a sistemi di controllo *online* su scala industriale, è la verifica dell'assenza di effetti di tipi strumentale. Per stimare l'entità delle differenze tra spettri di uno stesso grezzo o grezzi diversi attribuibili a fattori strumentali, sono state eseguite delle prove di ripetibilità strumentale. Per questo scopo sono stati scelti tre grezzi, con viscosità differenti: il grezzo U, il grezzo S e il grezzo B. Sono stati ideati due disegni sperimentali che mettessero in evidenza l'eventuale variazione dello strumento nelle ore di una stesa giornata, tra un giorno e tra una settimana e l'altra. Il disegno sperimentale 1 ha previsto l'acquisizione di spettri dei grezzi U e S nel corso di una settimana con le seguenti modalità: gli spettri del grezzo U e del grezzo S sono stati acquisiti a giorni alterni, per 11 volte consecutive nell'arco della stessa giornata, impostando la modalità automatica di shimatura tra una acquisizione e l'altra. Si sono ottenuti così 22 spettri totali per il grezzo U e 22 per il grezzo S. Nel disegno sperimentale 2, si ripetono le stesse procedure, con l'unica differenza che viene eseguito in un periodo successivo utilizzando il grezzo B e lo stesso grezzo S usato nel disegno sperimentale 1. In figura 3.6 viene mostrato lo schema di entrambi i disegni sperimentali.

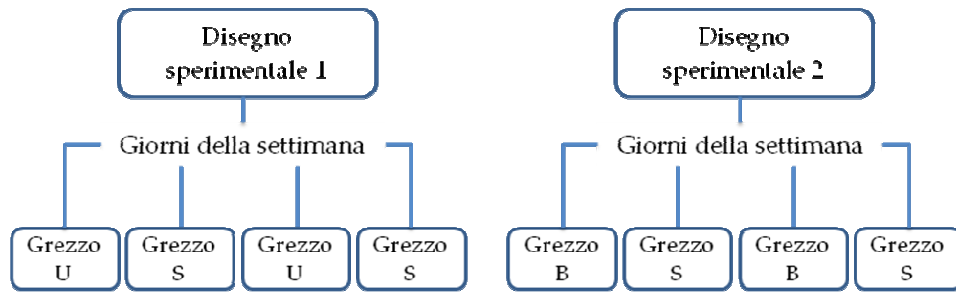


Figura 3.6 Schema dei disegni sperimentali 1 e 2.

Gli spettri raccolti vengono elaborati e suddivisi in *bins* e sottoposti ad analisi chemiometrica, in particolare la PCA, e i risultati visualizzati tramite lo *scores plot* ottenuto dalle prime due componenti principali. Come mostrato in figura 3.7, gli spettri ottenuti da entrambi i disegni sperimentali si dispongono nello spazio individuato dalle prime due PC, che da sole spiegano il 99% della varianza, formando tre raggruppamenti, detti cluster, ognuno dei quali rappresenta una tipologia di grezzo.

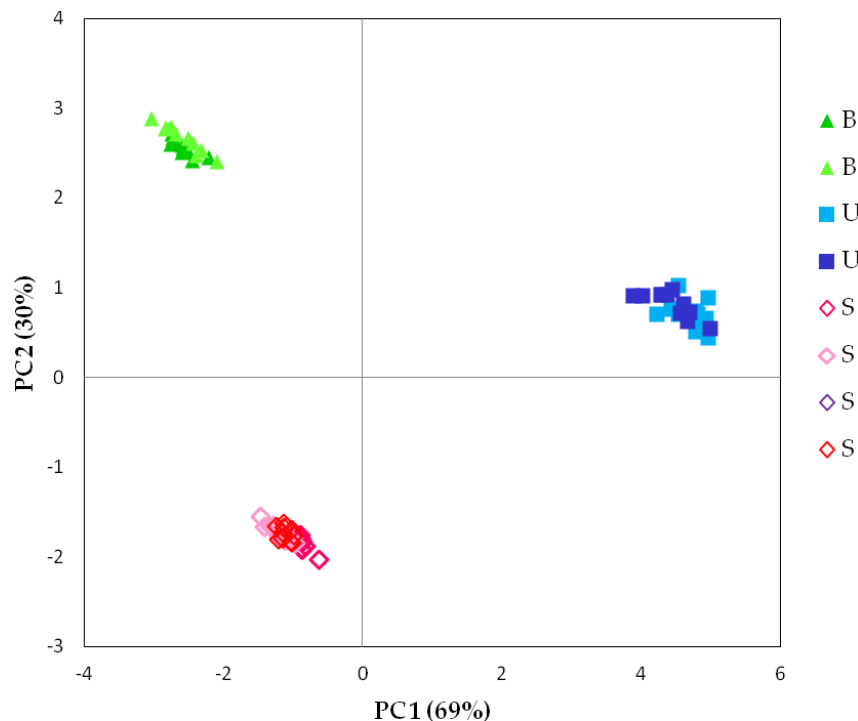


Figura 3.7 Scores plot degli spettri acquisiti per la verifica della ripetibilità di acquisizione. Le ripetizioni degli stessi grezzi nella prova 1 e nella prova 2, sono identificati con tonalità diverse.

Applicando le equazioni 2.16, 2.17 e 2.18, riportate nel capitolo 2 paragrafo 2.3.1.1, per calcolare la distanza ai valori degli *scores* per i campioni dei grezzi U, S e B, e pesando i baricentri per i valori delle varianze spiegate dalla PC1 e PC2, si ottengono i gradi di separazione riportati in tabella 3.4.

Tabella 3.4 Gradi di separazione tra due tipologie di grezzi.

Cluster	Grado di separazione inter-cluster
Grezzo U-Grezzo S	6.3
Grezzo U-Grezzo B	5.1
Grezzo B-Grezzo S	9.0

In tabella 3.5 sono invece riportate, per ogni raggruppamento, le distanze calcolate tra ogni campione e il baricentro.

Tabella 3.5 Gradi di separazione tra campioni della stessa tipologia di grezzo.

Cluster	Grado di separazione intra-cluster
Grezzo S	0.73
Grezzo U	0.64
Grezzo B	0.51

Dalle tabelle si evince che la separazione tra un *cluster* e l'altro (inter-cluster) è molto maggiore della separazione tra una ripetizione e l'altra all'interno dello stesso raggruppamento (intra-cluster). Più è grande il grado di separazione, migliore è la classificazione della PCA. In questo caso un più alto valore di separazione tra *cluster* di grezzi della stessa tipologia indica che le condizioni strumentali sono abbastanza stabili da non inficiare l'analisi chemiometrica, sia nel breve tempo, che tra un giorno e il successivo, o ancora in un ampio arco di tempo. Dalla PCA emerge che la variabilità delle condizioni strumentali nel tempo è trascurabile rispetto alle differenze intrinseche tra le tipologie di campioni analizzate.

3.2.5. Fattori NMR che influenzano l'analisi chemiometrica

In questa fase preliminare sono stati analizzati i fattori NMR riguardanti il *processing* e le caratteristiche degli spettri che possono influenzare l'analisi chemiometrica.

Questi fattori sono:

- correzione della fase;
- correzione della linea di base;
- spostamento chimico o *chemical shift*;
- allargamento dei segnali.

Per poter capire come la variazione di questi fattori possa influenzare l'analisi chemiometrica, uno stesso FID di un qualsiasi grezzo è stato elaborato diverse volte modificando ognuno dei fattori, presi singolarmente. Osservando il grafico dei *loadings* in una dimensione, della PC1 e della PC2, è possibile distinguere la forma corrispondente di ciascun effetto. Questo studio permetterà di controllare, durante l'analisi dell'intero set di dati, se i risultati ottenuti siano in qualche modo influenzati da fattori di processing, piuttosto che dalle proprietà dei grezzi (6) (7) (8) (9) (10) (11).

3.2.5.1. Correzione della fase e della linea di base

Gli aspetti più importanti nell'elaborazione di uno spettro riguardano le correzioni della fase e della linea di base (10) (11). Il loro controllo è fondamentale poiché la non uniformità esecutiva di queste fasi di processing può introdurre variabilità impropria nell'analisi chemiometrica. Essendo correzioni manuali, è necessario stabilire una procedura che consenta di eseguirle al meglio, in modo che sia per i grezzi leggeri che mostrano spettri più risolti, sia per i grezzi pesanti, caratterizzati da segnali larghi e per i quali la correzione della fase risulta più difficile, la procedura sia sempre la stessa. Inoltre, da una corretta fasatura deriva una più facile correzione

della linea di base. Anche se dipendenti l'uno dall'altro, questi fattori verranno trattati separatamente.

Per valutare l'effetto sull'analisi chemiometrica di una errata correzione della linea di base, lo spettro derivante dal uno stesso FID, relativo ad un campione di grezzo generico, è stato debitamente messo fuori fase per 10 volte aumentando ogni volta di 1 i valori $Ph0$ e $Ph1$ rispetto ai valori iniziali, $Ph0 = 124.9$ e $Ph1 = 0.2$; sono stati ottenuti così 10 spettri che differiscono tra loro solo nella fase. Ogni spettro è stato poi elaborato, impostato il TMS a zero, corretto nella linea di base, suddivisi in *bins* e normalizzati con il *mean centering*. Per valutare l'effetto e la forma della correzione della fase, si esegue la PCA, di cui si analizzano i *plot* degli *scores* e dei *loadings* in figura 3.9 e 3.10.

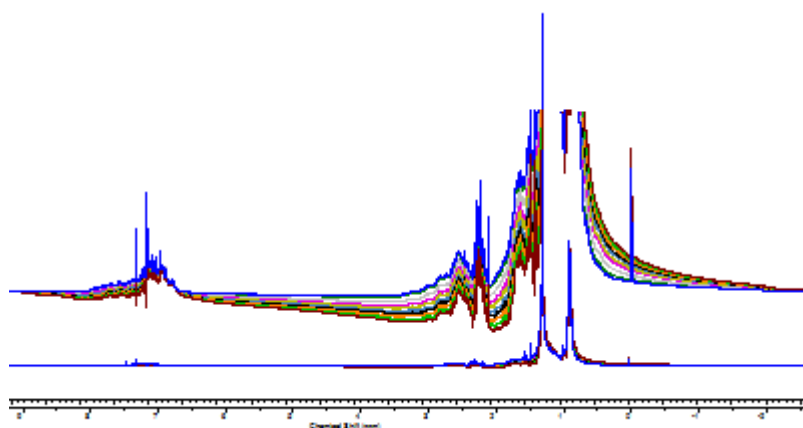


Figura 3.8 Spettri ottenuti da un FID con diversi valori di fase.

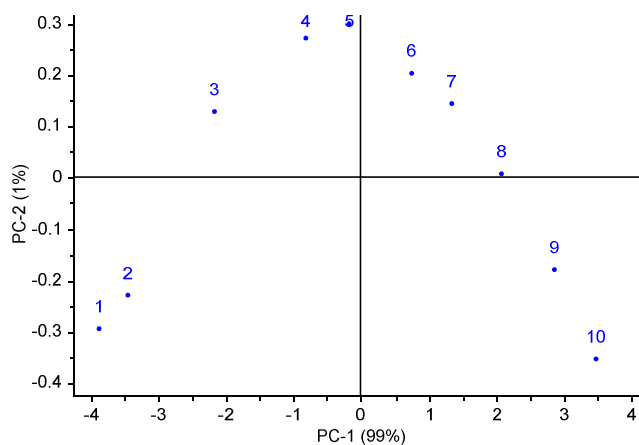


Figura 3.9 Scores plot PC1 vs PC2 di spettri ottenuti da un FID con diversi valori di fase.

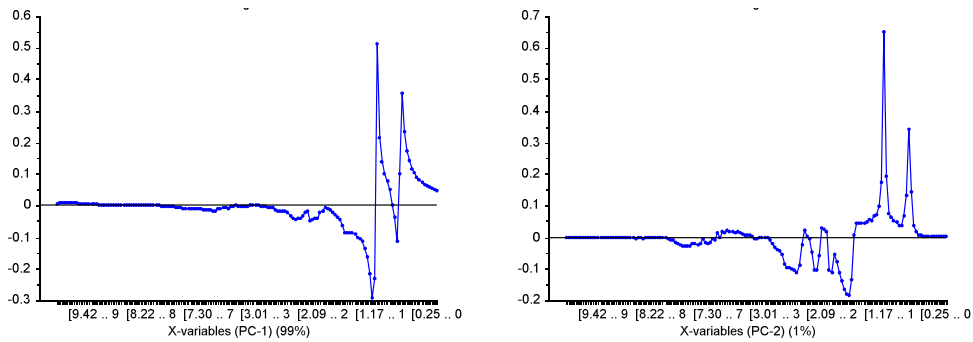


Figura 3.10 Loadings plot monodimensionali di PC1 e PC2 di spettri ottenuti da un FID con diversi valori di fase.

L'andamento degli *scores* a forma di ferro di cavallo è legato all' andamento crescente dei valori di $Ph0$ e $Ph1$ imposti, mentre i *loadings* della PC1, che spiegano il 99% della varianza, mostrano la forma di una correzione di fase errata, unica differenza tra gli spettri usati per questa analisi. Sembrerebbe che i segnali meno intensi dello spettro risentano meno di questo effetto. La seconda componente, che spiega solo l'1% della varianza, richiama la forma dell'intensità. Tale differenza di intensità in realtà non esiste, si tratta dello stesso spettro, ma è semplicemente una conseguenza della correzione di fase sbagliata.

Per quanto riguarda invece la correzione della linea di base, da un unico FID sono stati ottenuti 7 spettri, di cui uno senza correzione della linea di base, e gli altri con linee di base differenti usando punti *random*. TMS a 0 ppm, *binning* e *mean centering* completano l'elaborazione degli spettri.

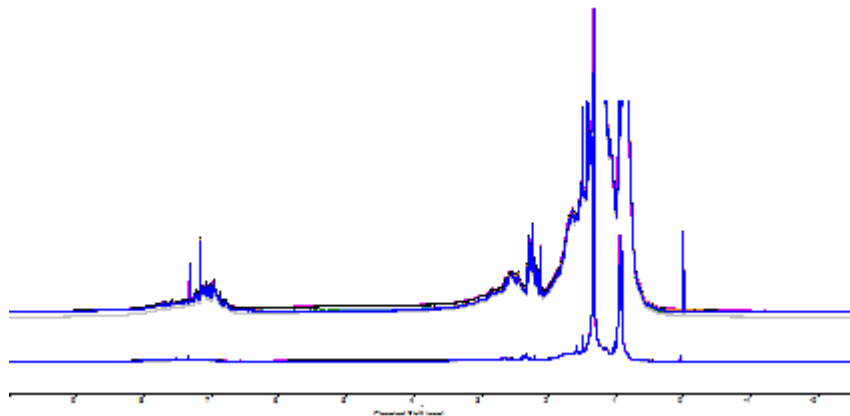


Figura 3.11 Spettri ottenuti da un FID con diverse linee di base.

Dalla PCA sono stati analizzati l'effetto e la forma della correzione della linea di base. in figura 3.12 e 3.13 di mostrano i grafici degli *scores* e dei *loadings* relativi alle PC1 e PC2.

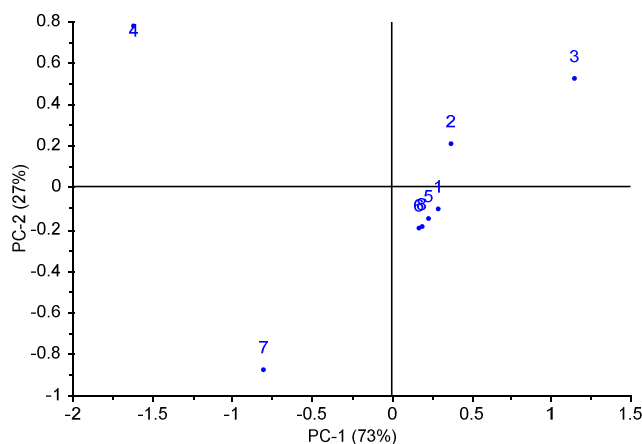


Figura 3.12 Scores plot PC1 vs PC2. Spettri ottenuti da un FID con diverse linee di base.

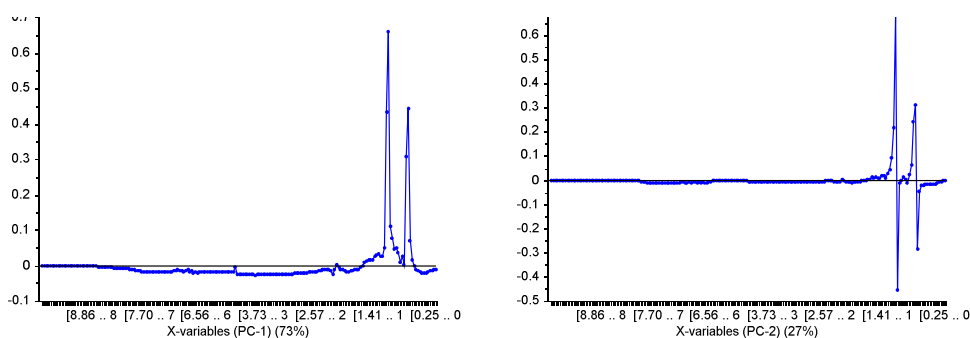


Figura 3.13 Loadings plot monodimensionali di PC1 e PC2. Spettri ottenuti da un FID con diverse linee di base.

Gli *scores* non mostrano un andamento regolare poiché le correzioni della linea di base sono state eseguite considerando punti random dello spettro. I *loadings* della prima componente, che spiegano il 73% della varianza, mostrano la componente della forma spettrale risultante da una correzione di linea di base errata, unica differenza tra gli spettri usati per questa analisi. La seconda componente, che spiega il 27% della varianza, richiama la forma dello *shift*. Una linea di base fatta male ha effetti sia sull'intensità dei segnali, sia sullo *shift*.

3.2.5.2. *Chemical shift*

Se due grezzi hanno caratteristiche chimico-fisiche simili, è probabile che la maggior parte dei loro segnali NMR abbiano *chemical shift*, allargamento e intensità simili.

Di norma il segnale NMR di campioni liquidi ha la forma di una curva lorentziana, tuttavia, per effetto di alcuni parametri quale ad esempio la viscosità, la curva può mostrare caratteristiche, in diverse percentuali, di forma gaussiana. Gli spettri ^1H NMR dei campioni di petrolio grezzo, essendo altamente viscosi, sono meglio rappresentati da curve gaussiane (6) (7).

La curva gaussiana è rappresentata dalla funzione:

$$f(x) = h^{-\frac{x^2}{\sigma^2}} + b \quad (3.1)$$

in cui i parametri h , x , σ e b rappresentano rispettivamente l'altezza del picco, il *chemical shift*, l'ampiezza a metà altezza e la linea di base.

L'effetto delle variazioni di *chemical shift* e di allargamento del segnale sull'analisi chemiometrica è stato valutato simulando le differenze che possono emergere dalla sovrapposizione di due funzioni gaussiane. Infatti, la curva differenza può essere direttamente confrontata con il grafico dei *loadings*, che, se riferito alla PC1, non è altro che la differenza più rilevante registrata tra gli spettri dei campioni. Per questo studio dapprima ci si pone in un caso ideale in cui le due gaussiane calcolate, presentano la stessa posizione x , la stessa ampiezza σ , la stessa altezza h e la stessa linea di base b , come in tabella 3.6. In questo caso, non esiste alcuna differenza tra i due picchi e il grafico della funzione differenza risulta una linea piatta uguale a zero.

Tabella 3.6 Parametri delle funzioni gaussiane di due picchi.

parametri	Picco 1	Picco 2
x	20	20
σ	3	3
h	7.5	7.5
b	0	0

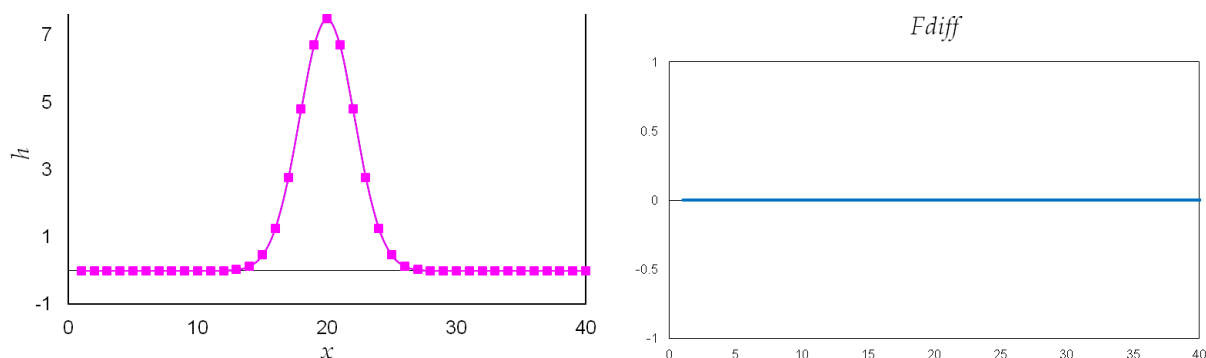


Figura 3.14 Grafico di due gaussiane e della loro differenza.

Invece, variando x (*chemical shift*) e mantenendo invariati gli altri parametri, come riportato in tabella 3.7, si simula lo *shift* dei segnali. La funzione differenza assume un andamento a s rovesciata, come mostrato in figura 3.15.

Tabella 3.7 Parametri delle funzioni gaussiane di due picchi.

parametri	Picco 1	Picco 2
x	20	21
σ	3	3
H	7.5	7.5
B	0	0

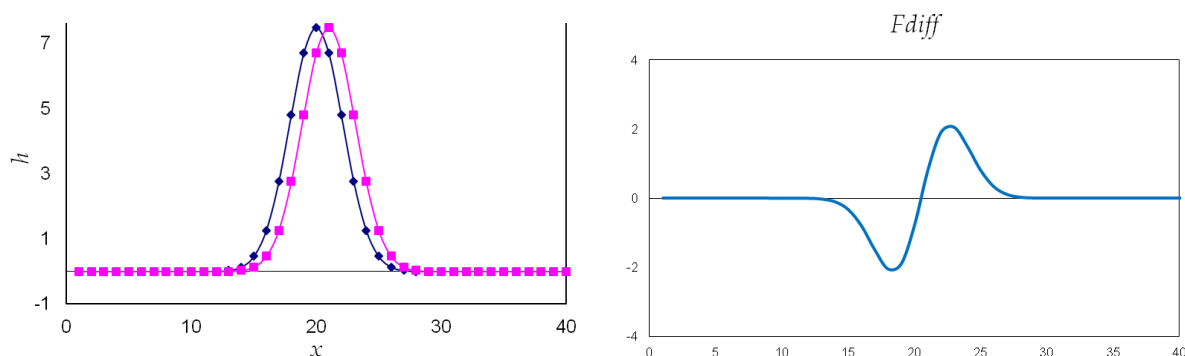


Figura 3.15 Grafico di due gaussiane e della loro differenza.

Per capire meglio cosa succede quando si analizzano spettri ^1H NMR, partendo da uno stesso FID, sono stati ottenuti più spettri che differiscono tra loro solo per lo *shift* dei segnali. In particolare, il FID di un generico grezzo, è stato elaborato 20 volte spostando il segnale del TMS di un valore casuale compreso tra 0.000 ppm e 0.009

ppm. Gli spettri sono poi stati elaborati con le stesse procedure, stesso *binning*, normalizzazione e *mean centering*.

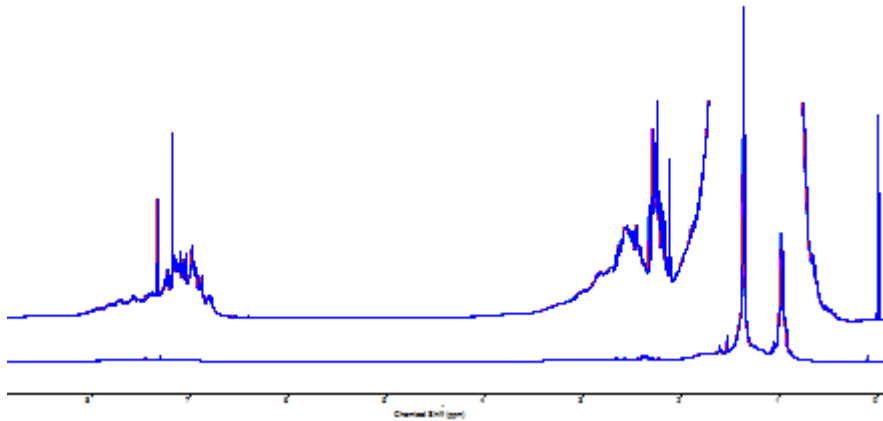


Figura 3.16 Spettri ottenuti da un unico FID con diversi valori dello zero di riferimento del TMS.

Per valutare l'effetto dello *shift* del segnale sull'analisi chemiometrica, è stata eseguita una PCA e sono stati analizzati gli *scores* e i *loadings plot* delle prime due componenti, mostrati in figura 3.17 e 3.18.

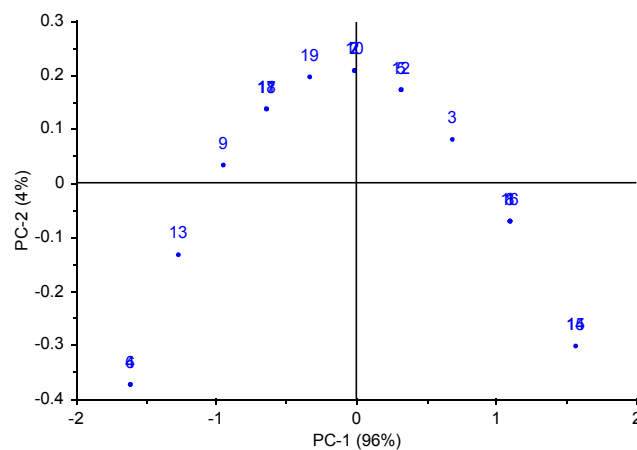


Figura 3.17 Scores plot di 20 spettri.

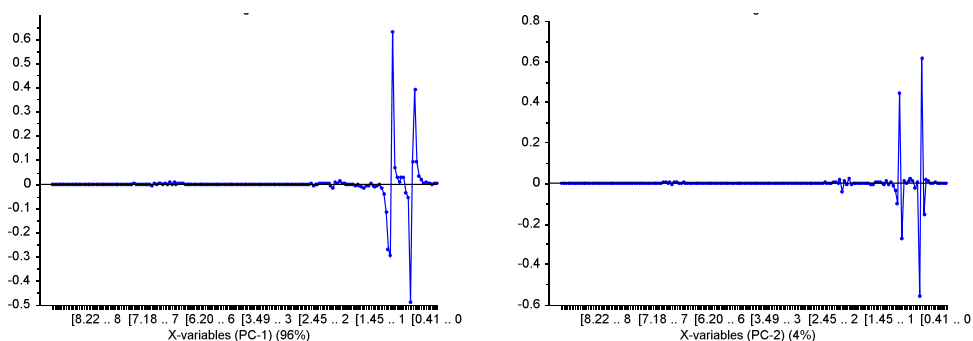


Figura 3.18 Loadings plot in una dimensione per la PC1 e per la PC2 di spettri ottenuti da un unico FID con diversi valori dello zero di riferimento del TMS.

La andamento degli *scores* a forma di ferro di cavallo è legato alla simmetria nei valori di *shift* imposti, mentre i *loadings* della prima componente, che spiegano il 96% della varianza, mostrano la forma dello spostamento chimico, unica differenza tra gli spettri usati per questa analisi. Questo effetto si osserva in tutto lo spettro, quindi sia per i segnali alifatici che per quelli aromatici. La seconda componente, che spiega solo il 4% della varianza, richiama la forma dell'allargamento, in realtà rappresenta un falso allargamento dovuto alla differenza tra gli spettri shiftati e lo spettro residuo.

3.2.5.3. Allargamento

Anche in questo caso si simulerà un picco NMR ideale con una curva gaussiana (10) (11). Per simulare l'effetto legato alla diversa larghezza dei segnali, sono state calcolate due gaussiane che presentano la stessa posizione x , la stessa altezza h , la stessa linea di base b , ma diversa ampiezza a metà altezza σ .

Tabella 3.8 Parametri delle funzioni gaussiane di due picchi.

parametri	Picco 1	Picco 2
x	20	20
σ	3	2
h	7.5	7.5
b	0	0

3.

In questo caso la funzione differenza si presenta nella forma di una W. Questo tipo di allargamento dei picchi si osserva quando due campioni hanno concentrazione differente, quindi un diverso valore dell'area del picco.

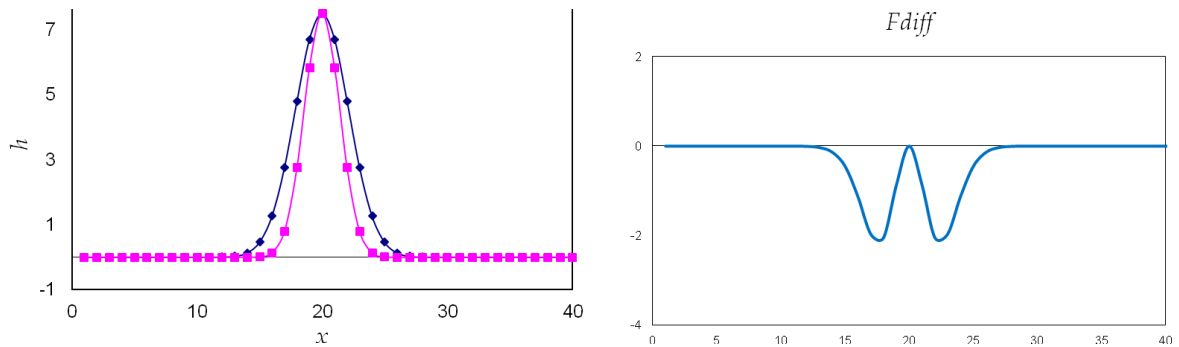


Figura 3.19 Grafico di due gaussiane e della loro differenza.

Nel caso in cui le aree dei segnali siano le stesse, l'allargamento che si osserva è dovuto solo a disomogeneità del campo e la forma della funzione differenza cambia. Questo fenomeno è simulato variando anche il parametro altezza h (tabella 3.9).

Tabella 3.9 Parametri delle funzioni gaussiane di due picchi.

parametri	Picco 1	Picco 2
x	20	20
σ	3	2
h	6.5	7.5
b	0	0

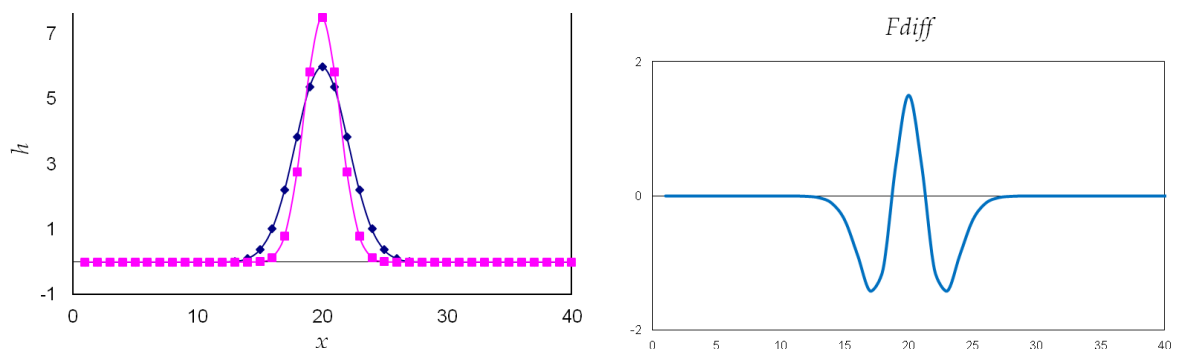


Figura 3.20 Grafico di due gaussiane e della loro differenza.

Per simulare la diversa ampiezza dei segnali di uno spettro ^1H NMR, il solito FID è stato elaborato 11 volte, impostando un valore di LB (rif.) tra 0 e 10 Hz. Gli spettri vengono quindi corretti nella fase e nella linea di base, divisi in *bins* e normalizzati.

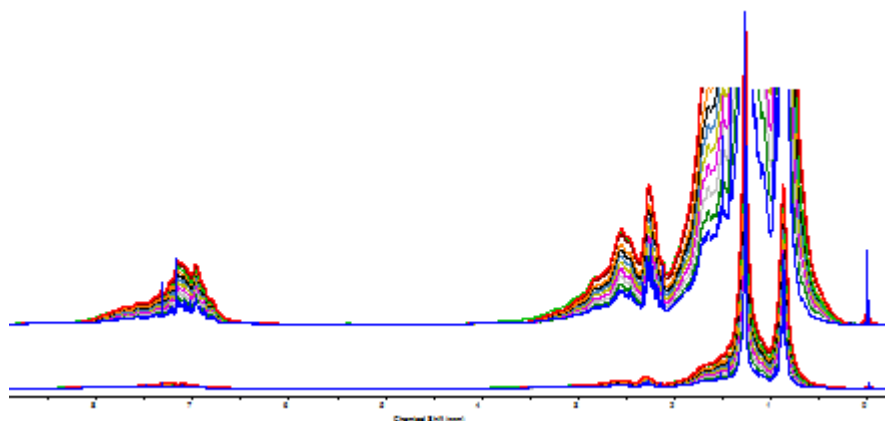


Figura 3.21 Spettri ottenuti da un FID con diversi valori di LB.

Per valutare l'effetto e la forma dell'allargamento dei picchi, dalla PCA sono stati studiati i grafici degli *scores* e dei *loadings*, riportati in figura 3.22 e 3.23. Nello *score plot* si evidenzia una maggior distanza tra il campione 1, che corrisponde allo spettro con $\text{LB} = 0$, e tutti gli altri; tale differenza è determinata dalla seconda componente che, dall'analisi del *loadings plot*, sembra essere legata alla fase e/o linea di base.

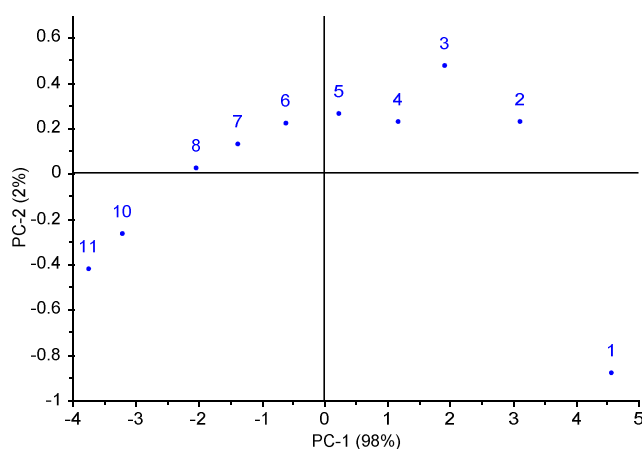


Figura 3.22 Scores plot di 20 spettri.

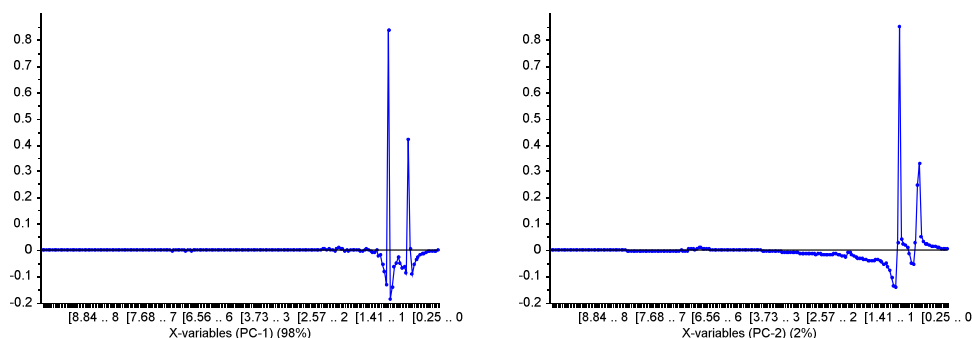


Figura 3.23 Loadings plot in una dimensione per la PC1 e per la PC2.

Quando lo spettro viene moltiplicato per la funzione LB, l'effetto dell'allargamento si ripercuote sulla procedura di fasatura dello spettro e quindi sulla correzione della linea di base. Questo studio è stato fondamentale anche per stabilire quanto l'allargamento fosse dovuto all'omogeneità di campo e quanto invece fosse caratteristico di variabilità composizionali dei grezzi.

3.2.6. Pretrattamento dei dati spettrali

Gli spettri sono stati elaborati con *ACD/NMR Processor Academic Edition* (ACD/Lab), processati con un *zero filling* di 32 K punti in modo da migliorare la risoluzione digitale e corretti manualmente, uno a uno, nella fase e nella linea di base (Multiple Point). Il programma permette di selezionare le regioni spettrali di interesse, rimuovendo le regioni in cui è presente solo rumore e il segnale del TFA. Le regioni di interesse sono state individuate nello spettro tra 0.22 e 4.20 ppm e tra 5.90 e 9.00 ppm. Nella regione intermedia cade il segnale dell'acqua contenuta nel grezzo. Questa regione è stata presa in considerazione solo nel modello di predizione del contenuto di acqua, che verrà spiegato nel capitolo 4. I *chemical shift* sono stati riferiti al TMS.

Una volta elaborati tutti gli spettri, è stato importante stabilire se utilizzare tutti i 12750 punti dello spettro (risoluzione digitale), o suddividere lo spettro in *bins*, riducendo il numero di punti e rendendo la matrice più semplice da maneggiare. In entrambi i casi, l'area dello spettro è stata normalizzata a 100. Per stabilire l'ampiezza

ottimale dei *bins*, sono state eseguite delle prove aumentando di 0.01 ppm l'ampiezza dei *bins*, partendo da 0.01 ppm fino a 0.1 ppm. Sono stati quindi creati 10 modelli ed il valore ottimale di ampiezza dei *bins* è stato quindi selezionato sulla base dei valori di SEC e SEP ottenuti dalle analisi PLS di predizione di alcune delle proprietà dei grezzi. E' stato stabilito che il *binning* di ampiezza 0.04 ppm fosse il migliore per tutti i modelli.

Infine, è stata studiata la possibilità di usare tutti i punti dello spettro oppure il *binning* selezionato di 0.04 ppm. Per valutare le prestazioni dei due metodi ci si è basati sulla loro capacità di classificazione, visualizzabile tramite la PCA. Sono state quindi create due matrici **X** ottenute dagli spettri di un numero di grezzi selezionato, rispettivamente suddivisi in *bin* oppure utilizzando tutti i punti dello spettro. La bontà di classificazione dei due set di dati spettrali è stata valutata in base all'analisi del *plot* degli *scores* secondo i criteri:

- la tendenza a formare cluster in base alla tipologia;
- la tendenza dei campioni con proprietà chimico-fisiche simili di giacere nella stessa area del *plot*.
- percentuale di varianza spiegata dal modello

In figura 3.24 viene riportato lo *scores plot* ottenuto dagli spettri ¹H NMR delle sette tipologie di grezzi più numerose tra quelli a disposizione suddivisi in *bins* di ampiezza 0.04 ppm. Nel *plot* sono riportate alcune proprietà chimico fisiche caratteristiche dei grezzi adiacenti. La figura 3.25 rappresenta il grafico degli *scores* ottenuto dagli spettri ¹H NMR delle stesse tipologie di grezzi considerando tutti i punti dello spettro.

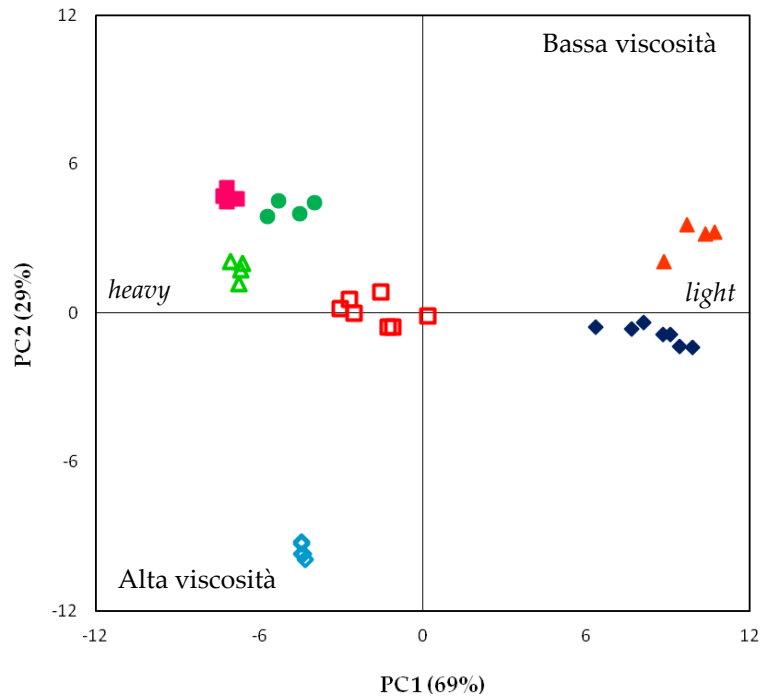


Figura 3.24 Scores plot dei campioni sottoposti al binning di 0.04 ppm.

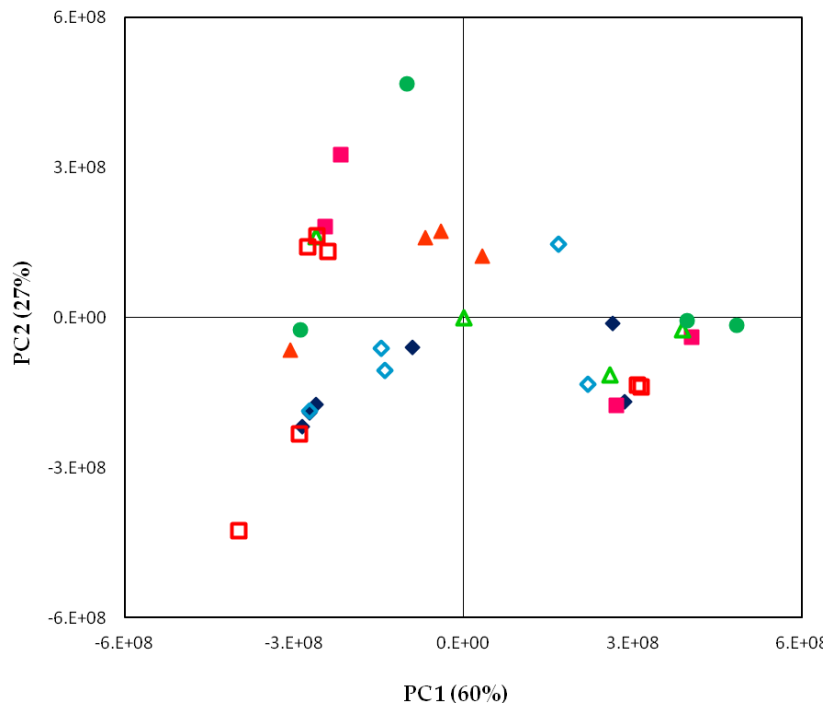


Figura 3.25 Scores plot dei campioni di cui sono stati utilizzati tutti i punti dello spettro.

Confrontando i *plot* degli *scores*, si può osservare che nel caso del *binning* la varianza spiegata tra la PC1 e la PC2 è pari al 98%, mentre usando tutti i punti dello spettro la varianza spiegata è pari a 87%. Inoltre è visivamente evidente che la classificazione

migliore (tendenza a raggrupparsi in base alla tipologia e a giacere nelle stesse regioni dello spazio multivariato in base a comuni caratteristiche chimico fisiche) può essere ottenuta usando il *binning*. Inoltre, bisogna tener presente che in matrici come il petrolio, la presenza di metalli paramagnetici, e la loro influenza sull'intorno chimico, potrebbero determinare degli *shift* dei segnali NMR; con l'utilizzo di uno *spectral binning* di 0.04 ppm, questi effetti sono ampiamente minimizzati.

È stata così costruita la matrice \mathbf{X} , di dimensioni 92x178, dove 92 sono i campioni di grezzi e 178 sono i *bins* spettrali di ampiezza 0.04 ppm, in cui è stato suddiviso ognuno degli spettri ^1H NMR e del quale l'area totale è stata normalizzata a 100. La matrice \mathbf{X} è stata normalizzata usando il *mean centering*, che sottrae la media di tutti i campioni nella colonna da ogni elemento della colonna. In questo modo viene rimosso lo spettro medio, sottraendo la prima componente principale e enfatizzando i componenti spettrali più deboli.

3.3. PCA dei grezzi

Nel caso reale in cui si debba elaborare un certo numero di spettri di campioni diversi, tutti i fattori analizzati nel precedente paragrafo potranno essere presenti contemporaneamente. Dallo studio della PCA, e nello specifico del grafico dei *loadings*, grazie alle simulazioni sopra riportate, sarà possibile stabilire quale sia l'effetto che ha il peso maggiore nel discriminare le diverse tipologie di grezzo considerate nel lavoro.

Riassumendo: la messa a punto del metodo analitico ha consentito di stabilire come campionare il grezzo, come conservarlo, di fissare i parametri ottimali di acquisizione degli spettri ^1H NMR, e la procedura di elaborazione degli spettri, il *binning* e il tipo di normalizzazione più adatti all'analisi chemiometrica, per ricavare alla fine la matrice \mathbf{X} . In tal modo sono stati studiati 92 campioni di grezzo, di differenti tipologie di grezzi. La matrice \mathbf{X} è stata sottoposta all'analisi delle componenti principali. Il grafico degli *scores* mostra tutti i campioni di grezzo usati in questa tesi di dottorato. Ogni colore rappresenta una tipologia diversa, come indicato nella leggenda. Le prime due componenti spiegano il 95% della varianza. Come si può osservare dalla figura 3.26, i campioni della stessa tipologia si raggruppano, così come le tipologie che presentano caratteristiche chimico-fisiche simili si dispongono nella stessa area del *plot*. Ad esempio alcuni grezzi che presentano elevati valori di viscosità, formano un cluster nel quadrante in basso a sinistra, mentre quelli caratteristici per la loro bassa densità e viscosità, cadono nel quadrante opposto. Dai *loadings plot* della PC1 e della PC2 emergono le differenze tra i raggruppamenti. La discriminante principale tra i grezzi risulta essere lo spostamento chimico, come mostra la PC1 in figura 3.27, che presenta la forma a s rovesciata. Per quanto riguarda la PC2, in figura 3.28 la forma dei *loadings* corrisponde a quella osservata nella simulazione dell'allargamento.

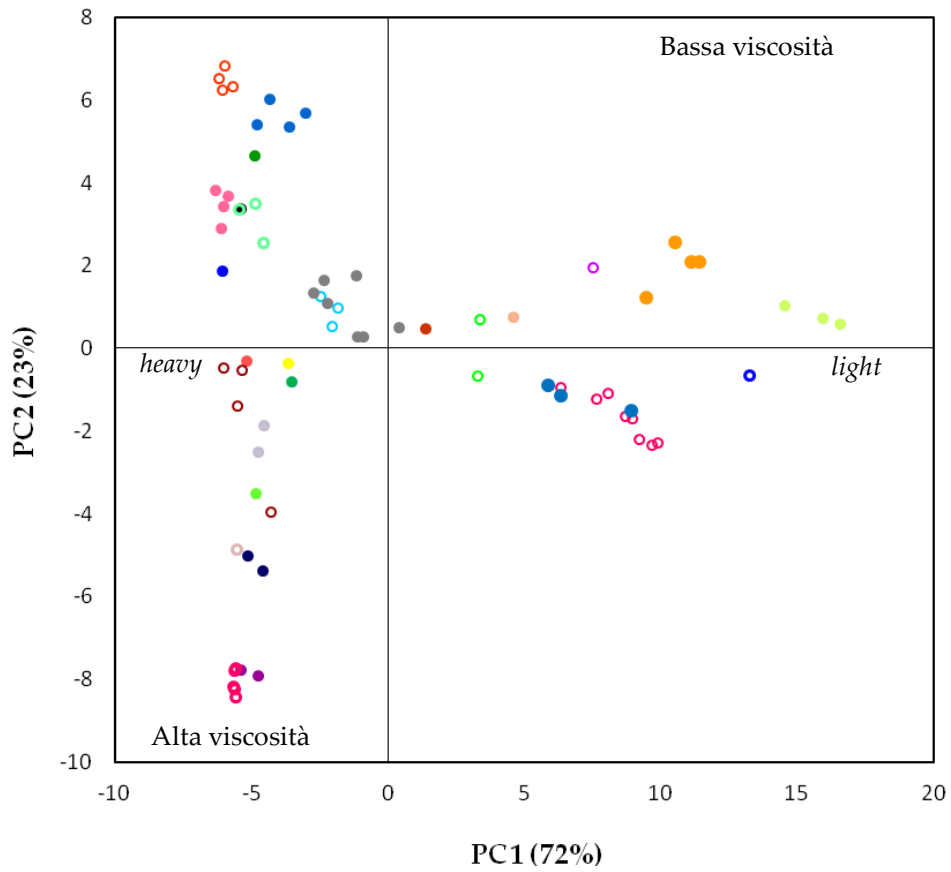


Figura 3.26 Grafico degli scores PC1 vs PC2 di 28 tipologie di petrolio grezzo. Ogni tipologia è rappresentata con un colore diverso.

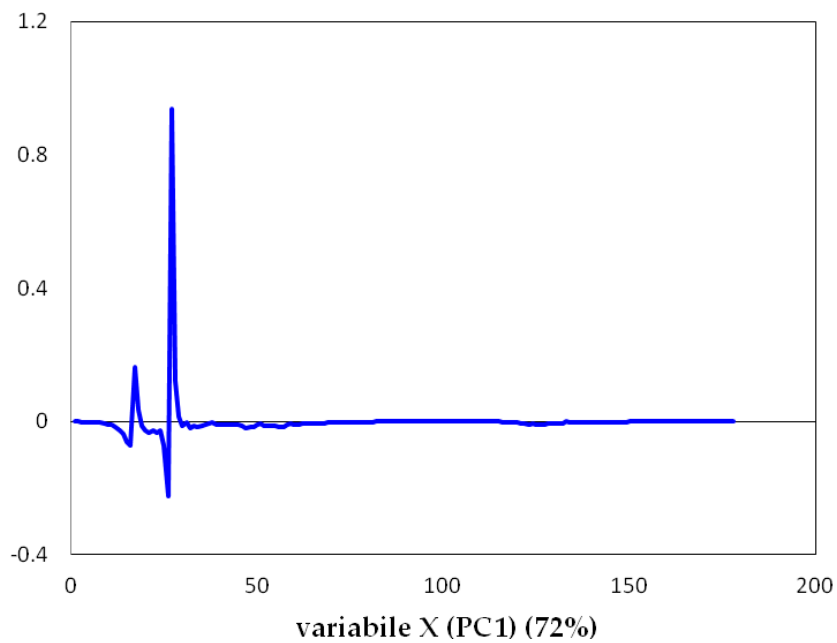


Figura 3.27 Loadings plot della PC1.

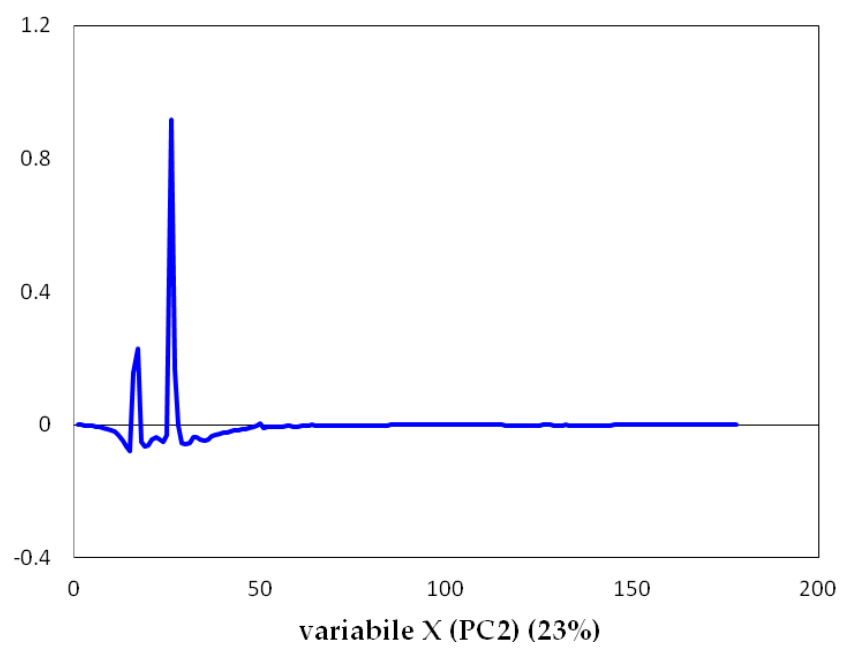


Figura 3.29 Loadings plot della PC2.

CAPITOLO 4

**Predizione delle proprietà dei grezzi
tramite analisi ^1H NMR e chemiometria**

4.1. Introduzione

Generalmente, la caratterizzazione completa di un campione di grezzo e delle sue frazioni richiede analisi elaborate e dispendiose oltre a grandi quantitativi di campione e reagenti e un tempo che va dalle 2 alle 3 settimane circa. Si propone quindi una rapida e affidabile alternativa costituita dall'utilizzo della spettroscopia NMR combinata con la chemiometria (1) (2). Con tale metodica le informazioni, altrimenti ottenibili tramite il *crude assay*, sono estratte, tramite strategie matematiche, direttamente dagli spettri ^1H NMR di campioni di grezzo.

Uno dei vantaggi dell' NMR, in confronto ad altre tecniche spettroscopiche (3) (4), è che fornisce direttamente il dettaglio molecolare del campione, che determina le sue proprietà chimico-fisiche a livello macroscopico (5). Infatti lo spettro NMR contiene informazioni latenti, anche di proprietà chimico-fisiche apparentemente non correlate con lo spettro, che influenzano il *chemical shift*, la forma dei segnali ed altri parametri quali il tempo di rilassamento T_1 . Se acquisito con una risoluzione appropriata, lo spettro NMR può consentire di caratterizzare un campione a livello molecolare (6) (7).

Per sfruttare i vantaggi della tecnica NMR combinata con la chemiometria, sono stati raccolti gli spettri ^1H NMR di campioni di grezzi non diluiti con uno spettrometro a 300 MHz e sono stati sviluppati dei modelli di predizione con il metodo regressione PLS, utilizzando i dati analitici ottenuti in laboratorio. Il limite teorico di riferimento per valutare le prestazioni di un modello PLS è la ripetibilità del metodo analitico utilizzato. Le proprietà chimico-fisiche dei grezzi raccolte durante questo periodo di tesi sono la densità (D), l'indice di paraffinicità K (K_{UOP}), il numero di acidità totale (TAN), il contenuto di zolfo (S), il pour point (PP), le rese di distillazione (negli intervalli $Pi-C_4$ °C, iC_5-70 °C, $70-90$ °C, $90-155$ °C, $155-175$ °C, $165-230$ °C, $175-230$ °C, $230-250$ °C, $250-350$ °C, $350-370$ °C, $230-370$ °C), le classi aromatiche mono, di, tri, tetra, penta, esa, epta+, esa+, penta+, tetra+, pireni, tri+, totali, il contenuto di acqua (H_2O), di nichel (Ni) e vanadio (V), il contenuto di

asfalteni (ASPH), il residuo carbonioso (MCRT) e il contenuto di carbonio (C), idrogeno (H) e azoto (N).

Tutte le proprietà sopra elencate sono state misurate sperimentalmente in laboratorio per ognuno dei 92 campioni di petrolio grezzo a disposizione, seguendo i metodi standard di riferimento e assicurandosi che le misure ottenute rientrassero nella ripetibilità fornita dal metodo. Tutti i risultati sono riportati nelle tabelle 4.14, 4.15 e 4.16. Come si può notare osservando queste tabelle, alcuni campioni non sono stati sottoposti a distillazione TBP, di conseguenza mancano i dati relativi alle rese TBP.

I campioni utilizzati in questo lavoro coprono un ampio range di tipologie, da grezzi leggeri a grezzi pesanti, paraffinici, paraffinico - naftenici e naftenici, con alto e basso contenuto di zolfo, tipici della lavorazione di una raffineria complessa.

Per costruire un modello chemiometrico in grado di predire le proprietà dei grezzi sono stati acquisiti gli spettri ^1H NMR di 92 campioni di grezzo raccolti nei tre anni di dottorato. Ogni spettro è stato acquisito con le modalità descritte nel capitolo 3 paragrafo 3.2.1 e elaborato secondo quanto detto nel paragrafo 3.2.2. È stata così costruita la matrice \mathbf{X} , costituita dai *binning* di ampiezza 0.04 ppm, in cui sono stati suddivisi tutti gli spettri dei grezzi, e la matrice \mathbf{Y} delle proprietà chimico-fisica del grezzo.

La PLS modella entrambe le matrici \mathbf{X} e \mathbf{Y} simultaneamente per trovare le variabili latenti in \mathbf{X} che meglio predicono le variabili latenti in \mathbf{Y} . Nel caso della PLS-1, la matrice \mathbf{Y} è generalmente una colonna, che contiene una alla volta tutte le proprietà chimico-fisiche di tutti i campioni di grezzo analizzati in questo lavoro. Ha dimensione (92×1) dove 92 è il numero di campioni processati e 1 è la proprietà chimico-fisica in esame, misurata per ogni campione di grezzo e per le sue frazioni. (figura 4.1)

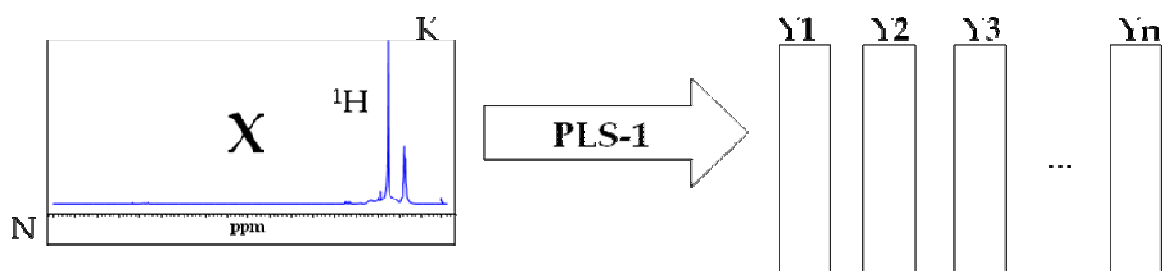


Figura 4.1 Rappresentazione schematica del modello PLS1 in cui X rappresenta la matrice di K bins spettrali di N grezzi e Y_1 , Y_2 , Y_3 , ... e Y_n rappresentano le n proprietà chimico-fisiche dei grezzi o delle frazioni, prese una alla volta, per costruire il modello di predizione.

I modelli sono stati sviluppati utilizzando la versione 10.2 di The Unscrambler X® (CAMO software AS, Computer Aided Modeling, Norway).

4.2. Modelli di predizione delle proprietà chimico-fisiche dei grezzi dagli spettri ^1H NMR dei grezzi

In questo lavoro di dottorato, sono stati studiati 92 campioni di petrolio grezzo, derivanti da differenti aree geografiche e da diversi giacimenti. Per ogni campione è stato acquisito lo spettro ^1H NMR e parallelamente sono state misurate le proprietà chimico-fisiche secondo i metodi standard e i risultati di queste analisi vengono riportati nelle tabelle 4.14, 4.15 e 4.16.

L'utilizzo della PLS è particolarmente adatto per costruire modelli predittivi quando le variabili sono numerose e altamente collineari, come nel caso degli spettri ^1H NMR dei grezzi (8).

Poiché non è possibile stabilire *a priori* se sia possibile sviluppare un modello in grado di fornire predizioni accurate, è stato necessario fare prima uno studio di fattibilità su un numero limitato di campioni, che poi è stato incrementato con un ulteriore set di campioni, fino ad arrivare a un totale di 92. Lo studio di fattibilità comporta stabilire le condizioni ottimali riguardanti il pretrattamento dei dati, scegliere i campioni più adatti per il set di calibrazione e di validazione, stabilire la dimensionalità del modello, ecc.. A tal fine i dati spettrali sono stati sottoposti

all'analisi PLS, e, in seguito ad una calibrazione preliminare sull'intero set di dati (non riportata), le capacità predittive dei modelli chemiometrici sono state testate usando un test set di validazione esterno.

In pratica, gli spettri normalizzati di 92 campioni sono stati suddivisi in un set di calibrazione (n=66, campioni da 1 a 66 nelle tabelle 4.14, 4.15 e 4.16), e uno di validazione (n=25, campioni da 67 a 92 nelle tabelle 4.14, 4.15 e 4.16). I due set di campioni sono stati formati sulla base dell'analisi della distribuzione dell'intero set di dati nella PCA (vedi figura 3.27 Capitolo 3 paragrafo 3.4). Infatti, per mantenere il più possibile la variabilità del set di dati originali, il set di validazione è stato selezionato dopo un'analisi visiva del plot degli scores (vedi figura 3.27 Capitolo 3 paragrafo 3.4) prendendo un numero di campioni rappresentativo di ogni cluster. Infine, è stato verificato che fosse presente almeno un campione rappresentativo di ogni punto di estrazione, nel caso in cui fosse disponibile un solo campione per una data tipologia di grezzo, si è scelto di includere questo campione nel set di calibrazione. Il set di validazione così ottenuto è costituito da un numero inferiore di campioni, conservando però la stessa ampiezza in termini di varianza. I campioni di calibrazione (parametri spettrali e proprietà misurate) sono stati usati per costruire un modello (addestrare il sistema), i campioni di validazione per verificare la capacità del modello nel predire la proprietà in esame di ulteriori campioni (i valori in predizione sono confrontati con quelli misurati).

È stato quindi costruito un modello PLS per ognuna delle proprietà chimico-fisiche del grezzo selezionate. La verifica della bontà del modello di calibrazione è stata basata sulla *'leave-one-out' cross-validation*, mentre la validazione è stata basata sulla capacità di predizione delle proprietà esaminate per i campioni test set.

Per ogni proprietà sono stati sviluppati un certo numero di modelli preliminari per poter valutare il comportamento di ogni campione rispetto agli altri, la eventuale presenza di outliers, il comportamento degli altri campioni in seguito alla rimozione degli outliers, fino all'ottenimento di un modello ottimale, i cui valori di SEC (errore standard di calibrazione) e SEP (errore standard di predizione) fossero i più bassi

possibili. Si riportano di seguito tutti i modelli chemiometrici di predizione ottenuti per le proprietà chimico-fisiche dei grezzi e i rispettivi risultati in termini di numero di fattori utilizzati per descrivere il modello, il coefficiente di correlazione della retta di regressione R^2 , l'errore standard di calibrazione SEC e l'errore standard di predizione SEP.

I SEC e SEP rappresentano le deviazioni standard delle differenze tra i valori misurati e quelli predetti dai dati NMR, rispettivamente per i campioni in calibrazione e in validazione, e definiscono quindi l'errore residuo totale. La statistica SEC è particolarmente utile per stimare l'accuratezza teorica ottenibile da uno specifico set di variabili usato per sviluppare un modello di calibrazione. Fornisce, inoltre, un'indicazione della capacità del modello di predire bene, se confrontato con la deviazione standard della riproducibilità (s_R) calcolata usando il valore di riproducibilità riportato nel metodo standard di riferimento (vedi equazione 2.26 paragrafo 2.3.2.1 capitolo 2). Nei casi in cui la precisione del metodo di riferimento sia costante lungo tutto il range dei valori misurati (ad esempio per la densità, K_{UOP} , rese dei tagli TBP, classi aromatiche), per dimostrare la concordanza tra il modello e i metodi di riferimento, il SEP è stato confrontato con la deviazione standard della riproducibilità (s_R). È invece preferibile usare un metodo alternativo nei casi in cui la riproducibilità del metodo non sia costante, ma dipenda dal valore del parametro misurato. In questo caso il buon accordo è dimostrato se la percentuale delle differenze tra i valori misurati e quelli predetti ha valori all'interno della riproducibilità (R) così come definito dal metodo ASTM E1655 (9).

Il numero di fattori utilizzati per sviluppare i modelli sono stati scelti compatibilmente al numero di campioni utilizzati nel modello, generalmente considerando un fattore ogni sei campioni (9).

Per ogni proprietà studiata si riporta anche un grafico ove in ascissa vi sono i *bins* spettrali medi di tutti i campioni, in ordinata la loro ampiezza normalizzata (linea continua nera) e il quadrato del coefficiente di correlazione r^2 (linea tratteggiata colorata) tra la proprietà misurata e i *bins* (vedi equazione 2.19 paragrafo 2.3.2

capitolo 2). In questo modo è possibile visualizzare le porzioni dello spettro maggiormente correlate alla proprietà di interesse (10).

In tutti i grafici della correlazione, ad eccezione di quello relativo all'acqua, riportati di seguito, la regione spettrale tra il *bin* 102 e il *bin* 98 corrisponde a zone prive di segnale, pertanto la correlazione è uguale a zero.

4.2.1. Densità e grado API

La densità di un grezzo, D (Kg/m³), viene determinata secondo il metodo ASTM D1298. Secondo il metodo, un densimetro a peso costante viene immerso in una porzione rappresentativa del campione di petrolio, precedentemente portato ad una specifica temperatura, all'interno viene posta in un cilindro. La determinazione del valore di densità è basata sulla spinta di Archimede, ovvero sulla spinta verso l'alto che un corpo riceve quando è immerso in un liquido. La densità è infatti indicata dal valore in corrispondenza del quale il menisco del liquido interseca l'asta del densimetro, una volta che questi si è stabilizzato. Il valore di densità viene trasformato ad una temperatura di riferimento secondo la tabella di conversione (*Petroleum Measurement Tables*). Generalmente ci si riferisce alla temperatura di 15 °C (11).

La densità risulta altamente correlata con lo spettro ¹H NMR. Come si può osservare dalla figura 4.2, alcune regioni spettrali sono altamente correlate con spettro medio. Ad esempio il *bin* n° 21, che corrisponde al range spettrale 1.02-1.06 ppm caratteristico dei segnali paraffinici, ha un coefficiente di correlazione r^2 con la densità pari a 0.97, questo può essere così interpretato: ad una percentuale maggiore di questi composti nel campione di grezzo corrisponde un aumento della sua densità (correlazione diretta).

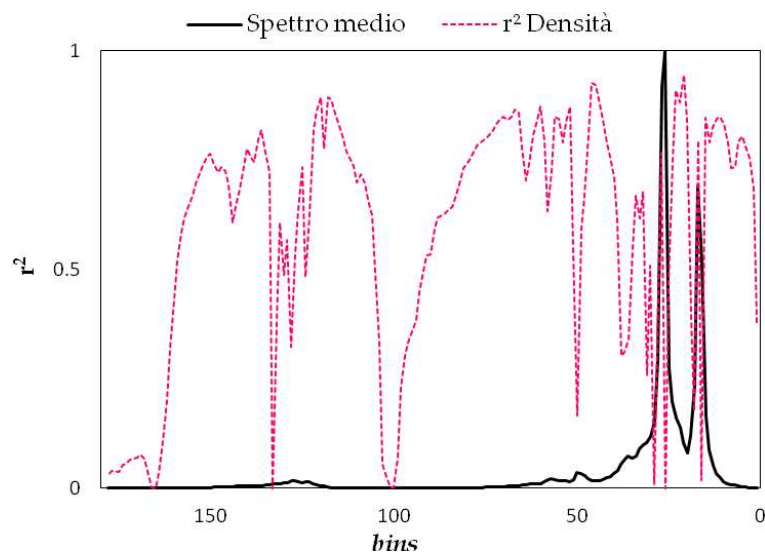


Figura 4.2 Grafico della correlazione della densità per ogni bins dello spettro medio ¹H NMR.

La densità può essere anche definita in gradi API, unità di misura sviluppata dall'*American Petroleum Institute* che indica il peso specifico rispetto all'acqua della miscela idrocarburica. Questo parametro viene calcolato dalla densità secondo il metodo ASTM D1250 (vedi equazione 1.1 paragrafo 1.3.2 capitolo 1).

E' sulla base delle correlazioni osservate tra densità (o grado API) e spettro che si sviluppano i modelli di predizione PLS rappresentati graficamente riportando le proprietà predette in funzione di quelle misurate. In figura 4.3 è riportato il grafico PLS della densità, e in figura 4.4 quello del grado API.

I risultati di entrambi i modelli di predizione sono mostrati in tabella 4.1, in cui sono riportati i range dei valori di densità e grado API determinati per i 92 campioni di grezzi, il numero di fattori utilizzati, i coefficienti delle rette di regressione R² e i valori di SEC e SEP.

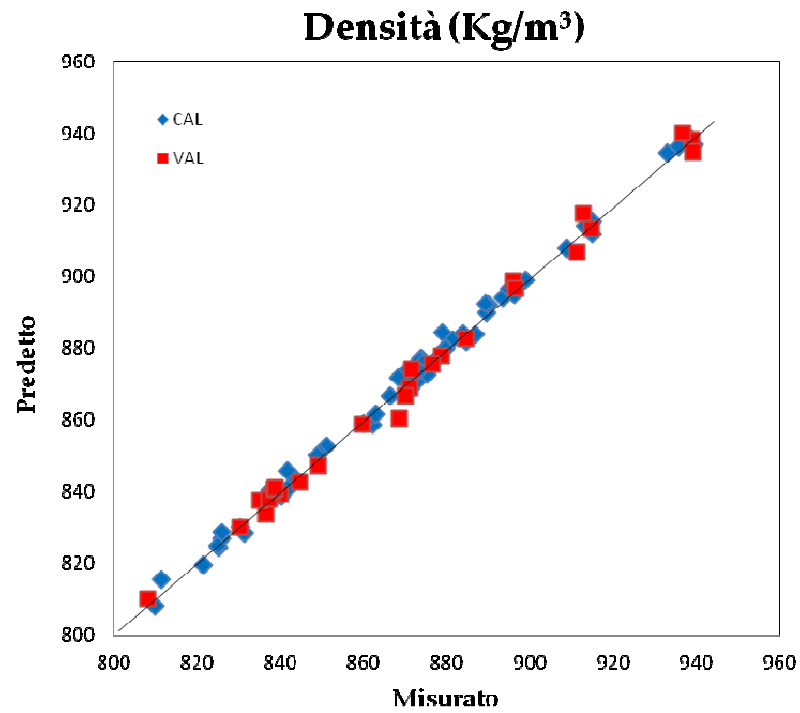


Figura 4.3 Modello di predizione della densità. I rombi blu rappresentano i campioni in calibrazione (CAL), mentre i quadrati rossi sono i campioni del set di validazione (VAL).

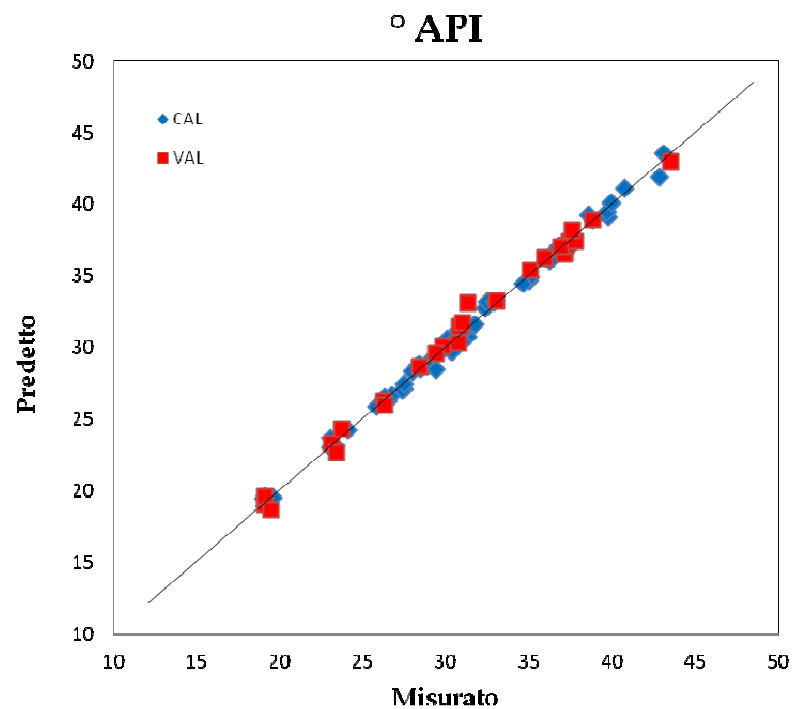


Figura 4.4 Modello di predizione del grado API. I rombi blu rappresentano i campioni in calibrazione (CAL), mentre i quadrati rossi sono i campioni del set di validazione (VAL).

Tabella 4.1 Risultati del modello PLS della densità dei grezzi ottenuti dagli spettri ¹H NMR dei grezzi.

Proprietà	Range	SR	N° di fattori	R ²	SEC	SEP
D (Kg/m ³)	808.2-939.4	0.5	11	0.996	2.03	2.87
API	19-43	0.18	11	0.996	0.37	0.58

Nel caso della densità e del grado API la riproducibilità definita dai metodi di riferimento è costante su tutto il range di valori considerato, vengono quindi calcolati i valori delle deviazioni standard della riproducibilità (SR), che possono essere direttamente confrontati con i valori di SEC e SEP.

I valori predetti risultano avere un errore superiore all'errore riportati dai metodi ASTM, soprattutto per quanto riguarda la densità. Questo risultato non è sorprendente, in quanto la densità è una delle proprietà fisiche più difficili da modellare con metodi indiretti, data l'elevata precisione intrinseca dell'analisi di laboratorio. I valori ottenuti per il grado API si possono considerare buoni in quanto presentano lo stesso ordine di grandezza di SR. In generale, i risultati ottenuti mostrano che le prestazioni dei modelli sono accettabili e possono essere utilizzate per ottenere una stima indicativa della qualità e della tipologia di grezzo secondo il valore di densità predetto (12).

4.2.2. Indice di paraffinicità KUOP

L'indice di paraffinicità, KUOP (-), si ricava graficamente per ogni grezzo considerando la curva della viscosità cinematica in funzione della densità espressa in °API, secondo il metodo UOP 375-07. Dal valore di KUOP è possibile stabilire la tipologia di grezzo, tra paraffinico, naftenico, paraffinico naftenico e aromatico (vedi paragrafo 1.4.2 capitolo 1).

È possibile visualizzare in figura 4.5, l'elevata correlazione tra il fattore KUOP e lo spettro ¹H NMR.

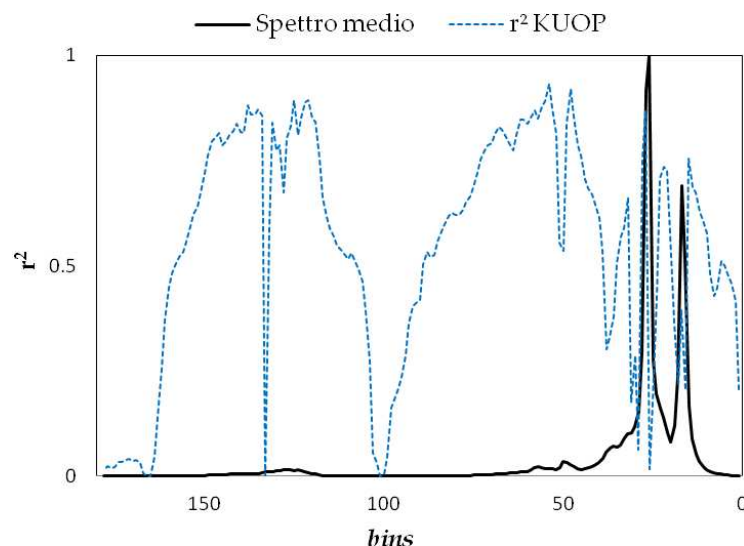


Figura 4.5 Grafico della correlazione del fattore K_{UOP} per ogni bins dello spettro medio 1H NMR.

I bins spettrali sono stati ricavati dalla media dei bins spettrali di tutti i campioni, in cui era stata precedentemente rimossa la regione di rumore tra 4.20 ppm e 5.90 ppm. La congiunzione delle aree risultanti si osserva in prossimità del bin n°100, in cui il valore di r^2 è circa zero. Come si può osservare dalla figura 4.5, alcune regioni spettrali sono altamente correlate con spettro medio, in particolare modo la regione dei segnali alifatici e quella dei segnali aromatici, in cui il coefficiente di correlazione r^2 raggiunge valori pari a 0.90.

È stato sviluppato il modello di predizione PLS del fattore K_{UOP} dagli spettri 1H NMR. Il modello di predizione, rappresentato graficamente come valori misurati contro valori predetti, viene mostrato in figura 4.6.

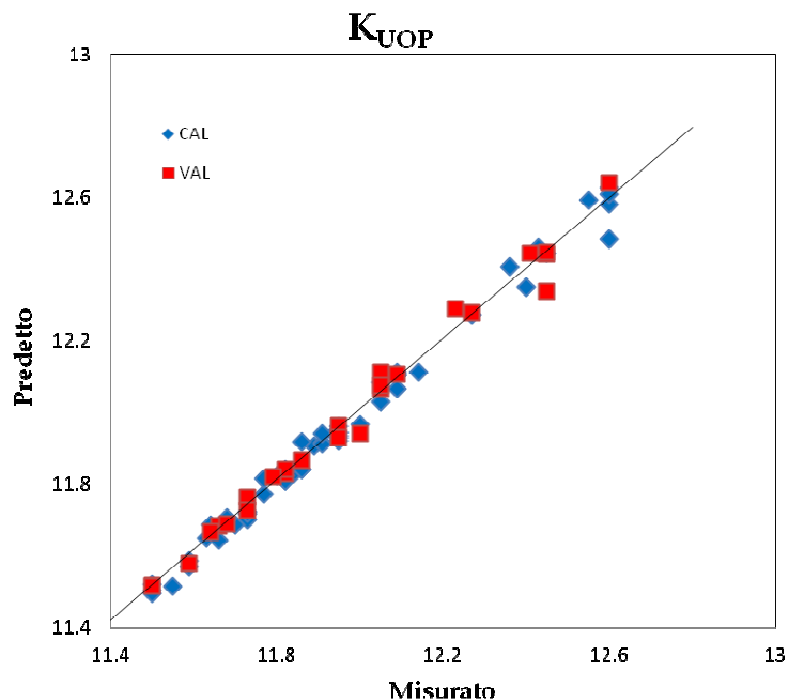


Figura 4.6 Modello di predizione del fattore K_{UOP} . I rombi blu rappresentano i campioni in calibrazione (CAL), mentre i quadrati rossi sono i campioni del set di validazione (VAL).

In generale, l'indice di paraffinicità K_{UOP} varia tra 10 e 14. Per il nostro set di dati si va da 11.5 a 12.6. Questa limitazione di ampiezza consente di poter attendere una buona predizione dei valori. I risultati del modello di predizione sono riportati in tabella 4.2, in cui sono stati riportati il range dei valori di densità misurati per i 92 campioni di grezzi, il valore della deviazione standard della riproducibilità calcolata come la somma dei quadrati dalle riproducibilità della densità e della viscosità, il numero di fattori utilizzati, il coefficiente della retta di regressione R^2 e i valori di SEC e SEP.

Tabella 4.2 Risultati del modello PLS del fattore K_{UOP} dei grezzi ottenuti dagli spettri 1H NMR dei grezzi.

Proprietà	Range	s_R	N° di fattori	R^2	SEC	SEP
K_{UOP} (-)	11.5-12.6	>0.5	10	0.981	0.03	0.04

I valori predetti risultano avere un errore inferiore a quello della s_R . Il fattore K_{UOP} è un indice usato per classificare i grezzi in termini della loro paraffinicità, naftenicità e aromaticità, il collegamento diretto dell'informazione composizionale contenuta

nello spettro NMR, rende questo parametro particolarmente adatto per questo tipo di approccio, tanto che l'errore standard del modello risulta eccezionalmente basso.

4.2.3. Pour Point

Il Pour Point, PP ($^{\circ}\text{C}$), viene determinato secondo il metodo ASTM D5853 sul campione di grezzo che, dopo un riscaldamento preliminare, viene raffreddato a velocità controllata con un'apposita apparecchiatura e monitorato ad intervalli di 3°C , fino al punto di congelamento, al quale non si osserva più il movimento fluido del campione. Esistono campioni con un punto di congelamento molto basso e altri che sono già solidi a temperatura ambiente. Il set di dati utilizzato in questo lavoro di tesi è costituito da campioni che hanno valori di Pour Point tra -51°C fino a 39°C .

Anche il Pour Point è correlato con lo spettro ^1H NMR (Figura 4.7). Il valore massimo di r^2 pari a 0.73 riportato dal *bin* n° 54, che corrisponde all'intervallo spettrale 2.34-2.38 ppm, in cui cadono i segnali delle catene $-\text{CH}-$ legati agli anelli aromatici.

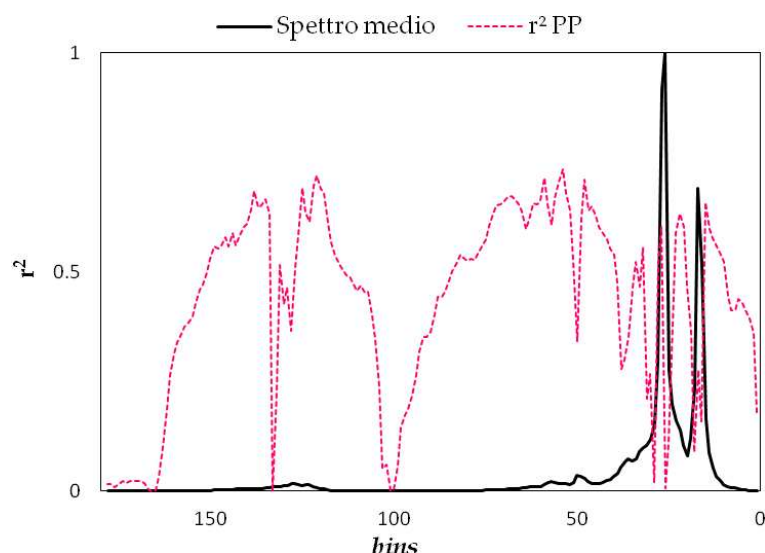


Figura 4.7 Grafico della correlazione del Pour Point per ogni bins dello spettro medio ^1H NMR.

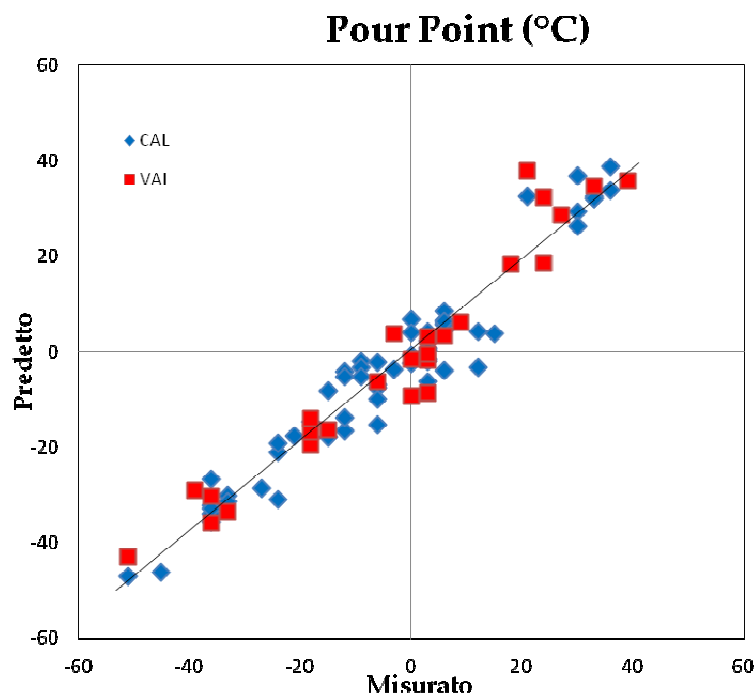


Figura 4.8 Modello di predizione del Pour Point. I rombi blu rappresentano i campioni in calibrazione (CAL), mentre i quadrati rossi sono i campioni del set di validazione (VAL).

Il modello di predizione del pour point, rappresentato dal grafico “misurato contro predetto”, in figura 4.8, mostra una elevata dispersione dei dati, probabilmente legata all’ampio range descritto dai valori che costituiscono sia il set di calibrazione che quello di validazione. Nonostante tale dispersione, il modello PLS fornisce ottimi risultati, come si può evincere dalla tabella 4.3.

Tabella 4.3 Risultati del modello PLS del pour point dei grezzi ottenuti dagli spettri ^1H NMR dei grezzi.

Proprietà	Range	SR	N° di fattori	R ²	SEC	SEP
PP (°C)	-51-39	6.5-7.9	9	0.936	5.38	6.5

Per questo parametro, il metodo definisce due diversi valori di riproducibilità, il primo per valori di pour point minimo, al di sotto di 36°C e l’altro per valori di pour point massimi, al di sopra di 36°C. Dal confronto tra SR e SEP, è evidente che l’errore in predizione risulta in accordo con entrambi i valori di SR riportati per i due metodi.

4.2.4. TAN

Il numero di acidità totale, o TAN ($\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$) viene misurato sulla base del metodo ASTM D664-09a, che prevede una titolazione di una soluzione in cui è stata dissolta una quantità nota di grezzo con una soluzione alcolica di idrossido di potassio, usando un elettrodo in vetro e un elettrodo di riferimento o un elettrodo combinato. Il titolatore automatico riporta in un grafico il potenziale misurato in funzione del volume di titolante aggiunto e il punto finale viene determinato considerando il punto di flesso della curva risultante. Questa misura consente di determinare i costituenti acidi in matrici petrolifere e consente di stimare le prestazioni in condizioni di lavorazione del grezzo.

In figura 4.9 sono mostrate le porzioni di spettro più correlate con il parametro TAN.

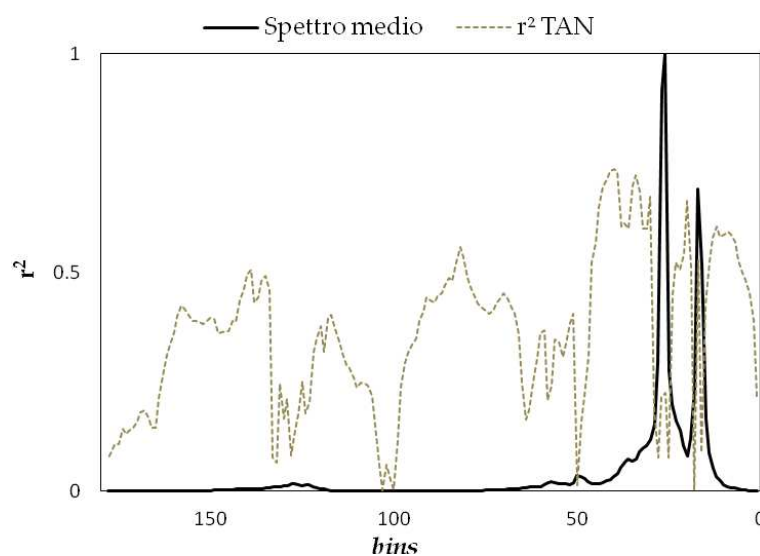


Figura 4.9 Grafico della correlazione del TAN per ogni bins dello spettro medio ^1H NMR.

Il valore di correlazione massima si osserva per il *bin* n° 37 corrispondente all'intervallo spettrale 1.78-1.82 ppm, in corrispondenza dei quali cadono i segnali alifatici dei gruppi legati agli anelli aromatici. In generale, la correlazione è maggiore nella regione alifatica tra il *bin* n° 1 e quello n°100, in quanto i composti acidi

contenuti nel grezzo sono solitamente acidi naftenici e carbossilici, composti lineari o ciclici non saturi che cadono appunto in questa porzione dello spettro.

Il modello di predizione PLS del TAN, riportato in figura 4.10, mostra una distribuzione non omogenea dei campioni.

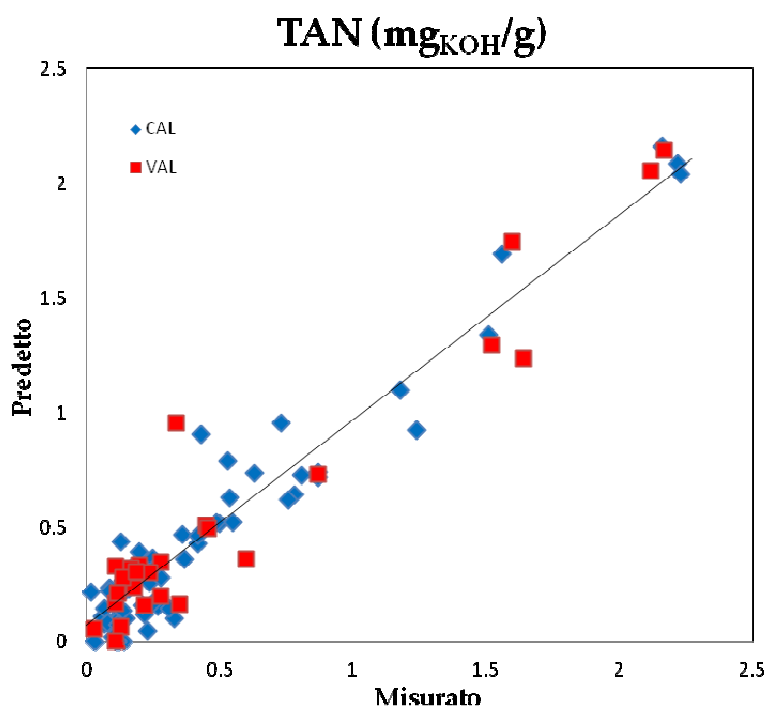


Figura 4.10 Modello di predizione del TAN I rombi blu rappresentano i campioni in calibrazione (CAL), mentre i quadrati rossi sono i campioni del set di validazione (VAL).

I dati sperimentali determinati sui 92 campioni di grezzo coprono un ampio range, con una grande maggioranza a bassi valori. In questo caso, i campioni con valori alti di TAN mostrano un *leverage* elevato che indica la loro influenza sul modello. I risultati del modello di predizione del TAN riportati in tabella 4.4, mostrano il range dei valori di TAN misurati per i 92 campioni di grezzi, la formula fornita dal metodo di riferimento per calcolare la riproducibilità in funzione di x (il valore misurato sperimentalmente), il numero di fattori utilizzati, la percentuale di successo della predizione calcolata sulla base dei campioni del set di validazione che rientrano all'interno della riproducibilità, il coefficiente della retta di regressione R^2 e i valori di SEC e SEP.

Tabella 4.4 Risultati del modello PLS del TAN dei grezzi ottenuti dagli spettri ^1H NMR dei grezzi.

Proprietà	Range	Riproducibilità	N° di fattori	% all'interno della Riproducibilità	R ²	SEC	SEP
TAN (mg _{KOH} /g)	0.02-2.23	0.141(x)	10	85	0.927	0.14	0.19

Nonostante il coefficiente della retta di regressione R² sia relativamente basso (0.927), e nonostante l'apparenza del plot di predizione, un accurato esame degli errori residui dei singoli campioni dimostra un buon accordo con il metodo ASTM di riferimento nel 85 % dei casi. Confrontando i grafici "predetto contro misurato" del K_{UOP} in figura 4.5 e del TAN in figura 4.10, si può notare che modelli che mostrano qualità di prestazioni confrontabili, differiscono grandemente.

4.2.5. Zolfo

Il contenuto di zolfo, S (% p), viene determinato con misure di fluorescenza a raggi X seguendo il metodo ASTM D2622. Il campione viene posizionato sotto il fascio di raggi X, e si legge l'intensità del picco dello zolfo K α a 0.5373 nm alla quale viene sottratta l'intensità di background alla lunghezza d'onda di 0.5190 nm. Il valore di zolfo si ricava riportando il valore di intensità del picco letto sulla curva di taratura precedentemente costruita. Il contenuto di zolfo consente di stabilire la qualità di un petrolio grezzo e di conseguenza il suo valore economico.

Il grafico in figura 4.11 mostra i *bins* spettrali in funzione del quadrato del coefficiente di correlazione r². La correlazione massima risulta in corrispondenza del *bin* n° 64 ossia della regione spettrale 2.74-2.78 ppm risuonano i segnali dei gruppi -CH legati ad anelli aromatici, con valore di r² di 0.62. Sulla base di tale correlazione, è stato sviluppato il modello di predizione del contenuto di zolfo, mostrato in figura 4.12.

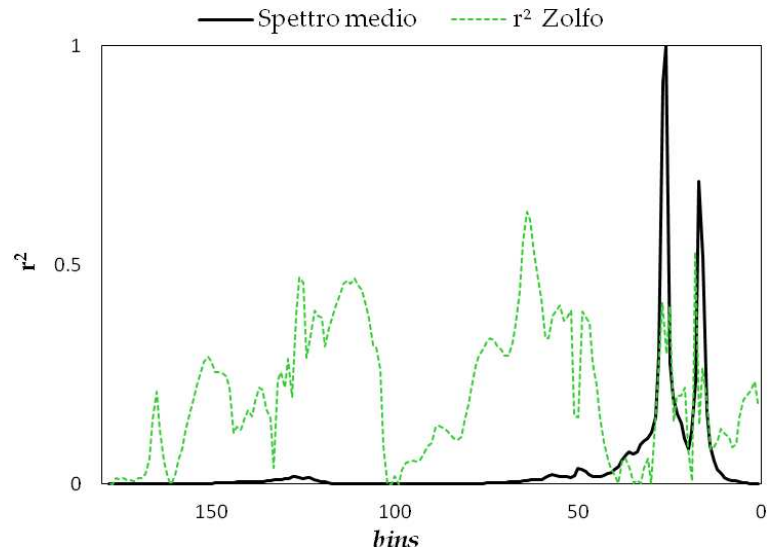


Figura 4.11 Grafico della correlazione dello zolfo per ogni bins dello spettro medio ^1H NMR.

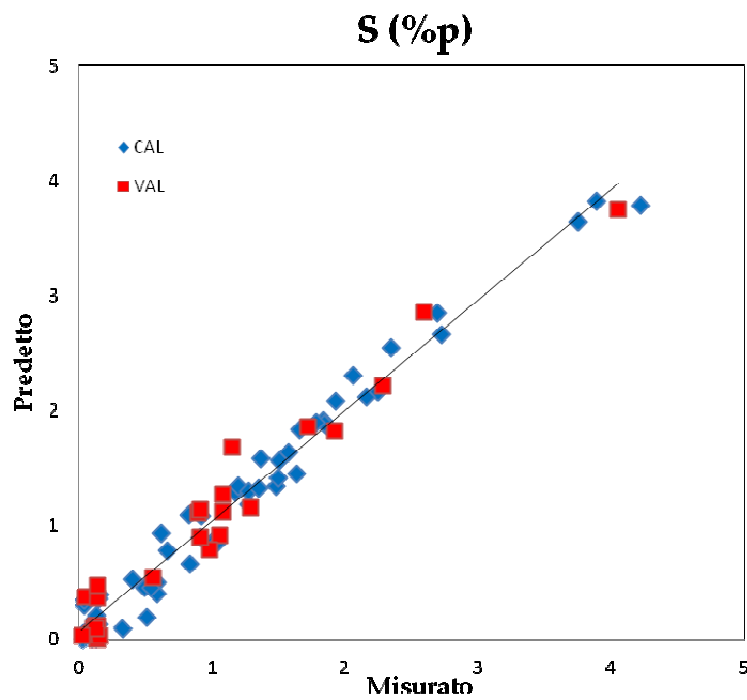


Figura 4.12 Modello di predizione dello zolfo. I rombi blu rappresentano i campioni in calibrazione (CAL), mentre i quadrati rossi sono i campioni del set di validazione (VAL).

I risultati del modello di predizione del contenuto di zolfo mostrati in tabella 4.5, sono riportati in termini del numero di fattori utilizzati, la percentuale di successo della predizione per i campioni in validazione, il coefficiente della retta di regressione R^2 e i valori di SEC e SEP.

Tabella 4.5 Risultati del modello PLS del contenuto di zolfo nei grezzi ottenuti dagli spettri ^1H NMR dei grezzi.

Proprietà	Range	Riproducibilità	N° di fattori	% all'interno della Riproducibilità	R ²	SEC	SEP
S (%p)	0.02-4.22	$\frac{0.4273*((x*10^4)^{0.8015})}{10^4}$	10	22	0.989	0.10	0.16

Il modello di predizione del contenuto di zolfo rappresenta un caso singolare. La figura 4.12 mostra chiaramente una distribuzione piuttosto ampia nel range dei dati, da 0.02% a 4.2% di zolfo, e si può osservare che tutti i campioni con valore di S al di sotto dello 0.4% vengono mal predetti. Il modello è evidentemente influenzato dai campioni ad alto contenuto di zolfo. Il SEC e il SEP in questo caso risultano molto grandi rispetto alla s_R del metodo ASTM di riferimento.

La scelta di modellare insieme diversi tipi di grezzi con caratteristiche spettrali molto diverse e che coprono un range ampio, per la maggior parte delle proprietà, costituisce una seria sfida per ottenere predizioni di qualità. Nonostante ciò, il set di campioni qui studiato rappresenta una situazione compatibile con quella che ci si aspetterebbe di trovare in una raffineria complessa in termini di variabilità di petroli grezzi e risulta quindi particolarmente adatto a confermare la validità e la vastità dei risultati ottenuti in questo lavoro di tesi. D'altro lato, a causa della specificità dei campioni, in alcuni casi, quali S e TAN, si è avuto a che fare con modelli in cui le proprietà di interesse non erano uniformemente distribuite o ancora spaziavano di alcuni ordini di grandezza. Questi particolari casi, richiederebbero lo sviluppo di diversi modelli, specifici per diversi range di valori, questo comporterebbe però avere a disposizione un maggior numero di campioni scelti *ad hoc*.

4.2.6. Acqua

La determinazione dell'acqua nel grezzo, H_2O (%p), viene eseguita con il metodo Karl-Fischer ASTM D4377. Il metodo prevede la titolazione potenziometrica di una quantità nota di campione di grezzo, precedentemente omogeneizzato in un bagno

ad ultrasuoni, che viene iniettata in una soluzione sotto agitazione, con il reagente di Karl-Fischer, una soluzione a base iodio che si riduce reagendo con l'acqua.

La percentuale di acqua nel campione viene calcolata in base alla quantità di campione di grezzo iniettata e del volume di titolante usato.

In questo caso le regioni spettrali di interesse differiscono da quelle delle altre proprietà chimico-fisiche e sono la regione tra 0.22-4.20 ppm, quella tra 4.45 e 5.15 ppm, in cui cade il segnale dell'acqua dei grezzi, e tra 5.90 e 9.00 ppm. Sono state escluse le porzioni di spettro in cui era presente solo rumore.

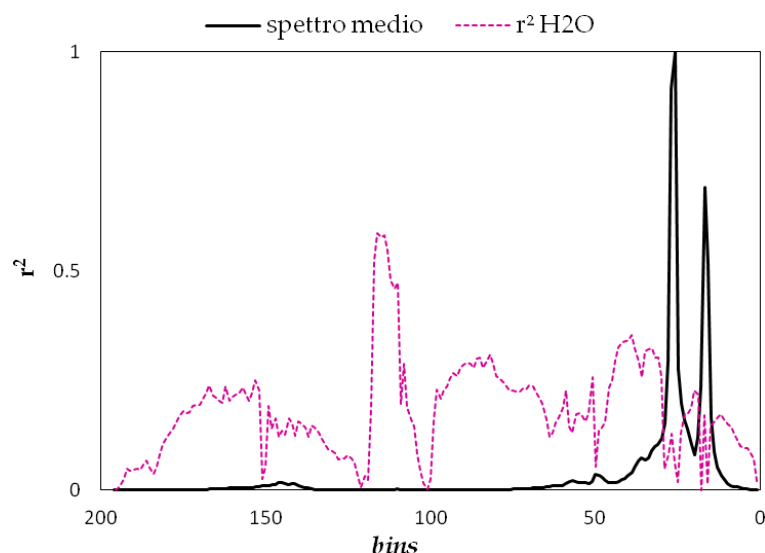


Figura 4.13 Grafico della correlazione dell'acqua per ogni bins dello spettro medio ^1H NMR.

Come si può osservare dal grafico in figura 4.13, la correlazione massima, con valore di r^2 pari a 0.58, coincide con il bin n° 114, con valori elevati anche per i bins adiacenti, in corrispondenza del picco dell'acqua.

Il modello di predizione dell'acqua è stato ottenuto considerando i bins tra 4.45 e 5.15 ppm, corrispondenti alla regione in cui cade il segnale dell'acqua. Questi bins sono stati sommati in modo da ottenere un unico bin la cui area corrispondesse al picco dell'acqua nello spettro NMR. Sono stati inoltre considerati i bins adiacenti a tale segnale, cioè tra 3.94 e 4.20, tra 5.90 e 6.14 ppm. In figura 4.14 è mostrata

chiaramente una distribuzione non uniforme, in cui i campioni vengono predetti con un errore maggiore rispetto alla riproducibilità calcolata secondo il metodo standard.

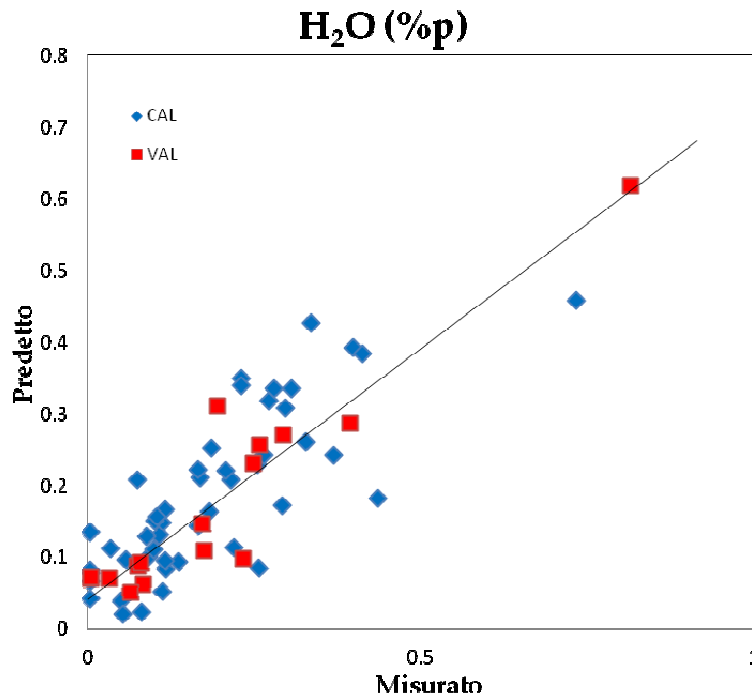


Figura 4.14 Modello di predizione del contenuto di acqua. I rombi blu rappresentano i campioni in calibrazione (CAL), mentre i quadrati rossi sono i campioni del set di validazione (VAL).

I risultati del modello di predizione del contenuto di acqua sono riportati in tabella 4.6, in termini del numero di fattori utilizzati, la percentuale di valori del set di validazione che rientrano all'interno della riproducibilità, il coefficiente della retta di regressione R^2 e i valori di SEC e SEP.

Tabella 4.6 Risultati del modello PLS del contenuto di acqua ottenuti dagli spettri 1H NMR dei grezzi.

Proprietà	Range	Riproducibilità	N° di fattori	% all'interno della Riproducibilità	R^2	SEC	SEP
H ₂ O (%p)	0.004-0.8	$0.095 \cdot x^{1/3}$	2	12.5	0.631	0.08	0.07

La percentuale di campioni che rientrano all'interno della riproducibilità è pari al 12.5%, una percentuale piuttosto piccola, ma comunque accettabile considerando la

bassa correlazione tra spettro e contenuto di acqua nei grezzi e la difficoltà dell'effettuare la misura analitica dell'acqua in una matrice come il petrolio.

Tale difficoltà è legata sia all'ampiezza del range dei valori, da 0.004% a 0.8%, che alla possibilità di ottenere campioni omogenei data l'immiscibilità dell'acqua con il grezzo.

È probabile che anche in questo caso specifico, il modello richieda l'utilizzo di range specifici, e di conseguenza l'aggiunta di nuovi campioni.

4.2.7. Asfaltini

Gli asfaltini sono miscele complesse che contengono grandi quantità di eteroatomi e anelli aromatici condensati, catene alifatiche e anelli naftenici, e sono generalmente contenuti nelle frazioni pesanti del grezzo. La loro determinazione è molto importante in quanto questi composti causano problemi di tipo ambientale e ai processi di raffinazione a causa della loro tendenza di formare aggregati e precipitati. Il contenuto di asfaltini nei grezzi viene determinato in base al metodo ASTM D6560. Essendo insolubili in eptano, una porzione del campione di grezzo viene miscelata con eptano, la soluzione risultante viene quindi posta a riscaldare sotto reflusso fino all'ottenimento di un precipitato costituito dagli asfaltini, sostanze cerose e materiale inorganico. Le sostanze cerose vengono rimosse lavando il precipitato con eptano caldo in un estrattore, dopodiché gli asfaltini vengono recuperati e separati dalla porzione inorganica con lavaggi di toluene caldo, in cui gli asfaltini sono solubili. La soluzione di toluene e asfaltini viene quindi posta in un estrattore in cui il solvente evapora lasciando il precipitato solido che viene in fine pesato.

Un'elevata concentrazione di questi composti può portare ad una elevata formazione di coke e la possibilità di velocizzare la disattivazione dei catalizzatori.

Nel grafico della correlazione r^2 mostrato in figura 4.15, il valore di correlazione massima, con valore di r^2 pari a 0.51, coincide con il *bin* n° 112, ossia la regione spettrale 6.38-6.42 ppm ove giacciono i segnali dei composti mono aromatici.

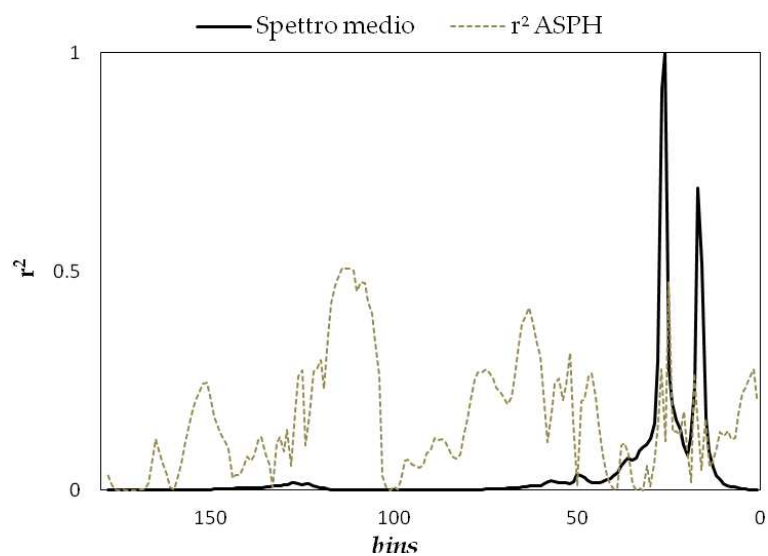


Figura 4.15 Grafico della correlazione degli asfalteni per ogni bins dello spettro medio ^1H NMR.

Il modello di predizione degli asfalteni in figura 4.16 mostra una distribuzione non uniforme e ampia del range dei dati, con errori di predizione che risultano al di sotto della riproducibilità nel 35% dei campioni.

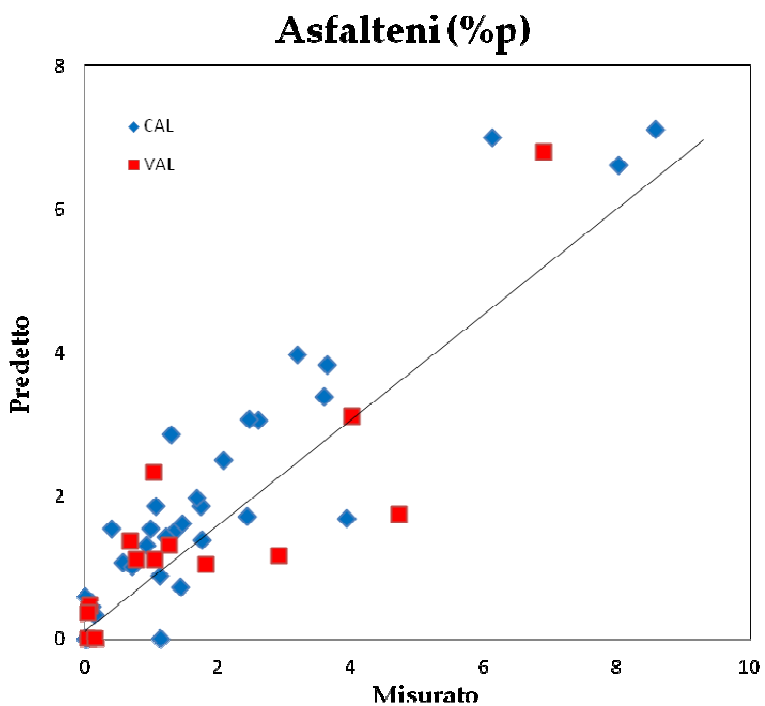


Figura 4.16 Modello di predizione degli asfalteni. I rombi blu rappresentano i campioni in calibrazione (CAL), mentre i quadrati rossi sono i campioni del set di validazione (VAL).

I risultati del modello di predizione sono riportati in tabella 4.7, in termini del numero di fattori utilizzati, la percentuale di valori del set di validazione che rientrano all'interno della riproducibilità, il coefficiente della retta di regressione R^2 e i valori di SEC e SEP. Viene riportata anche la formula del calcolo della riproducibilità, così come riportata nel metodo di riferimento.

Tabella 4.7 Risultati del modello PLS del contenuto di asfalteni nei grezzi ottenuti dagli spettri 1H NMR dei grezzi.

Proprietà	Range	Riproducibilità	N° di fattori	% all'interno della Riproducibilità	R^2	SEC	SEP
ASPH (%p)	0.02-8.6	0.2*x	5	37	0.848	0.82	0.87

I risultati sono comunque buoni, anche se la percentuale che rientra all'interno della riproducibilità non è elevata, in quanto consentono di ottenere una stima indicativa della qualità del grezzo utile ai fini della programmazione e raffinazione.

4.2.8. Residuo carbonioso

La determinazione del residuo carbonioso (micro test), MCRT (%p), viene eseguita secondo il metodo ASTM D4530. Una quantità nota di campione di petrolio grezzo viene posta in una capsula di vetro e scaldata a 500°C in atmosfera inerte, generalmente azoto, per un tempo specifico. In queste condizioni, il campione diventa coke e i composti volatili vengono allontanati dal flusso di azoto. Il risultante residuo carbonioso viene pesato e il peso viene espresso come percentuale del campione di partenza.

La correlazione massima per questo parametro è però più elevata, infatti in corrispondenza del *bin* n° 114, ossia la regione spettrale [6.42-6.46] ppm, ha un valore di $r^2 = 0.74$, sempre nella porzione dello spettro in cui cadono i mono aromatici.

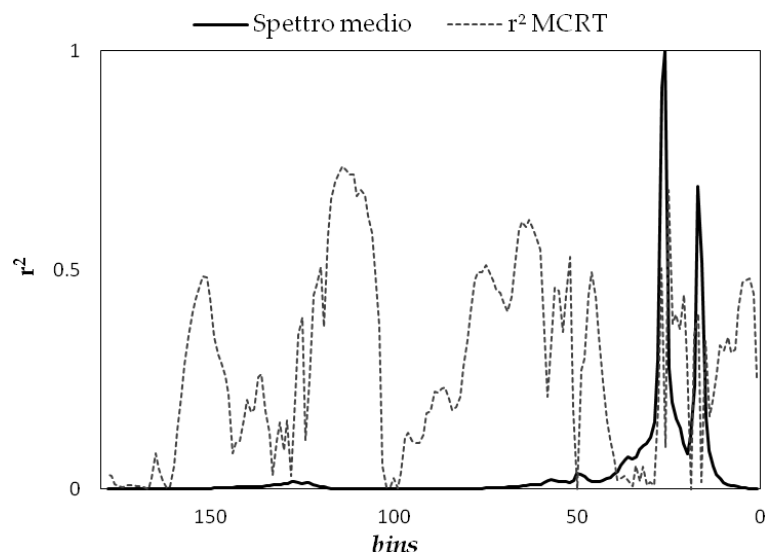


Figura 4.17 Grafico della correlazione del MCRT per ogni bins dello spettro medio ^1H NMR.

Il modello PLS del MCRT, riportato in figura 4.18, mostra un ampio range dei dati, con pochi campioni ad elevati valori di MCRT. La maggior parte dei campioni è concentrata nei valori intermedi del range.

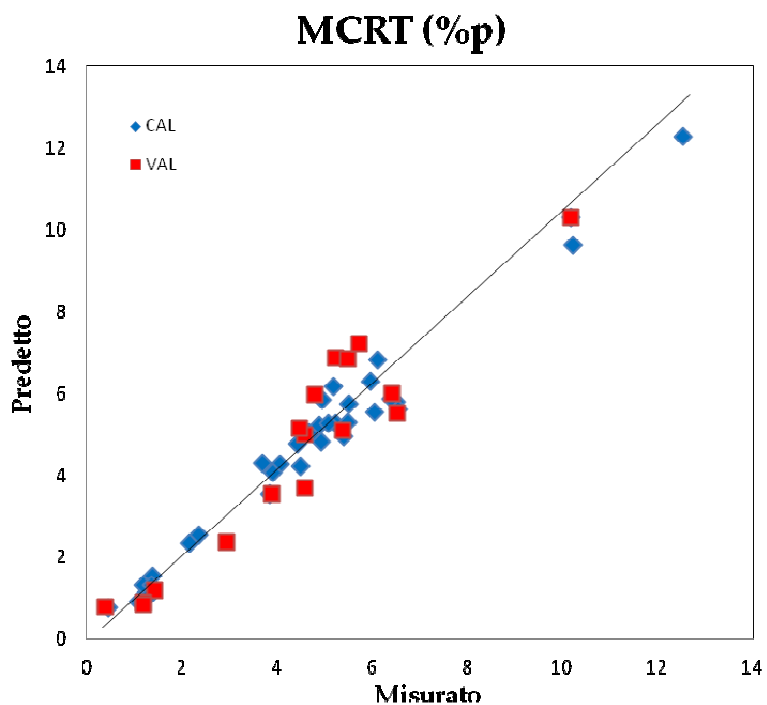


Figura 4.18 Modello di predizione del MCRT. I rombi blu rappresentano i campioni in calibrazione (CAL), mentre i quadrati rossi sono i campioni del set di validazione (VAL).

In tabella 4.8 sono riportati i risultati del modello oltre che la formula del calcolo della riproducibilità, così come riportata nel metodo di riferimento.

La percentuale di valori predetti che rientra all'interno della riproducibilità è pari a 18%.

Tabella 4.8 Risultati del modello PLS del MCRT nei grezzi ottenuti dagli spettri ¹H NMR dei grezzi.

Proprietà	Range	Riproducibilità	N° di fattori	% all'interno della Riproducibilità	R ²	SEC	SEP
MCRT (%p)	0.4-12.5	0.04681*(x + 3)	4	18	0.975	0.42	0.69

Anche se la correlazione tra MCRT e spettro ¹H NMR è elevata in alcune regioni dello spettro, questa non è sufficiente a far sì la predizione di questo parametro usando lo spettro abbia un errore minore della riproducibilità. I risultati ottenuti sono comunque buoni e forniscono valori indicativi utili alla lavorazione del grezzo.

4.2.9. Metalli

La determinazione dei metalli avviene secondo una procedura interna del laboratorio SARTEC. Tale metodica prevede di incenerimento di una quantità nota di campione. Una volta raffreddate, le ceneri risultanti sono acidificate e scaldare fino ad ebollizione. La soluzione risultante viene quindi filtrata e analizzata con la tecnica spettroscopica di emissione atomica ICP-AES, utilizzando un apposita curva di taratura.

La determinazione di alcuni metalli è fondamentale per stabilire i parametri di processo a cui sottoporre il grezzo. Infatti, i metalli pesanti, come nichel e vanadio, se presenti in concentrazioni elevate come centri metallici in alcune molecole (porfirine ecc.), possono avere ripercussione sull'ambiente oltre a generare problemi nei processi di raffinazione legati a fenomeni di corrosione e avvelenamento dei catalizzatori.

La presenza di centri metallici paramagnetici può influenzare i *chemical shift* dell'intero spettro ¹H NMR, infatti la perturbazione delle molecole contenenti centri

metallici risulta piuttosto estesa, influenzando le aree dello spettro sia dei protoni distanti che di quelli vicini a tali molecole (2).

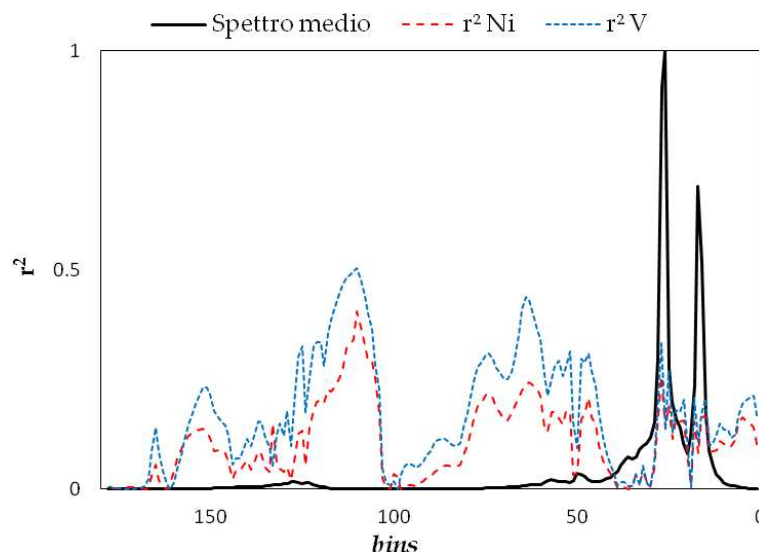


Figura 4.19 Grafico della correlazione dei metalli Ni e V per ogni bins dello spettro medio ^1H NMR.

Dal grafico di correlazione r^2 di nichel e vanadio mostrato in figura 4.19, si osserva una correlazione non molto elevata, con valori massimi pari a 0.40 e 0.50, per nichel e vanadio rispettivamente, entrambi corrispondenti al *bin* n° 110 ossia la regione spettrale [6.26-6.30] ppm, in corrispondenza dei segnali mono aromatici.

I modelli di predizione PLS del nichel e del vanadio sono riportati in figura 4.20a) e 4.20b). entrambi i grafici mostrano in maniera piuttosto evidente un'ampia distribuzione del range dei dati, con pochi campioni con valori elevati.

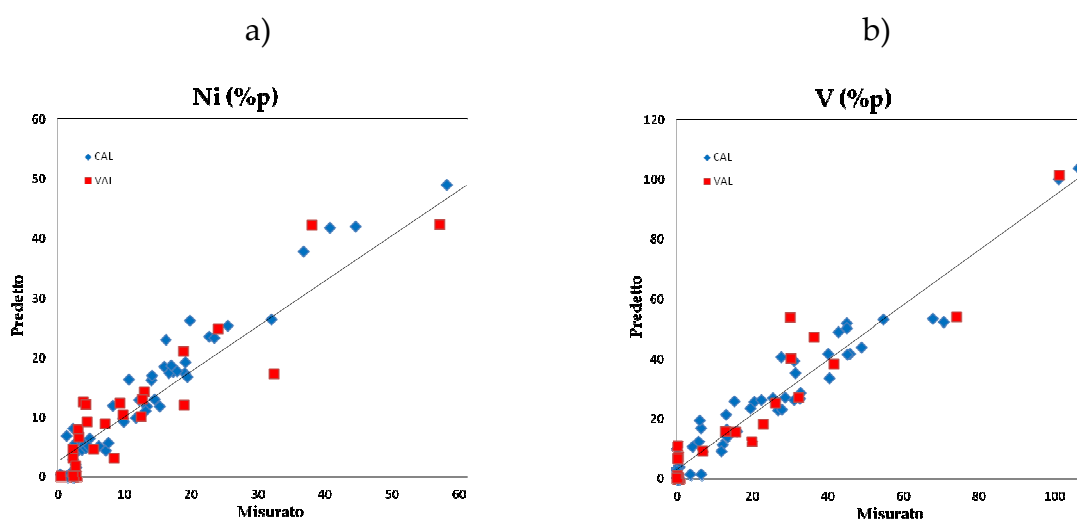


Figura 4.20 Modello di predizione dei metalli: a) nichel (Ni) e b) vanadio (V). I rombi blu rappresentano i campioni in calibrazione (CAL), mentre i quadrati rossi sono i campioni del set di validazione (VAL).

I risultati dei modelli di predizione sono riportati in tabella 4.9, in termini del numero di fattori utilizzati, percentuale di valori del set di validazione che rientrano all'interno della riproducibilità, il coefficiente della retta di regressione R^2 e i valori di SEC e SEP. Poiché la metodica interna utilizzata non definisce la riproducibilità del metodo, è stata presa come riferimento la riproducibilità riportata nella metodica ASTM D7691, che prevede la determinazione del contenuto di metalli nel grezzo usando ICP-EAS.

Tabella 4.9 Risultati del modello PLS del contenuto nichel e vanadio nei grezzi ottenuti dagli spettri 1H NMR dei grezzi.

Proprietà	Range	Riproducibilità	N° di fattori	% all'interno della Riproducibilità	R^2	SEC	SEP
Ni (%p)	0.44-58.1	$1.1389 \cdot x^{0.7085}$	9	58	0.934	3.07	5.67
V (%p)	0.14-106.2	$0.8628(x+0.7485)^{0.8668}$	9	73	0.953	6.26	15.39

I risultati sono sorprendenti, non solo per l'ampio range di valori su cui sono stati costruiti i modelli, ma soprattutto per il fatto che il contenuto di metalli non è uno di quei parametri direttamente ricavabili dallo spettro 1H NMR.

4.2.10. Analisi elementare (CHN)

L'analisi elementare viene eseguita secondo il metodo ASTM D5291, utilizzando un analizzatore CHN-S, che consente di determinare con un'unica procedura la concentrazione di azoto, carbonio e idrogeno. Una quantità nota di campione bruciata formando dei fumi che, trasportati da un gas inerte, vengono separati in una colonna e giungono al detector, che registra un cromatogramma in cui compaiono i picchi di azoto, carbonio e idrogeno. Le concentrazioni di ognuno di questi elementi viene calcolata costruendo una curva di taratura che copre in maniera accurata i valori attesi dalle misure.

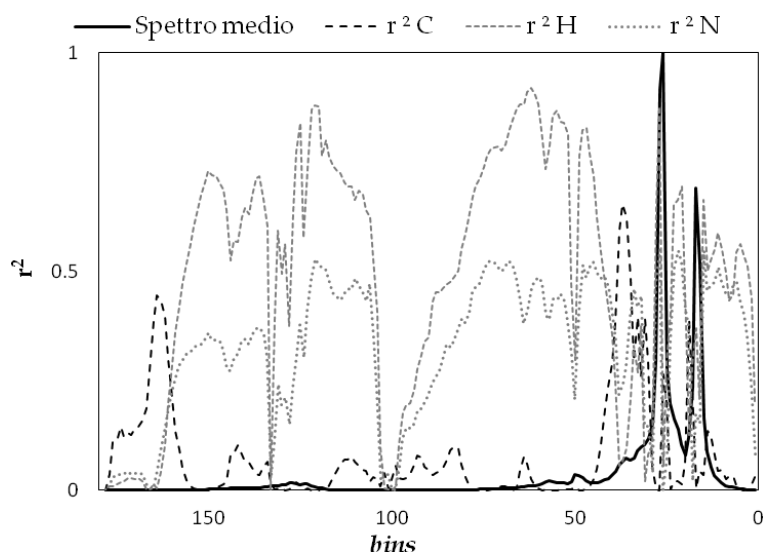


Figura 4.21 Grafico della correlazione di C, H e N per ogni bins dello spettro medio ^1H NMR.

In generale, la correlazione tra contenuto di azoto, carbonio e idrogeno nel grezzo e lo spettro ^1H NMR dei grezzi è molto forte ma, come ci si aspetta, la correlazione tra spettro ^1H NMR e idrogeno è molto più elevata. Il valore massimo, pari a $r^2 = 0.92$, cade al *bin* n°61, in corrispondenza della regione spettrale [2.66-2.77] ppm in cui risuonano i segnali dei $-\text{CH}-$ legati agli aromatici.

Sulla base di queste correlazione, sono stati costruiti i modelli di predizione del contenuto di azoto, carbonio e idrogeno.

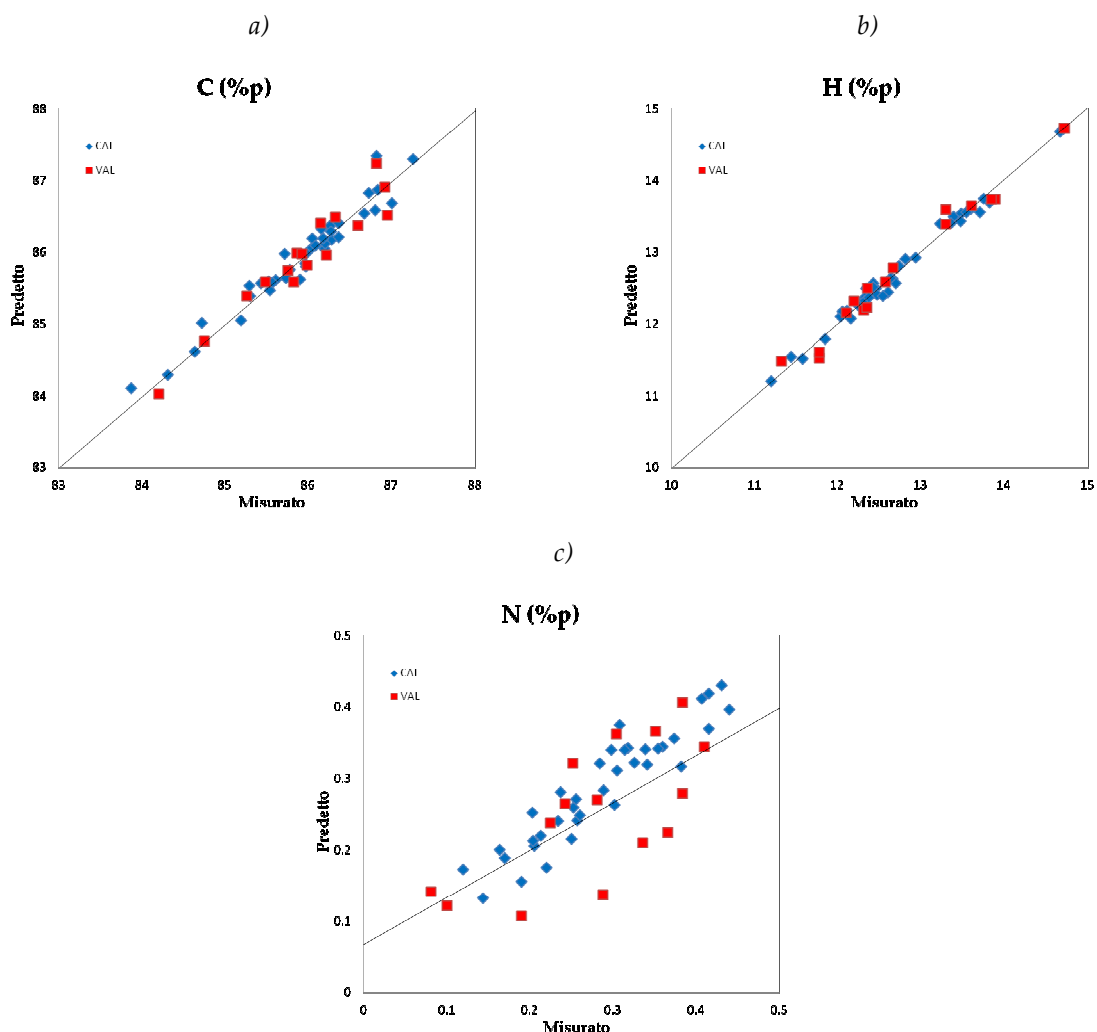


Figura 4.22 Modello di predizione del contenuto di a) carbonio (C), b) idrogeno (H) e c) azoto (N). I rombi blu rappresentano i campioni in calibrazione (CAL), mentre i quadrati rossi sono i campioni del set di validazione (VAL).

Dal plot misurato contro predetto, il modello PLS dell'azoto mostra una distribuzione ampia intorno alla retta di regressione, dati i bassi valori di concentrazione, quasi al limite di rivelabilità, e l'indiretta correlazione con gli spettri ^1H NMR dei grezzi. Ciononostante, la percentuale di successo del modello supera il 70%.

Tabella 4.10 Risultati del modello PLS del contenuto di carbonio e idrogeno nei grezzi ottenuti dagli spettri ^1H NMR dei grezzi.

Proprietà	Range	SR	N° di fattori	R ²	SEC	SEP
C (%p)	83.8-87.3	0.53	5	0.948	0.17	0.17
H (%p)	11.2-14.7	0.69	7	0.986	0.09	0.11

Tabella 4.11 Risultati del modello PLS del contenuto di azoto nei grezzi ottenuti dagli spettri ^1H NMR dei grezzi.

Proprietà	Range	Riproducibilità	N° di fattori	% all'interno della Riproducibilità	R ²	SEC	SEP
N (%p)	0.08-0.44	0.02967*(x+3)	7	73	0.866	0.03	0.06

I modelli del carbonio e dell'idrogeno permettono di ottenere delle predizione molto accurate. Si può senza dubbio affermare che questi modelli sono un'ottima alternativa al tedioso metodo tradizionale.

4.2.11. Rese di distillazione

Il metodo ASTM D2892 descrive la procedura di distillazione in laboratorio dei grezzi, riproducendo molto da vicino il processo di distillazione industriale. Tale metodo consente di discriminare piccoli volumi e quindi di avere un frazionamento più preciso. Fino a 200-250 °C viene eseguita a pressione atmosferica, sopra tale intervallo di temperature sotto vuoto (fino a pochi mm Hg). Solitamente ha un elevato numero di stadi e un alto rapporto di reflusso ($R = L/D$ con L frazione di liquido che rientra e D distillato) regolabile da 0,5 a 2 tramite una valvola azionata da un solenoide. Come già accennato, si riescono a separare frazioni corrispondenti all' 1-2 % in volume della quantità introdotta. Una rappresentazione della strumentazione utilizzata per condurre tale prova si ha in fig. 4.23.

Dalla distillazione TBP si distillano le frazioni di grezzo a diverse temperature, dal punto iniziale, che comprende i composti da 1 a 4 atomi di carbonio, Pi-C₄ (%p), al secondo taglio, dai composti C₅ fino a 70°C, C₅-70 (%p), per poi proseguire con i tagli successivi 70-90°C (%p), 90-155°C (%p), 155-175°C (%p), 165-230° (%p), 175-230°C (%p), 230-250°C (%p), 250-350°C (%p), 350-370°C (%p), 230-370°C (%p). il residuo risultante dalla distillazione TBP viene detto residuo atmosferico o taglio 370+°C (%p). Questa metodica richiede un'apparecchiatura costosa e richiede una settimana per determinare la curva TBP di un petrolio grezzo.

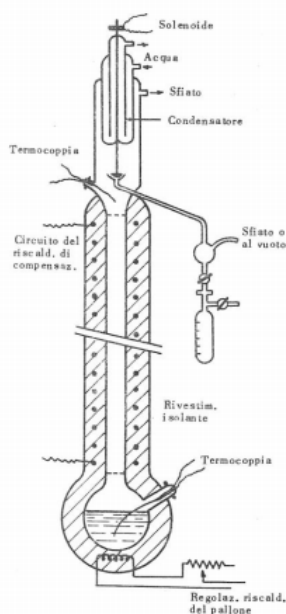


Figura 4.23 apparecchiatura per distillazione TBP.

Il residuo 370+ °C viene distillato secondo uno specifico metodo ASTM, il D1160, che prevede il riscaldamento a temperature più elevate sotto vuoto. Viene infatti chiamata distillazione sotto vuoto o vacuum. Da questa distillazione si ottengono i tagli 370-540°C (%p) e 540+°C (%p), che viene detto anche residuo vacuum, infine si ricavano i tagli 370-560°C (%p) e 560+°C (%p).

Le rese di distillazione risultano essere tra le proprietà fisiche di primaria importanza nella decretazione del valore economico del grezzo e nella determinazione dei processi a valle, e un metodo alternativo alla distillazione TBP, che sia rapido e affidabile risulta particolarmente ben accetto per le raffinerie. In questo caso il livello di accuratezza nella predizione fa la differenza. Si riporta a titolo di esempio la correlazione r^2 (vedi equazione 2.22 paragrafo 2.3.2 capitolo 2) tra i *bins* spettrali e il primo taglio e il residuo 560+ °C. Le correlazione degli altri tagli si collocano all'interno delle correlazione definite da questi tagli estremi.

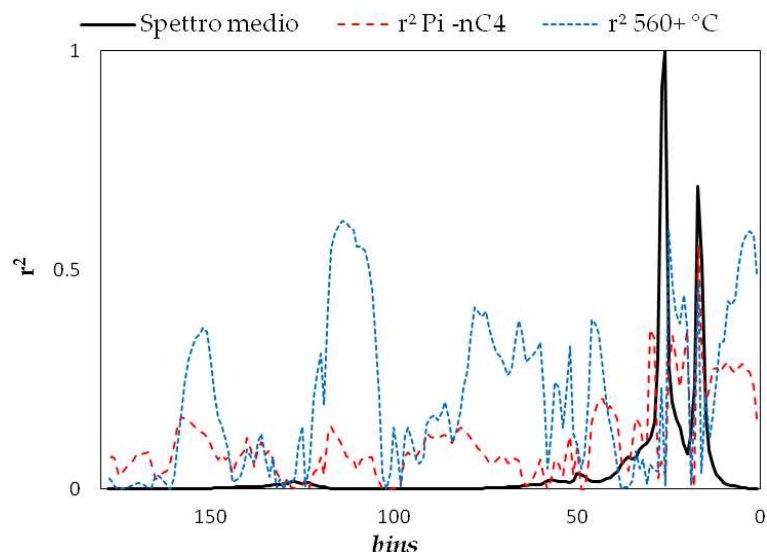


Figura 4.24 Grafico della correlazione delle rese TBP per ogni bins dello spettro medio ^1H NMR.

Al crescere della temperatura aumenta la resa percentuale del taglio, questo significa che lo spettro sarà più rappresentativo della frazione quantitativamente più importante e di conseguenza aumenta anche il valore del coefficiente di correlazione r^2 .

Per ogni taglio TBP è stato sviluppato un modello di predizione PLS usando gli spettri ^1H NMR. Il modello di predizione viene rappresentato graficamente riportando per ogni taglio la resa predetta in funzione di quella misurata, come mostrato in figura 4.25, 4.26 e 4.27. In generale, i modelli PLS per le rese mostrano prestazioni all'interno dei limiti desiderati. I SEC risultano nella maggior parte dei casi all'interno delle precisioni di riferimento e i coefficienti di correlazione R^2 variano da 0.709 a 0.974 (vedi tabella 4.11).

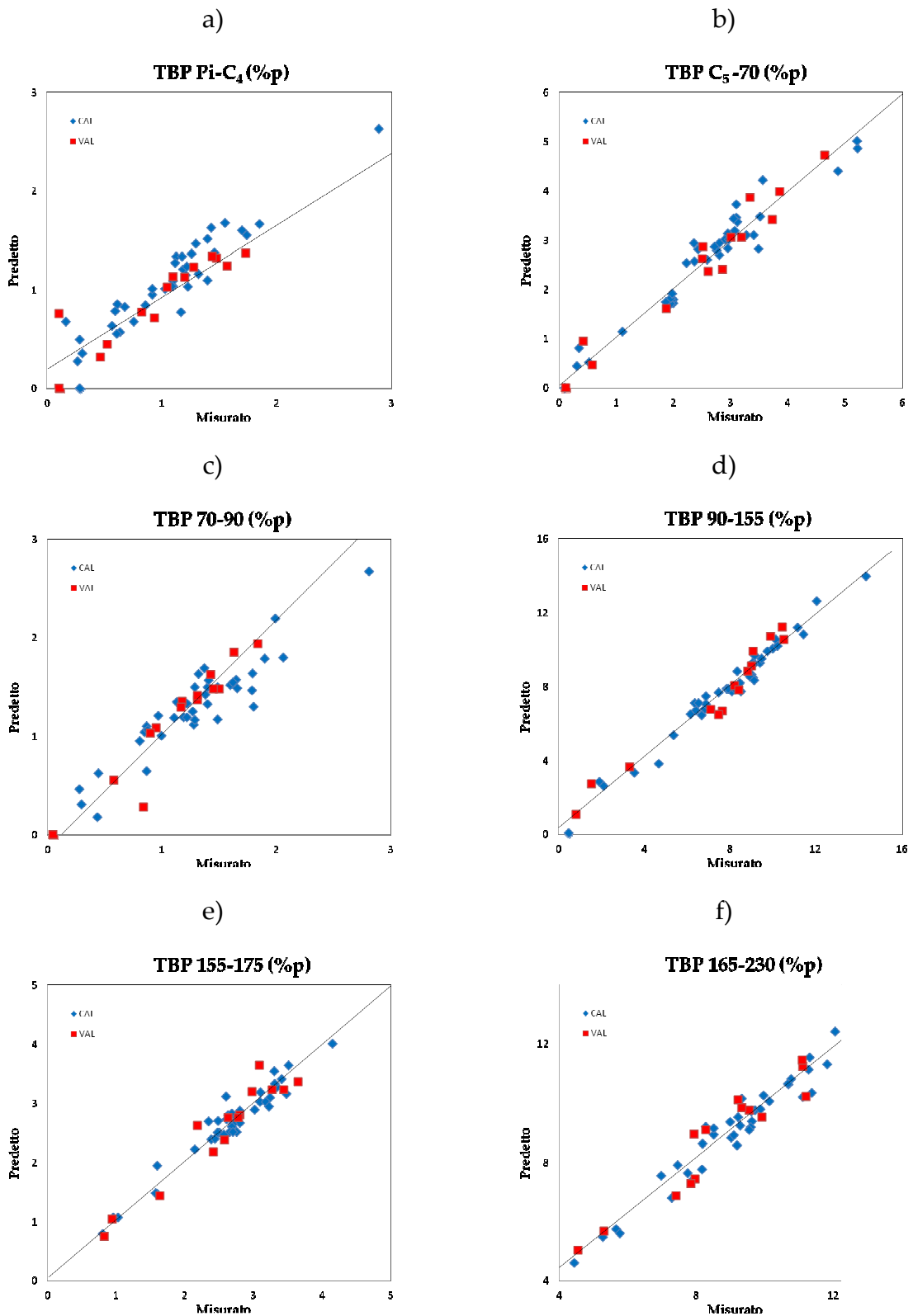


Figura 4.25 Modello di predizione delle rese TBP (%p) per ogni taglio della distillazione in °C: a) Pi-C₄, b) C₅-70, c) 70-90, d) 90-155, e) 155-175, f) 165-230. I rombi blu rappresentano i campioni in calibrazione (CAL), mentre i quadrati rossi sono i campioni del set di validazione (VAL).

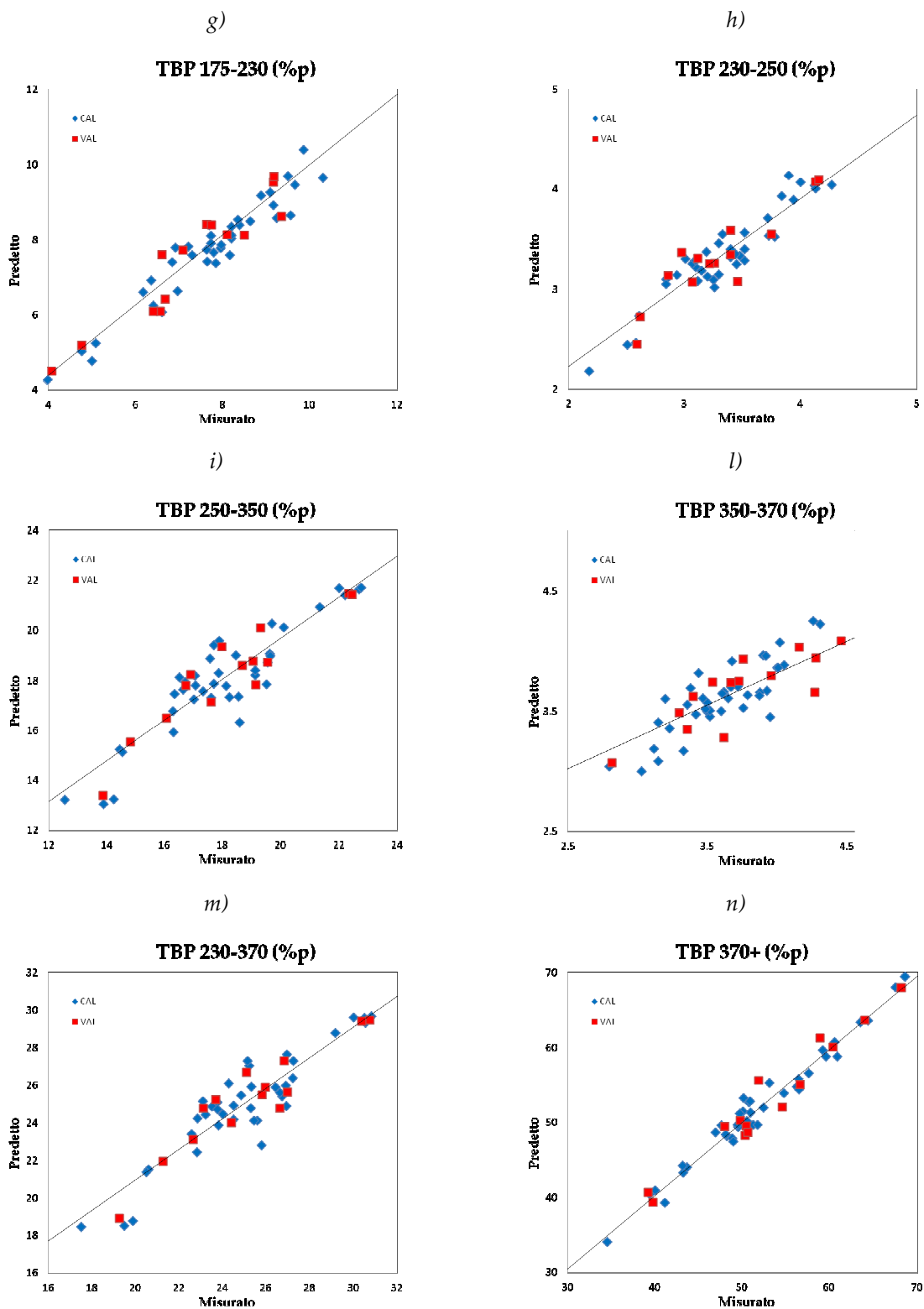


Figura 4.26 Modello di predizione delle rese TBP (%p) per ogni taglio della distillazione in °C: g)175-230, h)230-250, i) 250-350, l) 350-370, m) 230-370, n) 370+. I rombi blu rappresentano i campioni in calibrazione (CAL), mentre i quadrati rossi sono i campioni del set di validazione (VAL).

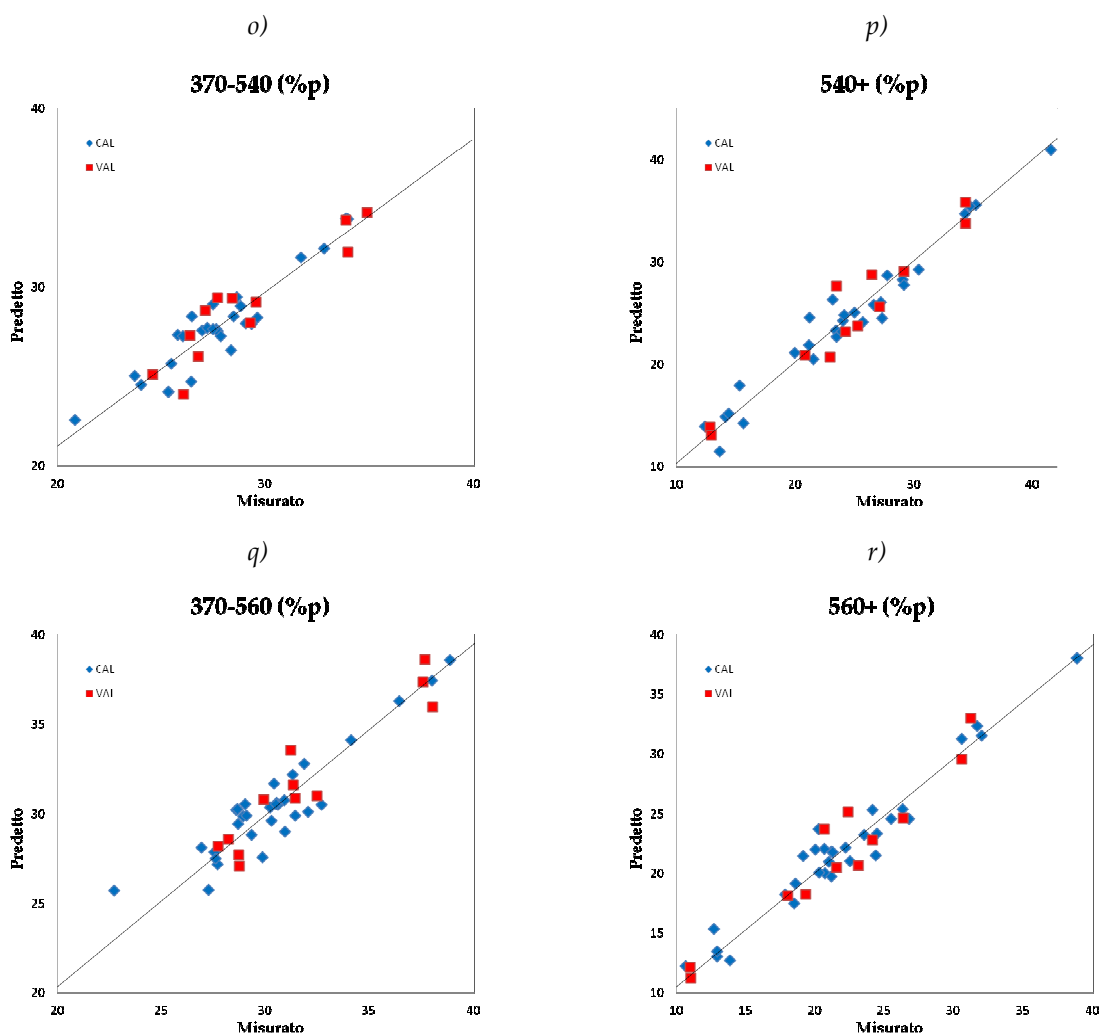


Figura 4.27 Modello di predizione delle rese TBP (%p) per ogni taglio della distillazione in °C: o)370-540, p)540+ ,q) 370-560, r) 560+. I rombi blu rappresentano i campioni in calibrazione (CAL), mentre i quadrati rossi sono i campioni del set di validazione (VAL).

I coefficienti al di sopra del valore 0.6 indicano una buona correlazione tra i dati spettrali e le proprietà. Solitamente, l'errore assoluto (SEC) aumenta con la percentuale della resa, tale che, ad esempio, l'errore del taglio 230-370 °C, in media, risulta maggiore di quello del taglio 165-230 °C. Al contrario, l'errore relativo sembra costante.

Le rese risultano peculiari anche per il fatto che, per definizione, la loro somma deve risultare pari al 100%, di conseguenza, un errore nell'analisi di laboratorio su ogni singolo taglio si ripercuote sugli altri punti della distillazione. Poiché ogni resa

percentuale è modellata indipendentemente dalle altre, la somma dei dati predetti potrebbe non tornare con il 100%. Inoltre, gli errori sperimentali potrebbero essere mediati, portando nel complesso ad una migliore predizione.

Tabella 4.12 Risultati del modello PLS delle rese TBP dei grezzi ottenuti dagli spettri ^1H NMR dei grezzi.

Proprietà	Range	SR	N° di fattori	R ²	SEC	SEP
Pi-C4	0.11-2.89	0.47	7	0.872	0.19	0.23
C5-70	0.10-6.30	0.47	6	0.930	0.34	0.30
70-90	0.05-2.81	0.47	6	0.852	0.19	0.20
90-155	0.48-14.32	0.47	6	0.974	0.44	0.67
155-175	0.81-4.15	0.47	6	0.940	0.17	0.24
165-230	4.44-12.02	0.47	7	0.941	0.44	0.65
175-230	4.00-10.30	0.54	6	0.920	0.41	0.61
230-250	2.18-4.27	0.54	6	0.880	0.16	0.19
250-350	12.55-22.76	0.54	6	0.830	0.98	0.88
350-370	2.80-4.46	0.54	6	0.709	0.19	0.26
230-370	17.53-30.81	0.54	6	0.839	1.21	1.09
370+	34.54-68.56	0.72	7	0.970	1.31	1.79
370-540	20.86-34.88	0.72	5	0.866	1.07	1.14
540+	12.40-41.47	0.72	6	0.956	1.48	1.63
370-560	22.74-38.85	0.72	5	0.850	1.23	1.12
560+	10.70-38.83	0.72	6	0.948	1.44	1.60

4.2.12. Classi aromatiche

La determinazione delle classi di aromatici, mono, di, tri, tetra, penta, esa, epta+, esa+, penta+, tetra+, tri+, aromatici totali, viene eseguita secondo una metodica interna. La procedura prevede la dissoluzione di una quantità nota di campione in cicloesano. Dopo aver lasciato la soluzione sotto agitazione per circa un'ora, si procede con l'acquisizione di uno spettro nell'ultravioletto tra 410 e 190 nm e annotando le assorbanze alle lunghezze d'onda specificate nel metodo, corrispondenti alle diverse classi aromatiche. I risultati di queste misure sono riportate in tabella 4.14. Per ogni grezzo.

Come ci si aspetta, la correlazione tra classi aromatiche e spettro ^1H NMR è piuttosto elevata, per tutte le classi. Si riporta a titolo di esempio la correlazione dei mono aromatici e degli aromatici totali. La correlazione risulta elevata, oltre 0.90, non solo nelle regioni spettrali degli aromatici, ma anche in quelle dove cadono i segnali

delle catene $-CH$ legate ai composti aromatici, tra 2.26 e 3.18 ppm, che include i bins dal n° 52 al n° 75.

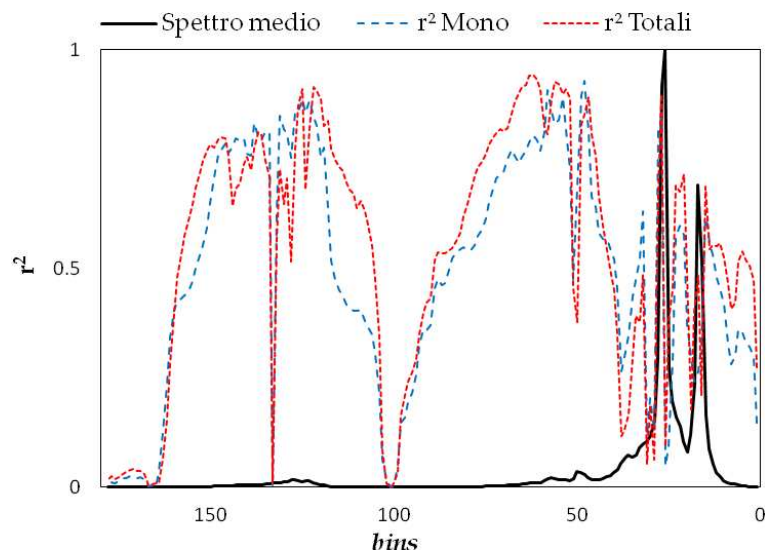


Figura 4.28 Grafico della correlazione delle classi aromatiche (mono e aromatici totali) per ogni bins dello spettro medio 1H NMR.

Sulla base di questa correlazione, per ogni classe aromatica, è stato sviluppato un modello di predizione PLS usando gli spettri 1H NMR dei grezzi. I modelli sono rappresentati graficamente come valori predetti in funzione di quelli misurati, come mostrato in figura 4.29 e in figura 4.30. I campioni si distribuiscono in maniera uniforme su tutto il range dei dati.

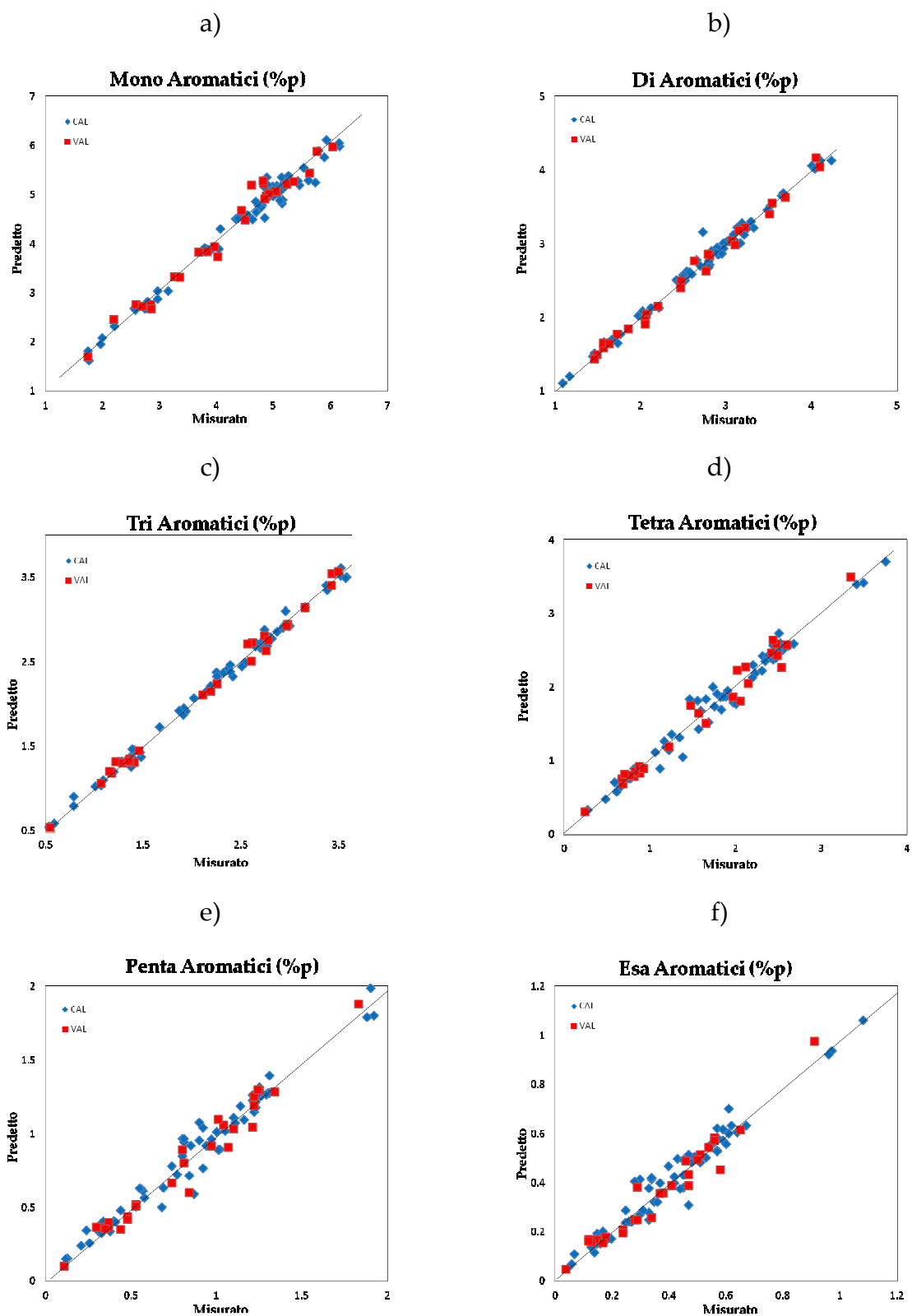


Figura 4.29 Modello di predizione delle classi aromatiche: a) mono, b) di, c) tri, d) tetra, e) penta, f) esa. I rombi blu rappresentano i campioni in calibrazione (CAL), mentre i quadrati rossi sono i campioni del set di validazione (VAL).

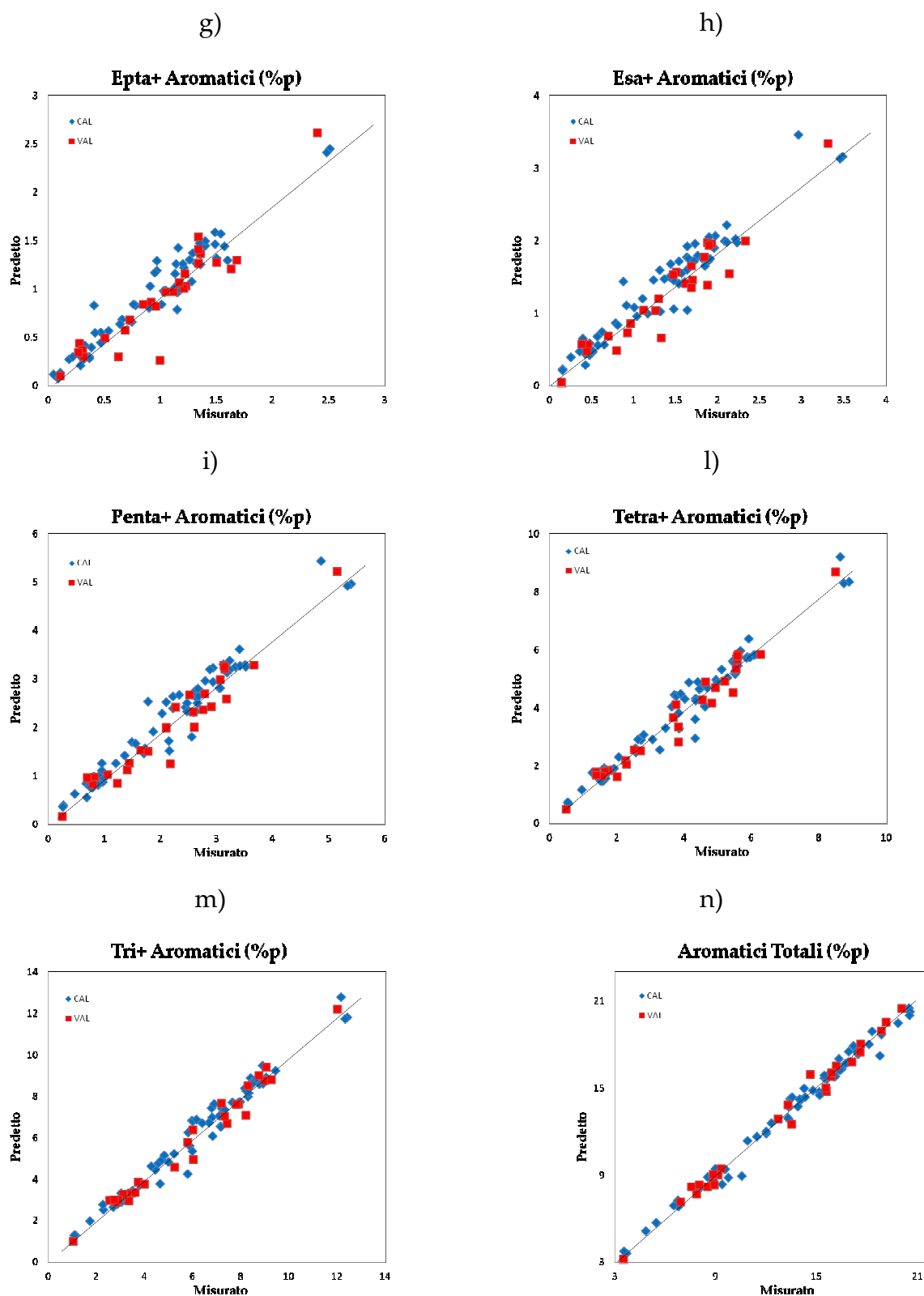


Figura 4.30 Modello di predizione delle classi aromatiche: g) epta+, h) esa+, i) penta+, l) tetra+, m) tri+, n) totali. I rombi blu rappresentano i campioni in calibrazione (CAL), mentre i quadrati rossi sono i campioni del set di validazione (VAL).

In generale si osserva un elevato coefficiente di correlazione (R^2) che per ogni classe risulta maggiore di 0.90. L'accuratezza ottenuta per ognuno dei modelli sviluppati risulta in linea con il metodo SHELL 451104 di riferimento e considerando i valori di SEP riportati in tabella 4.12, si può affermare che le differenze tra le misure spettrali ed i dati sperimentali ottenuti dalle misure UV, sono confrontabili e rientrano nella deviazione standard della riproducibilità (s_R) riportata dal metodo (13).

Tabella 4.13 Risultati del modello PLS delle classi aromatiche ottenuti dagli spettri 1H NMR dei grezzi.

Aromatici	Range	s_R	N° di fattori	R^2	SEC	SEP
Mono	1.75-6.16	0.14	10	0.978	0.16	0.22
Di	0.71-4.23	0.03	11	0.990	0.08	0.07
Tri	0.54-3.58	0.06	11	0.994	0.06	0.07
Tetra	0.25-3.75	0.16	10	0.980	0.12	0.13
Penta	0.11-1.92	0.14	10	0.965	0.08	0.08
Esa	0.04-1.08	0.14	10	0.953	0.05	0.05
Epta+	0.05-2.51	0.06	10	0.934	0.14	0.20
Esa+	0.15-3.48	0.11	10	0.929	0.20	0.22
Penta+	0.26-5.40	0.11	10	0.950	0.26	0.29
Tetra+	0.51-8.89	0.14	10	0.963	0.37	0.36
Tri+	1.06-12.41	0.06	10	0.975	0.43	0.43
Totali	3.53-20.53	0.16	10	0.987	0.49	0.49

La determinazione delle classi aromatiche non è mai stata modellata con il metodo combinato della chemiometria e della spettroscopia NMR. I risultati ottenuti da questi modelli sono molto buoni e promettenti e possono essere già utilizzati in sostituzione del metodo standard di riferimento.

4.3. Considerazioni generali

I plot di predizione e i valori di SEP ottenuti dai modelli per il set di validazione mostrano, nella maggior parte dei casi, una precisione equivalente ai corrispondenti metodi standard di riferimento. Le prestazioni sono particolarmente buone per il fattore K_{UOP} , il pour point, il TAN, le rese di distillazione TBP e le classi aromatiche, contenuto di carbonio e idrogeno, per i quali i valori di SEC e SEP si accordano molto bene con le precisioni richieste nei metodi standard.

I limiti di predizione, per la maggior parte di questi modelli, è determinato dal numero di campioni. Infatti, dovendo ricoprire un ampio range di tipologie di grezzi, da *super light* a *super heavy*, da molto basso ad alto contenuto di zolfo, un aumento del numero di campioni e quindi la possibilità di sviluppare modelli su range specifici, potrebbe determinare un netto miglioramento in accuratezza e robustezza. Comunque, i risultati ottenuti presentano un'accuratezza maggiore di quelli riportati in letteratura riguardanti set di campioni più omogenei e meno variabili (3) (10) (14).

Tabella 4.14 Rese percentuali dei tagli ottenuti dalla distillazione TBP dei grezzi

Campione	Pi-C4 %p	iC5-70 %p	70-90 %p	90-155 %p	155-175 %p	165-230 %p	175-230 %p	230-250 %p	250-350 %p	350-370 %p	230-370 %p	370+ %p	370-540 %p	540+ %p	370-560 %p	560+ %p
1-16	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
17	1.50	3.60	1.90	9.40	2.70	8.90	7.60	3.30	16.70	3.80	23.80	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
18	0.50	2.20	1.30	8.80	3.30	11.50	9.90	3.90	18.80	3.90	26.70	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
19	1.30	3.10	1.90	11.40	2.60	11.80	10.30	4.00	22.00	4.00	30.00	39.40	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
20	0.60	2.00	1.00	6.40	2.50	8.50	7.30	3.20	17.00	3.60	23.80	56.40	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
21	1.40	2.80	1.40	8.50	2.70	9.00	7.80	3.40	16.50	3.20	23.10	52.40	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
22	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
23	1.10	2.90	1.60	9.40	2.80	9.70	8.20	3.30	17.70	3.50	24.50	49.50	n.d.	n.d.	28.70	20.70
24	1.40	3.40	1.80	9.10	3.00	9.60	8.00	3.20	16.30	3.20	22.60	50.76	25.80	25.00	28.60	22.20
25	1.30	5.00	2.30	11.40	3.40	10.40	8.80	3.20	15.70	3.20	22.10	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
26	1.30	2.50	1.60	8.00	2.70	9.20	7.80	3.50	17.80	3.90	25.20	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
27	1.20	3.00	1.20	8.50	2.80	9.50	8.20	3.50	18.60	3.50	25.60	49.69	28.48	21.21	30.55	19.14
28	1.30	3.10	2.10	10.10	3.20	11.30	9.70	4.30	22.20	4.10	30.50	40.03	27.62	12.41	29.34	10.69
29	0.80	2.30	1.80	8.40	2.60	11.90	10.60	5.50	30.10	4.10	39.70	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
30	0.70	2.40	1.40	9.10	3.30	11.30	9.60	3.70	19.10	3.90	26.70	46.95	26.96	19.99	29.08	17.87
31	1.20	2.00	1.70	6.20	2.20	7.50	6.40	3.10	16.40	3.40	22.90	57.62	28.61	29.01	31.31	26.31
32	1.00	3.10	1.70	9.50	3.10	10.10	8.60	3.50	17.90	3.50	24.90	48.23	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
33	0.80	2.00	1.40	7.80	2.40	9.60	8.40	3.90	21.30	3.90	29.20	48.12	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
34	0.30	0.50	0.30	1.90	1.00	5.70	5.10	3.10	20.10	4.00	27.30	63.54	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
35	1.60	3.50	1.80	9.99	3.10	10.70	9.20	3.70	19.60	3.90	27.20	43.68	28.36	15.32	30.94	12.74
36	1.20	2.41	1.43	7.28	1.50	8.20	7.40	4.80	31.10	4.80	40.60	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
37	0.90	2.00	0.90	4.70	1.60	5.80	5.00	2.20	12.60	2.80	17.50	67.50	26.03	41.47	28.67	38.83
38	1.40	5.20	2.00	12.00	3.50	11.30	9.50	3.80	17.70	3.70	25.20	41.14	25.47	15.67	27.27	13.87
39	0.90	3.00	1.60	8.10	2.40	8.20	7.00	3.50	19.50	3.90	26.90	50.12	28.81	21.31	29.62	20.50
40	0.30	1.10	0.80	5.40	1.60	7.00	6.20	3.10	17.10	3.60	23.80	60.86	31.71	29.15	34.10	26.76
41	0.20	0.80	0.70	3.70	1.60	7.40	14.60	7.20	19.10	3.40	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

(continua)

CAPITOLO 4

(segue)

Campione	Pi-C4 %p	iC5-70 %p	70-90 %p	90-155 %p	155-175 %p	165-230 %p	175-230 %p	230-250 %p	250-350 %p	350-370 %p	230-370 %p	370+ %p	370-540 %p	540+ %p	370-560 %p	560+ %p
42	0.50	2.30	1.30	9.00	3.10	12.30	22.70	10.40	11.30	4.20	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
43	1.10	3.60	1.80	9.70	3.30	9.90	8.20	3.30	16.30	3.20	22.80	49.45	23.74	25.71	26.93	22.52
44	1.20	2.80	1.30	7.90	2.70	9.00	7.60	3.50	18.10	3.70	25.30	51.23	27.20	24.03	30.22	21.01
45	1.30	2.80	1.70	9.30	2.90	13.40	24.40	11.00	9.00	5.10	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
46	1.70	5.20	1.50	11.10	3.30	9.30	7.70	2.80	14.40	3.30	20.60	48.86	25.37	23.49	27.70	21.16
47	2.90	6.30	2.80	14.30	4.20	12.00	9.90	3.90	17.90	3.40	25.10	34.54	20.86	13.68	22.74	11.80
48	0.90	2.60	1.50	7.50	2.70	8.20	6.90	3.10	16.60	3.50	23.20	54.79	27.47	27.32	30.41	24.38
49	1.10	3.10	0.90	6.80	2.40	7.90	6.60	2.50	14.20	3.20	19.90	59.22	24.04	35.18	27.56	31.66
50	0.60	2.00	1.00	6.90	2.60	8.50	7.20	3.00	16.70	3.80	23.50	56.23	29.62	26.61	32.68	23.55
51	1.10	2.40	1.40	9.10	3.20	10.80	9.10	4.10	22.70	3.70	30.50	43.22	29.05	14.17	30.28	12.94
52	1.50	4.90	1.30	10.20	3.40	9.60	7.70	2.80	14.50	3.10	20.50	50.54	26.44	24.10	29.86	20.68
53	0.20	0.40	0.50	3.50	1.60	7.30	6.50	3.30	19.60	4.00	26.90	60.56	32.82	27.74	36.41	24.15
54	0.30	0.10	0.40	0.50	0.80	4.40	4.00	2.60	18.50	4.30	25.30	68.56	33.87	34.69	37.99	30.57
55	1.20	3.10	0.90	6.90	2.50	7.70	6.40	2.60	13.90	3.00	19.50	59.58	25.32	34.26	27.60	31.98
56	1.40	3.70	12.10	11.90	3.30	15.90	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
57	1.90	3.30	1.30	6.40	2.60	9.30	8.00	3.30	18.60	4.00	25.80	50.86	27.71	23.15	30.59	20.27
58	1.20	2.20	1.30	9.10	3.20	10.70	8.90	4.10	22.80	3.90	30.80	43.21	28.80	14.41	30.23	12.98
59	1.20	2.70	1.10	8.20	2.70	9.10	7.70	3.50	18.20	3.80	25.40	50.95	n.d.	n.d.	30.91	20.04
60	0.60	2.40	1.10	8.90	3.50	11.10	9.20	3.80	19.10	3.70	26.60	47.62	26.48	21.14	29.02	18.60
61	0.30	0.30	0.30	2.10	1.00	5.30	4.80	2.90	19.70	4.30	26.90	64.35	33.96	30.39	38.85	25.50
62	0.60	1.90	0.90	6.70	2.60	9.20	7.90	3.40	19.50	3.40	26.40	53.13	n.d.	n.d.	31.87	21.26
63	1.30	3.00	1.20	8.30	2.70	9.20	7.70	3.20	17.30	3.50	24.00	51.75	27.84	23.91	31.43	20.32
64	1.70	3.50	1.30	9.10	2.80	10.00	8.40	3.30	17.60	3.40	24.30	49.00	27.49	21.51	30.51	18.49
65	0.60	2.00	1.20	6.50	2.50	8.30	6.90	3.10	17.10	3.60	23.80	56.51	29.33	27.18	32.05	24.46
66-72	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

(continua)

4.

(segue)

Campione	Pi-C4 %p	iC5-70 %p	70-90 %p	90-155 %p	155-175 %p	165-230 %p	175-230 %p	230-250 %p	250-350 %p	350-370 %p	230-370 %p	370+ %p	370-540 %p	540+ %p	370-560 %p	560+ %p
73	1.20	2.20	1.70	9.30	3.10	11.40	9.80	4.00	22.70	3.80	30.49	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
74	0.30	0.60	1.00	1.30	0.90	5.70	5.22	3.20	19.90	4.40	27.49	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
75	1.10	2.80	1.40	9.00	2.80	9.60	8.20	3.40	17.60	3.50	24.50	50.10	26.80	23.40	28.94	21.20
76	1.10	3.00	1.50	9.00	2.80	9.90	8.50	3.40	17.60	3.30	24.40	49.80	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
77	1.50	3.90	1.50	9.10	3.00	9.50	8.10	3.30	16.10	3.40	22.70	50.43	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
78	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
79	0.20	0.70	0.80	3.70	1.60	7.30	14.40	14.40	15.60	3.30	18.90	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
80	0.10	0.40	0.60	3.30	1.60	7.40	6.60	3.50	19.60	4.00	27.00	60.38	33.95	26.43	38.01	22.37
81	0.60	2.50	1.30	8.30	3.00	13.00	23.30	10.20	8.00	5.30	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
82	1.70	4.60	1.40	9.90	3.10	9.20	7.60	2.90	14.80	3.60	21.30	50.30	26.07	24.23	28.75	21.55
83	0.80	2.60	1.30	7.60	2.40	8.00	6.70	3.20	19.10	4.30	26.60	51.88	28.40	23.48	31.22	20.66
84	0.90	2.50	1.20	8.80	3.30	11.20	9.40	3.80	18.70	3.50	26.00	47.97	27.13	20.84	29.93	18.04
85	0.50	0.60	0.80	1.60	1.00	5.30	4.80	3.10	19.30	4.50	26.80	63.99	34.88	29.11	37.64	26.35
86	1.10	2.50	1.30	8.20	2.60	7.90	6.60	3.00	16.70	3.40	23.10	54.56	29.28	25.28	31.42	23.14
87	1.20	3.20	1.00	7.50	2.60	7.80	6.40	2.60	13.90	2.80	19.30	58.92	24.59	34.33	27.73	31.19
88	1.60	3.70	1.60	10.50	3.40	11.10	9.20	4.10	22.30	4.30	30.80	39.24	26.39	12.85	28.22	11.02
89	1.30	2.90	1.20	8.40	2.80	9.30	7.80	3.40	18.00	3.70	25.10	50.66	27.70	22.96	31.35	19.31
90	0.50	1.90	0.90	7.10	2.20	8.30	7.10	3.10	16.90	3.70	23.70	56.62	29.55	27.07	32.48	24.14
91	1.40	3.30	1.80	10.40	3.70	11.10	9.20	4.20	22.50	3.80	30.40	39.77	26.79	12.98	28.71	11.06
92	0.10	0.10	0.10	0.80	0.80	4.60	4.10	2.60	19.00	4.20	25.80	68.15	33.86	34.29	37.57	30.58

Tabella 4.15 Proprietà chimico-fisiche determinate sui grezzi tramite i metodi standard di riferimento

Campione	D@15°C Kg/m ³	K _{UOP} –	TAN mg _{KOH} /g	PP °C	S %p	H ₂ O %p	C %p	H %p	N %p
1	884.8	11.82	0.87	-6	1.0129	0.436	n.d.	n.d.	n.d.
2	884.7	11.82	0.87	-6	1.0371	0.369	n.d.	n.d.	n.d.
3	881.6	11.84	0.5	-6	1.5793	0.328	n.d.	n.d.	n.d.
4	862.2	11.95	0.55	0	0.5933	0.256	n.d.	n.d.	n.d.
5	908.9	11.66	1.18	-24	1.5116	0.734	n.d.	n.d.	n.d.
6	886.9	11.8	1.24	-9	0.5145	0.399	n.d.	n.d.	n.d.
7	879.8	11.82	0.14	-12	2.0672	0.292	n.d.	n.d.	n.d.
8	938.8	11.5	2.22	-33	0.9224	1.223	n.d.	n.d.	n.d.
9	830.5	12.45	0.12	30	0.0962	0.117	n.d.	n.d.	n.d.
10	831.6	12.43	0.13	30	0.0976	0.093	n.d.	n.d.	n.d.
11	821.5	12.6	0.07	33	0.0717	0.000	n.d.	n.d.	n.d.
12	825.4	12.55	0.06	33	0.0777	0.000	n.d.	n.d.	n.d.
13	826.1	12.6	0.14	30	0.073	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
14	840.9	12.36	0.11	21	0.1385	0.113	n.d.	n.d.	n.d.
15	811.4	12.6	0.02	36	0.0391	0.000	n.d.	n.d.	n.d.
16	840.3	12.14	0.26	3	0.1241	0.215	n.d.	n.d.	n.d.
17	837.7	n.d.	n.d.	n.d.	0.1563	n.d.	0.16	86.20	13.48
18	874	11.82	0.09	6	1.876	n.d.	0.23	86.33	13.30
19	839.1	12.09	0.25	6	0.1235	n.d.	0.26	85.61	12.26
20	896.8	11.73	0.14	12	1.93	0.169	0.10	85.87	13.89
21	884	11.82	0.53	-21	0.668	0.189	0.25	85.78	12.04
22	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.113	0.08	85.93	13.84
23	837.8	n.d.	n.d.	n.d.	0.127	0.051	0.42	86.81	12.11
24	879	11.82	0.13	-15	2.252	0.059	0.34	85.97	12.46

(continua)

(segue)

Campione	D@15°C Kg/m ³	K _{UOP} –	TAN mg _{KOH} /g	PP °C	S %p	H ₂ O %p	C %p	H %p	N %p
25	860.2	11.89	0.1	-36	n.d.	0.036	0.14	86.03	13.82
26	873.7	11.68	0.2	6	n.d.	0.102	n.d.	n.d.	n.d.
27	870.3	11.94	0.24	0	1.28	0.183	n.d.	n.d.	n.d.
28	842.1	12.09	0.28	3	0.121	0.413	n.d.	n.d.	n.d.
29	875	11.59	0.42	-24	0.1694	0.208	0.34	85.72	12.66
30	873.5	11.82	0.15	3	1.84	n.d.	0.21	86.28	13.39
31	889.7	11.91	0.81	0	0.41	0.306	0.31	86.83	12.69
32	871.5	11.91	0.18	-12	1.641	0.054	0.29	85.53	12.34
33	870.6	11.91	0.78	3	0.331	0.265	n.d.	n.d.	n.d.
34	933	11.55	2.23	-36	0.913	0.325	n.d.	n.d.	n.d.
35	851.3	12	0.09	-6	0.5916	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
36	890.1	11.5	0.36	-45	0.1586	0.098	n.d.	n.d.	n.d.
37	937.9	11.63	0.63	-27	3.75	0.096	0.33	86.27	12.81
38	826	12.27	0.08	15	0.046	0.108	0.26	87.26	12.33
39	889.5	11.77	0.43	-6	0.83	n.d.	0.41	84.64	11.20
40	899	11.86	0.73	3	0.62	0.273	0.22	85.98	13.76
41	870	12.4	0.49	33	0.048	0.231	0.44	86.68	12.05
42	810.1	12.6	0.03	36	0.027	n.d.	0.00	85.30	14.67
43	875.3	11.86	0.33	-18	2.35	0.137	0.30	86.82	12.31
44	872.8	11.95	0.23	3	1.486	0.221	0.30	85.19	12.16
45	843.2	12.09	0.27	6	0.137	0.166	0.00	85.27	14.71
46	863	11.95	0.12	-15	2.73	0.257	0.31	85.57	12.63
47	825	12.05	0.11	6	0.498	0.081	0.20	84.73	12.34
48	879.9	11.95	0.54	12	1.178	0.336	0.36	86.21	12.94
49	915	11.66	0.22	-36	3.89	0.280	0.38	85.97	12.48
50	893.7	11.73	0.15	6	1.85	0.090	0.35	84.32	11.44

(continua)

CAPITOLO 4

(segue)

Campione	D@15°C Kg/m ³	K _{UOP} –	TAN mg _{KOH} /g	PP °C	S %p	H ₂ O %p	C %p	H %p	N %p
51	849.5	12.09	0.37	-12	0.149	0.187	0.28	85.54	12.32
52	866.5	11.95	0.12	-12	2.7	0.231	0.26	86.37	13.23
53	913.4	11.7	1.51	-51	0.544	0.075	0.35	85.99	12.57
54	935.9	11.59	1.56	-36	1.2	0.486	0.41	84.21	11.32
55	915.1	11.64	0.27	-36	4.224	0.117	0.34	86.22	13.30
56	841.9	n.d.	0.31	n.d.	0.151	n.d.	0.31	86.45	12.04
57	878.1	11.82	0.16	-24	2.168	n.d.	0.17	85.29	12.37
58	849	12.05	0.42	-9	0.141	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
59	871.2	11.95	0.25	3	1.278	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
60	874.5	11.77	0.14	0	1.789	n.d.	0.20	86.18	13.48
61	939.4	11.5	2.16	-33	0.837	0.104	0.28	85.76	12.66
62	895.2	11.73	0.76	-3	1.499	n.d.	0.25	85.83	12.19
63	873.3	n.d.	n.d.	n.d.	1.37	0.117	0.24	86.15	13.46
64	868.5	11.86	0.07	-9	1.353	n.d.	0.28	85.89	12.33
65	896.3	11.68	0.21	6	1.665	0.298	0.30	85.79	12.56
66	884.7	11.82	0.87	-6	1.0597	0.394	n.d.	n.d.	n.d.
67	911.4	11.66	1.52	-18	0.9891	0.815	n.d.	n.d.	n.d.
68	859.8	11.95	0.2	-3	1.0839	0.249	n.d.	n.d.	n.d.
69	830.5	12.45	0.13	27	0.0959	0.087	n.d.	n.d.	n.d.
70	836.6	12.41	0.11	24	0.1216	0.075	n.d.	n.d.	n.d.
71	835.3	12.27	0.18	24	0.1136	0.825	n.d.	n.d.	n.d.
72	840	12.23	0.17	18	0.1301	0.172	n.d.	n.d.	n.d.
73	849.2	12.05	0.45	0	0.1471	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
74	939.1	11.5	2.17	-36	0.8996	0.429	n.d.	n.d.	n.d.

(continua)

(segue)

Campione	D@15°C Kg/m ³	K _{UOP} –	TAN mg _{KOH} /g	PP °C	S %p	H ₂ O %p	C %p	H %p	N %p
75	838.2	12.45	0.11	21	0.139	0.083	0.37	86.96	11.78
76	837.4	n.d.	n.d.	n.d.	0.15	0.064	0.12	86.05	13.71
77	878.8	11.82	0.14	-18	2.288	0.08	0.43	86.73	12.43
78	844.9	12.05	0.28	3	0.13	0.259	n.d.	n.d.	n.d.
79	871.3	12.45	0.6	33	0.053	0.22	0.42	86.37	12.60
80	914.7	11.68	1.64	-51	0.56	0.211	0.19	86.16	13.60
81	808.2	12.6	0.03	39	0.021	n.d.	0.19	86.15	13.61
82	868.7	11.86	0.11	-18	2.599	0.234	0.23	86.27	13.36
83	896	11.73	0.34	-15	0.916	0.294	0.29	84.75	12.36
84	871.6	11.79	0.12	6	1.923	0.004	0.38	86.60	12.10
85	939.2	11.5	2.12	-33	0.913	n.d.	0.24	85.49	12.35
86	876.6	12	0.46	3	1.089	0.004	0.29	84.69	12.33
87	912.9	11.64	0.24	-39	4.054	n.d.	0.37	86.82	12.26
88	838.6	12.09	0.28	3	0.149	0.355	0.38	86.93	11.78
89	870.3	11.95	0.22	3	1.296	n.d.	0.25	85.74	12.74
90	896.5	11.73	0.19	9	1.729	n.d.	0.24	85.44	12.54
91	838.9	12.05	0.35	0	0.143	0.226	0.30	85.91	12.43
92	936.7	11.59	1.6	-36	1.155	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

CAPITOLO 4

Tabella 4.16 Classi aromatiche determinate sui grezzi tramite i metodi standard di riferimento

Campione	Mono %p	Di %p	Tri %p	Tetra %p	Penta %p	Esa %p	Epta+ %p	Esa+ %p	Penta+ %p	Tetra+ %p	tri+ %p	Totali %p
1	4.99	3.01	2.54	1.98	1.02	0.45	1.16	1.61	2.63	4.60	7.15	15.15
2	5.07	3.04	2.55	2.01	1.01	0.44	1.15	1.59	2.60	4.62	7.17	15.29
3	5.06	2.97	2.70	2.23	1.16	0.53	1.36	1.89	3.05	5.28	7.97	16.00
4	4.46	2.52	1.94	1.35	0.69	0.30	0.75	1.04	1.73	3.07	5.01	11.99
5	5.53	3.52	3.16	2.53	1.26	0.59	1.49	2.08	3.34	5.87	9.03	18.08
6	4.92	3.09	2.42	1.57	0.77	0.33	0.78	1.11	1.88	3.45	5.88	13.88
7	4.98	2.90	2.87	2.56	1.30	0.64	1.57	2.21	3.51	6.07	8.94	16.82
8	6.16	4.23	3.58	2.62	1.27	0.57	1.40	1.96	3.23	5.85	9.43	19.83
9	2.56	1.49	1.09	0.66	0.33	0.17	0.47	0.63	0.96	1.63	2.71	6.77
10	2.58	1.49	1.07	0.66	0.32	0.18	0.47	0.65	0.98	1.64	2.71	6.78
11	2.00	1.10	0.79	0.49	0.21	0.07	0.19	0.26	0.48	0.97	1.75	4.85
12	1.97	1.18	0.79	0.62	0.33	0.15	0.42	0.57	0.91	1.52	2.31	5.46
13	2.79	1.45	1.01	0.59	0.24	0.15	0.29	0.44	0.68	1.27	2.28	6.52
14	2.97	1.74	1.38	1.12	0.68	0.33	1.15	1.48	2.16	3.28	4.66	9.37
15	1.77	0.77	0.59	0.28	0.13	0.05	0.11	0.16	0.28	0.57	1.15	3.70
16	4.66	2.03	1.38	0.78	0.38	0.15	0.37	0.52	0.90	1.68	3.06	9.75
17	2.97	1.77	1.48	1.39	0.87	0.47	1.60	2.07	2.94	4.33	5.81	10.55
18	5.20	2.97	2.80	2.44	1.22	0.57	1.28	1.85	3.07	5.51	8.30	16.47
19	3.82	1.98	1.28	0.68	0.32	0.14	0.29	0.42	0.75	1.43	2.70	8.51
20	5.14	3.13	2.96	2.51	1.31	0.61	1.49	2.11	3.41	5.92	8.89	17.16
21	5.45	3.48	2.70	1.89	1.00	0.42	1.21	1.63	2.63	4.52	7.22	16.14
22	4.63	2.81	2.26	1.47	0.80	0.30	1.14	1.44	2.23	3.71	5.97	13.41
23	2.75	1.58	1.25	0.86	0.53	0.27	0.90	1.17	1.71	2.57	3.81	8.14
24	5.07	2.83	2.74	2.44	1.25	0.57	1.40	1.97	3.23	5.67	8.41	16.32
25	5.15	2.54	2.75	2.50	1.21	0.57	1.16	1.73	2.94	5.43	8.18	15.88

(continua)

(segue)

Campione	Mono %p	Di %p	Tri %p	Tetra %p	Penta %p	Esa %p	Epta+ %p	Esa+ %p	Penta+ %p	Tetra+ %p	tri+ %p	Totali %p
26	4.80	2.66	2.25	1.66	0.81	0.34	0.97	1.31	2.11	3.77	6.02	13.48
27	4.78	2.70	2.19	1.60	0.80	0.33	0.91	1.24	2.03	3.63	5.82	13.31
28	3.88	2.04	1.34	0.76	0.31	0.16	0.32	0.48	0.79	1.55	2.88	8.80
29	6.15	3.65	1.92	0.90	0.26	0.14	0.29	0.43	0.69	1.59	3.51	13.31
30	5.15	2.91	2.70	2.21	1.10	0.49	1.15	1.64	2.74	4.95	7.65	15.70
31	4.34	2.90	2.37	1.83	0.90	0.43	1.29	1.72	2.62	4.45	6.82	14.06
32	4.73	2.56	2.32	1.91	0.97	0.45	1.03	1.48	2.45	4.35	6.68	13.97
33	4.37	2.60	1.91	1.19	0.58	0.25	0.54	0.79	1.37	2.56	4.47	11.44
34	5.79	4.00	3.37	2.32	1.14	0.45	1.20	1.65	2.80	5.12	8.48	18.27
35	4.84	2.54	1.87	1.23	0.57	0.26	0.66	0.92	1.50	2.73	4.60	11.98
36	5.93	4.10	2.66	1.26	0.44	0.14	0.22	0.36	0.80	2.07	4.73	14.76
37	5.16	3.19	3.52	3.75	1.90	1.08	1.89	2.96	4.86	8.62	12.14	20.48
38	3.15	1.67	1.20	0.71	0.40	0.17	0.64	0.81	1.21	1.92	3.12	7.94
39	5.43	3.32	2.65	2.20	1.05	0.48	0.95	1.43	2.48	4.68	7.33	16.08
40	4.53	2.89	2.39	1.74	0.92	0.40	1.36	1.76	2.67	4.41	6.80	14.23
41	2.21	1.47	1.41	1.17	0.74	0.37	1.54	1.91	2.66	3.83	5.23	8.92
42	1.75	0.71	0.54	0.28	0.12	0.06	0.09	0.16	0.27	0.55	1.09	3.55
43	5.18	2.77	2.82	2.52	1.31	0.61	1.50	2.11	3.42	5.94	8.76	16.71
44	4.99	2.50	2.02	1.84	0.56	0.35	0.05	0.40	0.96	2.80	4.82	12.31
45	3.83	2.09	1.40	0.75	0.37	0.15	0.37	0.52	0.89	1.64	3.03	8.95
46	4.69	2.42	2.73	2.41	1.23	0.60	1.35	1.95	3.19	5.59	8.33	15.44
47	4.07	2.49	1.67	1.07	0.55	0.25	0.76	1.01	1.56	2.63	4.30	10.87
48	4.55	2.80	2.26	1.56	0.81	0.28	1.26	1.54	2.34	3.90	6.16	13.52
49	4.90	3.22	3.52	3.49	1.92	0.97	2.51	3.48	5.40	8.89	12.41	20.53
50	5.73	3.17	3.00	2.68	1.24	0.67	0.97	1.64	2.88	5.56	8.56	17.46
51	3.79	2.13	1.39	0.82	0.34	0.15	0.33	0.48	0.82	1.65	3.04	8.96

(continua)

CAPITOLO 4

(segue)

Campione	Mono %p	Di %p	Tri %p	Tetra %p	Penta %p	Esa %p	Epta+ %p	Esa+ %p	Penta+ %p	Tetra+ %p	tri+ %p	Totali %p
52	4.89	2.46	2.77	2.53	1.22	0.59	1.13	1.72	2.94	5.47	8.24	15.59
53	4.84	3.67	2.77	1.86	0.94	0.42	1.13	1.54	2.48	4.35	7.12	15.63
54	5.11	3.29	2.99	2.37	1.21	0.55	1.35	1.90	3.12	5.49	8.48	16.88
55	4.98	3.21	3.57	3.41	1.88	0.96	2.48	3.45	5.33	8.74	12.31	20.50
56	3.86	2.03	1.37	0.76	0.33	0.13	0.30	0.43	0.76	1.52	2.89	8.79
57	5.21	3.25	2.93	2.31	1.11	0.51	1.05	1.57	2.68	4.99	7.91	16.37
58	4.04	2.22	1.47	0.84	0.41	0.20	0.39	0.58	1.00	1.83	3.30	9.56
59	4.70	2.58	2.15	1.69	0.84	0.31	1.01	1.32	2.15	3.85	6.00	13.28
60	5.61	2.95	2.76	2.35	0.90	0.47	0.41	0.88	1.78	4.14	6.90	15.46
61	5.89	4.04	3.38	2.47	1.23	0.50	1.32	1.82	3.05	5.51	8.90	18.83
62	4.88	2.73	1.23	4.89	2.00	1.18	1.85	3.03	5.03	9.91	11.14	18.75
63	5.11	2.80	2.39	1.79	0.85	0.34	1.04	1.37	2.23	4.02	6.41	14.32
64	5.26	3.08	2.51	1.76	0.92	0.36	1.28	1.64	2.56	4.32	6.84	15.18
65	5.24	3.11	2.94	2.56	1.29	0.62	1.60	2.23	3.52	6.08	9.02	17.37
66	5.06	3.07	2.61	2.06	1.07	0.47	1.23	1.70	2.76	4.82	7.43	15.56
67	5.63	3.54	2.98	2.15	1.10	0.47	1.22	1.69	2.79	4.93	7.92	17.09
68	4.44	2.48	2.11	1.57	0.81	0.38	0.92	1.30	2.11	3.68	5.79	12.71
69	2.59	1.50	1.07	0.69	0.37	0.18	0.51	0.70	1.06	1.75	2.83	6.92
70	2.85	1.57	1.18	0.82	0.48	0.24	0.73	0.97	1.45	2.27	3.46	7.88
71	3.26	1.73	1.16	0.68	0.32	0.12	0.28	0.40	0.72	1.39	2.56	7.55
72	3.36	1.86	1.33	0.89	0.48	0.24	0.69	0.93	1.41	2.30	3.63	8.85
73	3.97	2.21	1.46	0.83	0.37	0.15	0.31	0.46	0.83	1.66	3.12	9.31
74	6.04	4.05	3.43	2.48	1.25	0.54	1.34	1.88	3.13	5.60	9.03	19.12
75	2.70	1.57	1.22	0.88	0.53	0.28	0.85	1.12	1.65	2.53	3.75	8.01
76	2.86	1.64	1.29	0.93	0.53	0.29	0.96	1.26	1.78	2.71	4.00	8.51

(continua)

4.

(segue)

Campione	Mono %p	Di %p	Tri %p	Tetra %p	Penta %p	Esa %p	Epta+ %p	Esa+ %p	Penta+ %p	Tetra+ %p	tri+ %p	Totali %p
77	5.04	2.81	2.74	2.42	1.22	0.56	1.36	1.93	3.15	5.57	8.31	16.16
78	3.84	2.07	1.36	0.77	0.35	0.13	0.32	0.45	0.80	1.57	2.94	8.85
79	2.20	1.47	1.41	1.23	0.74	0.37	1.50	1.88	2.61	3.84	5.26	8.92
80	4.83	3.69	2.78	1.97	0.97	0.41	1.21	1.62	2.59	4.55	7.33	15.85
81	1.75	0.72	0.55	0.25	0.11	0.04	0.11	0.15	0.26	0.51	1.06	3.53
82	4.87	2.47	2.76	2.54	1.21	0.58	1.12	1.69	2.91	5.45	8.21	15.55
83	4.82	3.22	2.62	2.02	1.04	0.51	1.63	2.14	3.18	5.20	7.82	15.87
84	4.61	2.79	2.57	2.12	1.01	0.46	1.05	1.51	2.52	4.64	7.21	14.60
85	5.76	4.09	3.42	2.49	1.22	0.50	1.34	1.84	3.07	5.55	8.97	18.82
86	4.50	2.77	2.26	1.48	0.80	0.29	1.17	1.47	2.27	3.76	6.01	13.28
87	4.92	3.15	3.49	3.34	1.83	0.91	2.40	3.31	5.15	8.49	11.98	20.05
88	3.69	2.06	1.37	0.77	0.44	0.17	0.63	0.80	1.24	2.01	3.37	9.12
89	4.84	2.63	2.19	1.66	0.84	0.34	1.00	1.33	2.18	3.84	6.03	13.51
90	5.23	3.11	2.97	2.60	1.34	0.65	1.68	2.33	3.67	6.27	9.24	17.58
91	4.02	2.06	1.35	0.71	0.30	0.12	0.27	0.39	0.70	1.40	2.76	8.84
92	5.35	3.51	3.16	2.44	1.24	0.56	1.34	1.90	3.14	5.58	8.74	17.61

CAPITOLO 5

Applicazione dei modelli di predizione a miscele di grezzi

5.1. Introduzione

La maggior parte delle industrie chimiche che processano materie prime si rifanno a specifiche definite. Le raffinerie, invece, devono fare i conti con la dipendenza da una materia prima, quale il petrolio, dalle caratteristiche composizionali molto variabili e che influenzano fortemente il processo di lavorazione e la configurazione della raffineria stessa. Benché gli aspetti operativi delle raffinerie siano legati all'unicità di ognuna, e anche se esistono raffinerie che producono solo un certo tipo di prodotti e lavorano solo determinate tipologie di grezzi, in generale, al giorno d'oggi per poter rispondere rapidamente alla variabilità della materia prima e alla crescente diversificazione delle domande di mercato, un'elevata flessibilità e d'obbligo. È sempre meno frequente operare esclusivamente con grezzi puri, mentre è comune avere assetti di raffinazione che vengono raggiunti con miscele dalle caratteristiche costanti, prodotte di volta in volta a partire dai singoli grezzi in funzione della disponibilità sul mercato. Per conoscere le caratteristiche composizionali delle miscele di processo, le analisi tradizionali di laboratorio sono inadeguate per tempi e costi e si deve ricorrere a stime ottenute attraverso complesse correlazioni a partire dalle proporzioni e dalle proprietà dei grezzi che compongono il *blend*. Tali stime si rivelano spesso imprecise e il loro uso operativo meno efficace man mano che aumenta la complessità della raffineria e la gamma di grezzi a disposizione.

In questo contesto è ancora più critico avere a disposizione uno strumento previsionale che consenta una rapida caratterizzazione dei grezzi per applicazioni di processo, in cui spesso la rapidità della risposta strumentale diventa il fattore prevalente anche rispetto all'accuratezza del risultato.

Nella figura 5.1 è mostrato uno schema di un impianto di raffinazione in cui si evidenziano i punti del processo in cui può essere applicato un sistema di analisi basato sui modelli chemiometrici NMR.

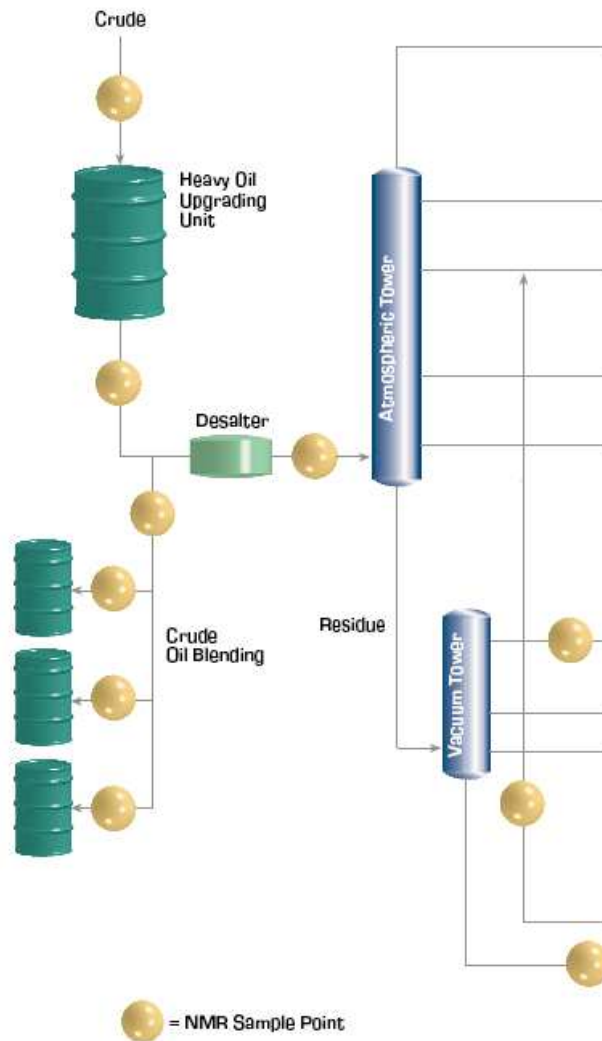


Figura 5.1 Schema di un impianto di raffinazione con indicati i possibili punti di inserimento di NMR online(1).

Al fine di valutare le prestazioni dei modelli sviluppati rispetto alla possibilità di utilizzo in applicazioni di monitoraggio e controllo di qualità e di processo, sono state utilizzate delle miscele di grezzi, realizzate ad hoc in laboratorio. In particolare, si sono volute considerare tre principali applicazioni: a) il monitoraggio delle rese di distillazione: b) il monitoraggio durante il miscelamento dei grezzi (*crude blending*): c) il monitoraggio delle transizioni tra diverse tipologie di grezzi durante le distillazione atmosferica (*crude switch*).

5.1.1. Miscele di test

Sulla base di un disegno sperimentale full-factorial a tre componenti (figura 5.2) sono state realizzate due gruppi di miscele ternarie di dodici punti sperimentali ciascuna. Le proporzioni tra i puri nel disegno sperimentale scelto, consentono di esaminare l'intero dominio di interesse in maniera sistematica rappresentando al meglio le più ampie combinazioni possibili dei tre grezzi in miscela. Nello stesso tempo lo studio delle miscele, consente di esplorare caratteristiche composizionali non disponibili avvalendosi dei soli grezzi puri.

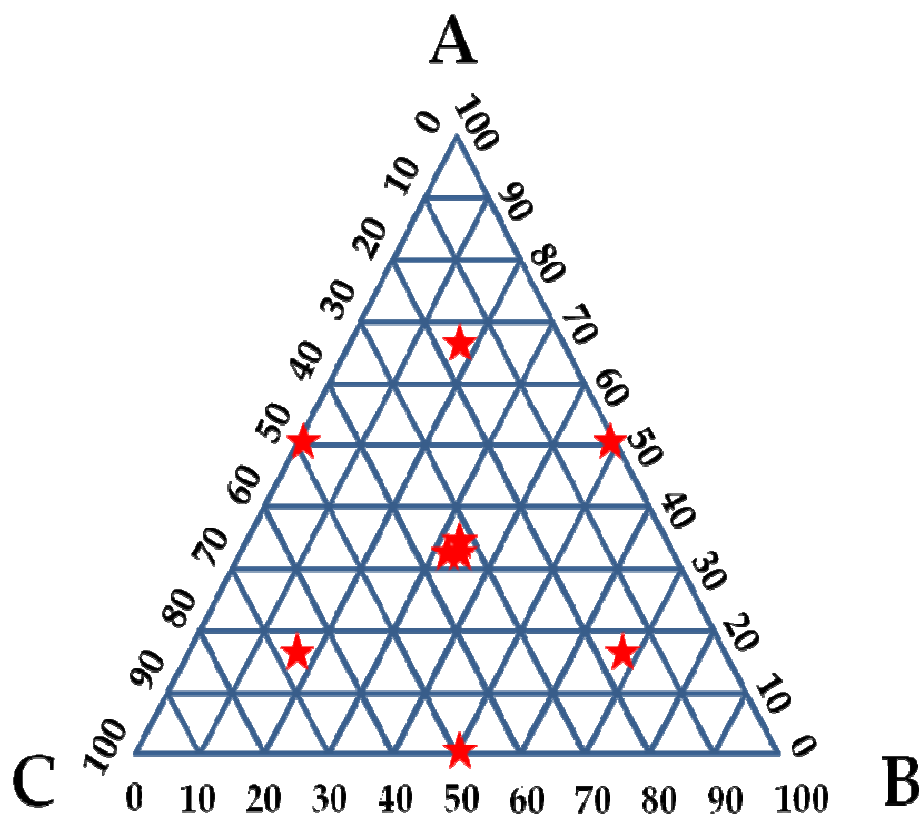


Figura 5.2 Disegno sperimentale per la selezione delle proporzioni di tre grezzi puri A, B e C per la formulazione delle miscele del gruppo 1, indicati con le stelline rosse.

Le miscele del primo gruppo, formate da grezzi di tipologia A, B e C, sono caratterizzate da un basso tenore di zolfo e un grado API compreso tra 37 e 42, tipico

di grezzi *light* e *superlight*. Il secondo gruppo è stato formulato a partire dai grezzi A, D e E. Gli ultimi due sono grezzi pesanti con tenore di zolfo più elevato.

Una volta stabilite le proporzioni tra i grezzi puri per la formulazione delle miscele, si è proceduto alla loro preparazione. In primo luogo, i puri scelti, contenuti in latte apposite conservate in una cella frigo, sono stati lasciati a temperatura ambiente posti sotto agitazione, fino ad ottenere un liquido fluido e omogeneo. Il grezzo più viscoso, che risultava quasi solido a temperatura ambiente, è stato preriscaldato per rendere più agevole l'operazione di omogeneizzazione. Ogni miscela è stata preparata pesando la quantità desiderata di ognuno dei tre grezzi puri all'interno di boccioni di vetro scuro di circa 1 L. Ciascuna miscela così ottenuta è stata omogeneizzata ed è stato prelevato il campione per l'analisi NMR, secondo la procedura descritta nel Capitolo 3, paragrafo 3.2.6. La porzione rimanente è stata utilizzata per la caratterizzazione chimico-fisica.

Di ogni miscela è stato acquisito lo spettro ^1H NMR, elaborato e pretrattato come descritto nel Capitolo 3 paragrafo 3.2.6, per ottenere una matrice costituita da *bins* spettrali di ampiezza 0.04 ppm. Tutte le miscele sono state caratterizzate in laboratorio, secondo i metodi standard di riferimento. Le proprietà misurate sono: densità, grado API, zolfo, pour point, indice di paraffinicità K_{UOP} , il contenuto di acqua, il contenuto di metalli (nichel e vanadio), il numero di acidità totale, e le classi aromatiche. I dati analitici vengono riportati in tabella 5.2.

5.2. Monitoraggio delle rese di distillazione

La predizione delle rese di distillazione è un aspetto molto importante del processo di raffinazione che va ad incidere sul profitto (2) (3). Come abbiamo visto, l'analisi TBP è lunga e dispendiosa e generalmente viene utilizzata esclusivamente per la valorizzazione commerciale dei grezzi e solo raramente per l'analisi delle miscele di processo. La scala dei tempi di processo infatti, è incompatibile con le tempistiche richieste anche per una sola TBP (ore contro giorni). Le metodiche indirette basate sulla chemiometria si prestano particolarmente bene per ovviare a questi inconvenienti e possono essere utilizzate sia in laboratorio (*offline*), che nei sistemi di monitoraggio del grezzo in entrata all'unità di distillazione (*Crude Distillation Unit, CDU*). Per simulare questo tipo di applicazione la miscela 6 del gruppo 1 è stata sottoposta a distillazione TBP. I dati ottenuti sperimentalmente sono riportati nel grafico seguente (figura 5.3) in funzione della temperatura di distillazione, assieme ai valori predetti dai modelli chemiometrici delle rese. Dal confronto è evidente l'ottima capacità predittiva dei modelli sulle miscele.

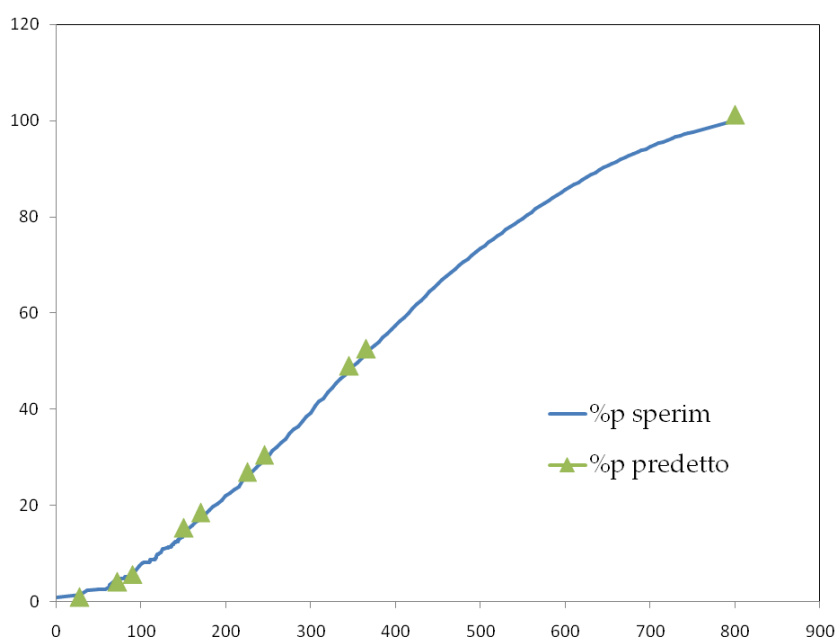


Figura 5.3 Confronto tra curva di distillazione sperimentale e rese dei principali tagli predetti.

5.3. *Crude blending*

I grezzi di più bassa qualità vengono di solito miscelati con grezzi più costosi e di qualità maggiore. L'obiettivo è quello di produrre un *blend* con caratteristiche specifiche a più basso costo usando una minima quantità di grezzi pregiati (4) (5). In generale, quando un carico di petrolio arriva in raffineria, il grezzo viene stoccato in grandi serbatoi; questi possono contenere quantità residuali di altri grezzi che quindi vanno a mischiarsi con il campione in arrivo. Successivamente, il contenuto dei serbatoi viene distribuito in altri serbatoi che costituiscono la carica alla CDU (*online*), come schematizzato in figura 5.4.

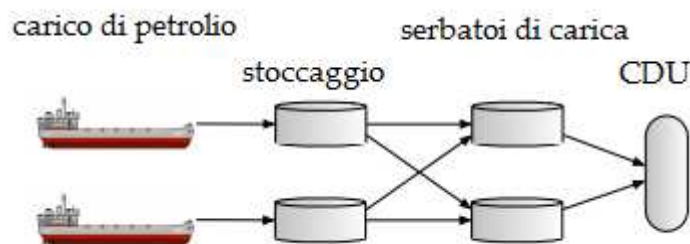


Figura 5.4 Schema del crude blending.(6)

Una delle problematiche legate al *crude blending* è la predizione delle proprietà della miscela. Generalmente queste stime vengono fatte attraverso complesse correlazioni a partire dalle proporzioni e dalle proprietà dei grezzi che compongono il *blend* (7) (8). Tali calcoli richiedono molto tempo e soprattutto la caratterizzazione completa dei grezzi puri. Si stima che un disegno di miscelamento i cui risultati mostrano un errore in eccesso del 2-5% determinino una perdita di profitto che si aggira tra i 7 e i 15 milioni di dollari all'anno (4).

Per affrontare questa problematica i modelli chemiometrici sviluppati in questo lavoro di tesi sono stati applicati alla predizione delle proprietà delle miscele. I

risultati di questa applicazione sono riportati in tabella 5.1 insieme ai valori misurati sperimentalmente.

Tabella 5.1 Confronto tra valori misurati e valori predetti degli aromatici totali e del TAN.

Campione	Aromatici totali (%p)		TAN (mgkoh/g)	
	Misurato	Predetto	Misurato	Predetto
A	9.75	8.74	0.26	0.33
B	3.70	3.72	0.02	0.21
C	9.37	7.95	0.11	0.09
D	19.83	19.30	2.22	2.08
E	16.82	16.65	0.14	<0.02
mix1 gr1	6.77	7.16	0.14	0.27
mix2 gr1	6.92	7.04	0.17	0.32
mix3 gr1	6.78	6.77	0.06	0.11
mix4 gr1	7.88	7.62	0.18	0.23
mix5 gr1	4.85	5.16	0.07	0.08
mix6 gr1	7.55	8.18	0.11	0.17
mix7 gr1	5.46	5.71	0.13	0.12
mix8 gr1	8.85	8.53	0.13	0.06
mix9 gr1	6.52	7.07	0.12	0.11
mix1 gr2	15.56	14.66	1.24	0.92
mix2 gr2	15.15	14.56	0.20	0.33
mix3 gr2	15.29	14.48	1.18	1.10
mix4 gr2	16.00	15.82	0.55	0.52
mix5 gr2	17.09	16.55	1.52	1.29
mix6 gr2	11.99	11.92	0.50	0.51
mix7 gr2	18.08	17.91	0.87	0.71
mix8 gr2	12.71	12.97	0.87	0.74
mix9 gr2	13.88	13.62	0.87	0.73

Per tutte le proporzioni vi è sempre un ottimo accordo tra valore predetto e misurato. Questo risultato, che conferma la linearità della risposta NMR, mostra che sistemi complessi e altamente variabili possono essere modellati anche con un set di grezzi contenente un limitato numero di miscele. In secondo luogo, il numero elevato dei parametri oggetto dei modelli sviluppati in questa tesi, compresi quelli mai riportati prima in letteratura o in applicazioni industriali (asfaltini, MRCT, speciazione aromatici ecc.), consentono di seguire le operazioni di *blending* con una maggiore

consapevolezza e conoscenza di dettaglio dei parametri che andranno a influenzare i processi a valle della distillazione. Un esempio è quello dei composti aromatici.

5.4. *Crude switching*

Il *crude switching* è definito come la transizione tra due tipologie di miscele di grezzi in carica alla CDU. La transizione richiede spesso un aggiustamento delle condizioni operative e pertanto deve essere il più breve possibile e deve essere monitorata in tempo reale per ottimizzare il processo (3). Quando si verifica la transizione, solo un monitoraggio puntuale è in grado di minimizzare l'impatto del cambiamento della carica per ridurre gli effetti negativi sulle rese e la qualità dei prodotti. La simulazione di un *crude switching* è stata eseguita utilizzando le miscele formulate in laboratorio attraverso l'osservazione della variazione del contenuto di zolfo e del grado API. Nel primo esempio, a partire da un grezzo puro, a basso contenuto di zolfo, è stato possibile, predicendo il contenuto di zolfo delle miscele intermedie, seguire la transizione fino a passare ad un altro grezzo puro con alto contenuto di zolfo. Questo passaggio è visualizzato nel grafico in figura 5.5.

Il secondo esempio, riportato in figura 5.6, mostra la possibilità di seguire con accuratezza anche la variazione di grado API che si verifica durante la transizione dell'esempio precedente.

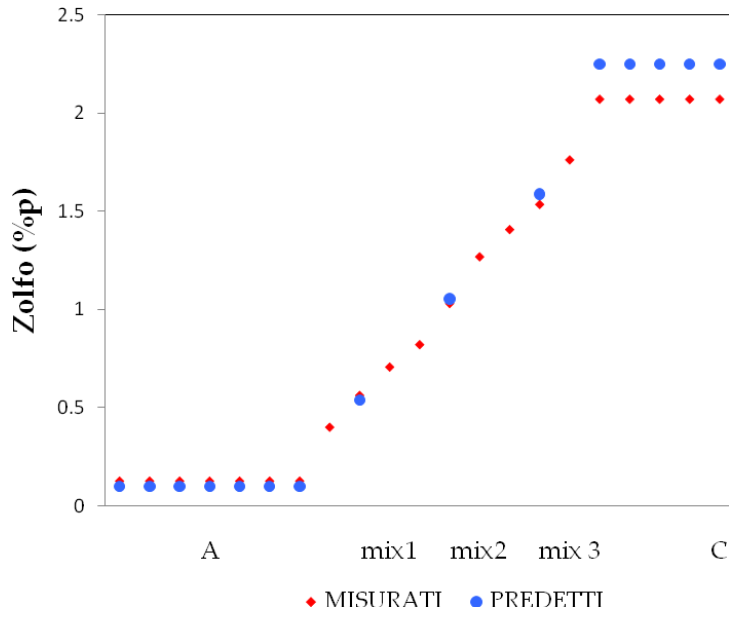


Figura 5.5 Transizione basso-zolfo alto-zolfo.

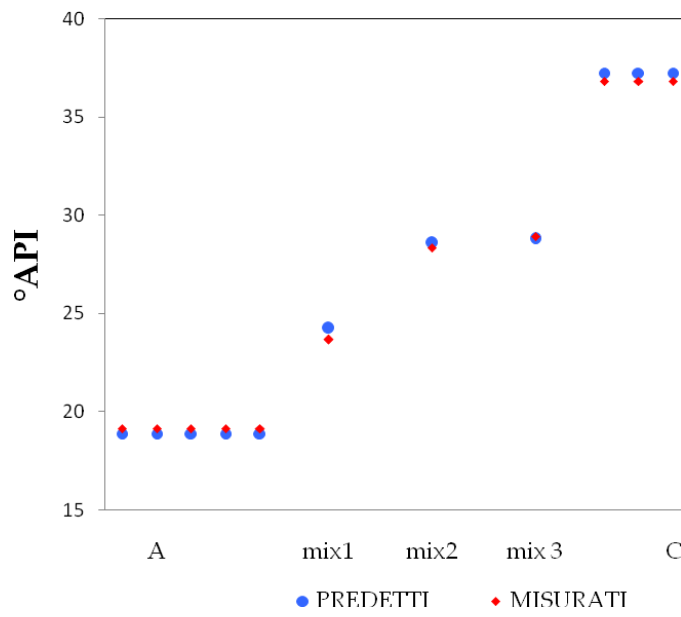


Figura 5.6 Andamento del °API nel passaggio dal grezzo A al grezzo C.

5.

Tabella 5.2 Analisi dei puri e delle miscele del gruppo 1 e 2.

Campione	D@15°C Kg/m ³	API	S %p	PP °C	K _{UOP}	H ₂ O %p	TAN mgKOH/g	Ni %p	V %p	Mono %p	Di %p	Tri %p	Tetra %p	Penta %p	Esa %p	Epta+ %p	Esa+ %p	Penta+ %p	Tetra+ %p	tri+ %p	Totali %p
A	840.3	36.8	0.12	3	12.14	0.22	0.26	2.47	0.20	4.66	2.03	1.38	0.78	0.38	0.15	0.37	0.52	0.90	1.68	3.06	9.75
B	811.4	42.8	0.04	36	12.60	0.00	0.02	0.44	0.21	1.77	0.77	0.59	0.28	0.13	0.05	0.11	0.16	0.28	0.57	1.15	3.70
C	840.9	36.7	0.14	21	12.36	0.11	0.11	3.68	0.77	2.97	1.74	1.38	1.12	0.68	0.33	1.15	1.48	2.16	3.28	4.66	9.37
D	938.8	19.1	0.92	-33	11.50	1.22	2.22	4.66	13.60	6.16	4.23	3.58	2.62	1.27	0.57	1.40	1.96	3.23	5.85	9.43	19.83
E	879.8	29.2	2.07	-12	11.82	0.29	0.14	22.72	67.72	4.98	2.90	2.87	2.56	1.30	0.64	1.57	2.21	3.51	6.07	8.94	16.82
mix1 gr1	826.1	39.7	0.07	30	12.60	0.10	0.14	1.46	0.23	2.79	1.45	1.01	0.59	0.24	0.15	0.29	0.44	0.68	1.27	2.28	6.52
mix2 gr1	840.0	36.9	0.13	18	12.23	0.17	0.17	3.13	0.46	3.36	1.86	1.33	0.89	0.48	0.24	0.69	0.93	1.41	2.30	3.63	8.85
mix3 gr1	825.4	39.9	0.08	33	12.55	0.00	0.06	2.05	0.43	1.97	1.18	0.79	0.62	0.33	0.15	0.42	0.57	0.91	1.52	2.31	5.46
mix4 gr1	835.3	37.8	0.11	24	12.27	0.18	0.18	2.43	0.34	3.26	1.73	1.16	0.68	0.32	0.12	0.28	0.40	0.72	1.39	2.56	7.55
mix5 gr1	821.5	40.7	0.07	33	12.60	0.00	0.07	1.43	0.27	2.00	1.10	0.79	0.49	0.21	0.07	0.19	0.26	0.48	0.97	1.75	4.85
mix6 gr1	836.6	37.6	0.12	24	12.41	0.08	0.11	3.22	0.49	2.85	1.57	1.18	0.82	0.48	0.24	0.73	0.97	1.45	2.27	3.46	7.88
mix7 gr1	831.6	38.6	0.10	30	12.43	0.09	0.13	2.40	0.36	2.58	1.49	1.07	0.66	0.32	0.18	0.47	0.65	0.98	1.64	2.71	6.78
mix8 gr1	830.5	38.8	0.10	27	12.45	0.03	0.13	2.38	0.34	2.59	1.50	1.07	0.69	0.37	0.18	0.51	0.70	1.06	1.75	2.83	6.92
mix9 gr1	830.5	38.8	0.10	30	12.45	0.12	0.12	2.41	0.34	2.56	1.49	1.09	0.66	0.33	0.17	0.47	0.63	0.96	1.63	2.71	6.77
mix1 gr2	886.9	28.0	0.51	-9	11.80	0.40	1.24	3.53	6.01	4.92	3.09	2.42	1.57	0.77	0.33	0.78	1.11	1.88	3.45	5.88	13.88
mix2 gr2	859.8	33.0		-3	11.95	0.25	0.20	12.51	32.45	4.44	2.48	2.11	1.57	0.81	0.38	0.92	1.30	2.11	3.68	5.79	12.71
mix3 gr2	908.9	24.1	1.51	-24	11.66	0.73	1.18	13.37	40.53	5.53	3.52	3.16	2.53	1.26	0.59	1.49	2.08	3.34	5.87	9.03	18.08
mix4 gr2	862.2	32.5	0.59	0	11.95	0.26	0.55	6.16	12.20	4.46	2.52	1.94	1.35	0.69	0.30	0.75	1.04	1.73	3.07	5.01	11.99
mix5 gr2	911.4	23.7	0.99	-18	11.66	0.81	1.52	7.14	20.04	5.63	3.54	2.98	2.15	1.10	0.47	1.22	1.69	2.79	4.93	7.92	17.09
mix6 gr2	881.6	28.9	1.58	-6	11.84	0.33	0.50	15.95	45.92	5.06	2.97	2.70	2.23	1.16	0.53	1.36	1.89	3.05	5.28	7.97	16.00
mix7 gr2	884.7	28.4	1.04	-6	11.82	0.37	0.87	9.95	25.64	5.07	3.04	2.55	2.01	1.01	0.44	1.15	1.59	2.60	4.62	7.17	15.29
mix8 gr2	884.8	28.3	1.01	-6	11.82	0.44	0.87	9.83	27.01	4.99	3.01	2.54	1.98	1.02	0.45	1.16	1.61	2.63	4.60	7.15	15.15
mix9 gr2	884.7	28.4	1.06	-6	11.82	0.39	0.87	9.82	26.19	5.06	3.07	2.61	2.06	1.07	0.47	1.23	1.70	2.76	4.82	7.43	15.56

CAPITOLO 6

**Predizione delle proprietà dei residui
tramite analisi ^1H NMR dei grezzi e
chemiometria**

6.1. Introduzione

Il *crude assay* comprende non solo le analisi sul petrolio grezzo, ma anche quelle sulle frazioni pesanti, in particolare sui residui atmosferici (AR) e vacuum (VR). Infatti, la qualità di un petrolio grezzo e il modo in cui questo può essere processato vengono comunemente definiti non solo dai valori di densità, contenuto di zolfo, azoto, asfalteni, metalli contaminanti e contenuto di carbonio e dalla natura dei costituenti idrocarburici, ma soprattutto dalla qualità dei suoi residui, in cui si concentra la maggior parte dei contaminanti. La conoscenza a priori delle caratteristiche delle frazioni pesanti (residui) diventa quindi cruciale per l'ottimizzazione dei cicli di raffinazione dei grezzi (1) (2).

Tale caratterizzazione, dal campionamento all'analisi, così come l'eventuale acquisizione dei loro spettri ^1H NMR, risulta però più lunga e complicata per i residui rispetto a quella dei grezzi in quanto i residui sono generalmente non liquidi a temperatura ambiente, così da richiedere un pre-riscaldamento, e risultano difficili da maneggiare. Lo sviluppo di modelli chemiometrici in grado di predire, a partire dallo spettro ^1H NMR dei grezzi, le proprietà dei residui AR e VR, permette di ottenere una stima accurata delle proprietà dei residui senza dover effettuare la distillazione atmosferica e vacuum (3).

6.2. Modelli chemiometrici per la predizione delle proprietà dei residui dagli spettri ^1H NMR dei grezzi

I 92 campioni di grezzi studiati sono stati frazionati per ottenere i residui atmosferico (AR) e (VR). I campioni sono stati caratterizzati allo stesso modo dei petroli grezzi di partenza, secondo i metodi standard descritti nel paragrafo 4.2 e successivi.

Per sviluppare i modelli chemiometrici di predizione delle proprietà dei residui (matrice \mathbf{Y}) dagli spettri ^1H NMR dei grezzi (matrice \mathbf{X}), è stato utilizzato l'algoritmo PLS-1. Prima dell'analisi, la matrice \mathbf{X} è stata normalizzata con il mean center. I

modelli sono stati sviluppati utilizzando la versione 10.2 di The Unscrambler X® (CAMO software AS, Computer Aided Modeling, Norway). Le prestazioni dei modelli sono state valutate sulla base del numero di fattori utilizzati, coefficiente di correlazione (R^2), l'errore standard di calibrazione (SEC) e l'errore standard in *cross-validation* (SECV) (vedi capitolo 2 paragrafo 2.2.2.1).

È stata inoltre valutata la correlazione esistente tra spettro ^1H NMR dei grezzi e proprietà dei residui AR e VR, mostrata in figure 5.1 e 5.2, da cui si evince che la maggior parte dell'informazione è contenuta nelle regioni spettrali tra 0.50-2.50 ppm, in cui sono presenti i segnali degli idrogeni alifatici, e tra 6.50-9.00 ppm, in cui cadono i segnali aromatici. Questi segnali sono fortemente correlati alle proprietà chimico-fisiche non solo del grezzo ma anche dei residui atmosferici e vacuum. Nonostante solo una porzione dell'informazione contenuta nello spettro del grezzo è direttamente dovuta alle sue frazioni, la correlazione tra i range spettrali e le proprietà di interesse dei residui è ancora abbastanza forte da permettere lo sviluppo dei modelli di calibrazione.

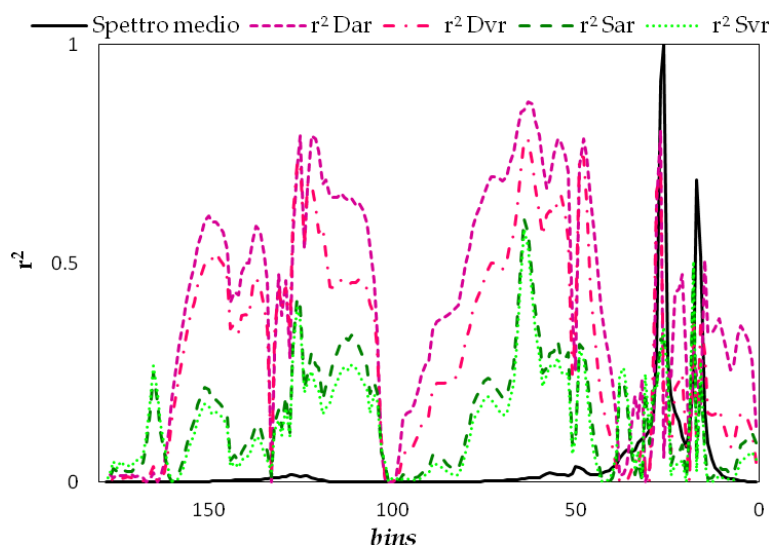


Figura 6.1 Grafico della correlazione di alcune proprietà di bulk dei residui AR e VR per ogni bins dello spettro medio ^1H NMR: densità AR (Dar), densità VR (Dvr), zolfo AR (Sar) e zolfo VR (Svr).

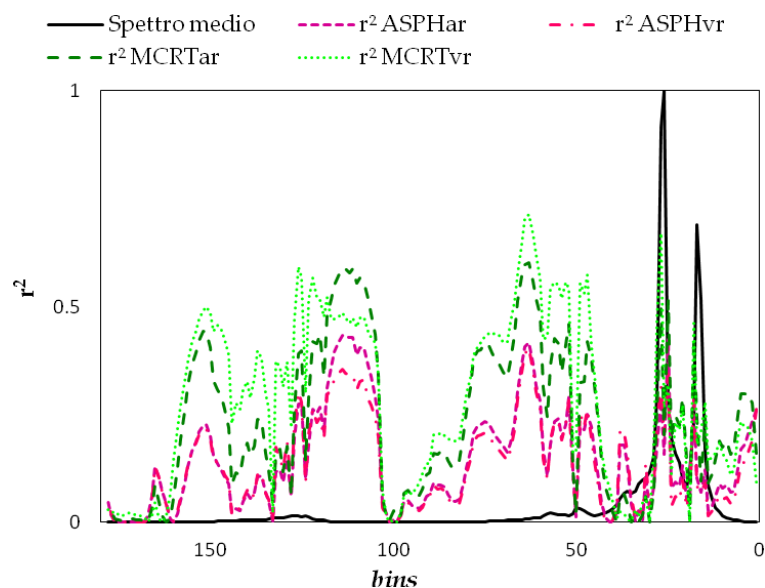


Figura 6.2 Grafico della correlazione di alcune proprietà maggiormente concentrate nelle frazioni pesanti AR e VR per ogni bins dello spettro medio ^1H NMR: asfaltini AR (ASPHar), asfaltini VR (ASPHvr), residuo carbonioso AR (MCRTar) e residuo carbonioso VR (MCRTvr).

L'entità della correlazione delle proprietà di bulk (figura 6.1) è solitamente proporzionale alla percentuale in massa del residuo e diminuisce passando dal grezzo all' AR e al VR, mentre per altre proprietà, principalmente presenti nei residui, come asfaltini e MCRT, la correlazione è più o meno costante (figura 6.2).

I modelli chemiometrici di predizione delle proprietà dei residui dagli spettri ^1H NMR dei grezzi sono stati sviluppati usando un unico set per la calibrazione e la validazione e le prestazioni del modello sono state valutate con il "leave-one-out" (LOO) cross-validation. Il numero dei campioni è inferiore rispetto ai modelli costruiti per predire le proprietà dei grezzi, in quanto non è stato possibile determinare per tutti le proprietà dei residui. Anche se questa procedura può determinare una sottostima dell'errore di predizione di campioni sconosciuti, è comunque considerata quella più idonea in questa sezione dove il numero limitato dei dati analitici a disposizione (ad esempio l'analisi elementare del contenuto di azoto, carbonio e idrogeno è stata determinata solo per 20 campioni, vedi tabelle 6.9 e 6.10) non consente di definire due set separati e omogenei per la calibrazione e la validazione.

Di conseguenza, per poter confrontare i risultati di tutte le proprietà AR e VR, si è deciso di adottare la stessa procedura anche per quei parametri per i quali i dati avrebbero permesso una validazione esterna.

Da una prima analisi dei risultati, ottenuti da modelli preliminari, risulta evidente che i parametri dei residui possono essere descritti usando i dati NMR dei grezzi. Generalmente, tutte le proprietà dei residui, ad eccezione di nichel e vanadio, possono essere ben predette dai modelli sviluppati in questo lavoro. Sulla base di questa prima valutazione, per ogni proprietà sono stati sviluppati dei modelli ottimali, selezionando il numero di fattori più appropriato a seconda del numero di campioni e rimuovendo possibili *outliers*.

In particolare, sono stati costruiti i modelli di predizione delle rese AR e VR (Y_{AR} e Y_{VR}), la densità (D_{AR} e D_{VR}), il contenuto di zolfo (S_{AR} e S_{VR}), gli asfalteni ($ASPH_{AR}$ e $ASPH_{VR}$), il residuo carbonioso ($MCRT_{AR}$ e $MCRT_{VR}$), la viscosità a 100°C ($Vis_{AR@100^\circ C}$) la viscosità a 140°C ($Vis_{AR@140^\circ C}$ e $Vis_{VR@140^\circ C}$), il contenuto di azoto (N_{AR}) e il rapporto carbonio/idrogeno (C/H_{AR}). Queste proprietà sono le più importanti ai fini del monitoraggio del processo e risultano particolarmente utili per definire le operazioni di programmazione della raffinazione. Tutti questi parametri sono stati determinati in laboratorio per entrambi i residui AR e VR ottenuti dai campioni di petrolio grezzo a disposizione, secondo i metodi standard di riferimento e assicurandosi che le misure ottenute rientrassero nella ripetibilità fornita dal metodo. Tutti i risultati sono riportati nelle tabelle 6.18 e 6.19. I dati riportati nelle tabelle mostrano un'ampia variazione delle proprietà dei residui: da grezzi leggeri con alto contenuto di saturi, bassi asfalteni e basso zolfo, a grezzi pesanti, ricchi in asfalteni, con alto contenuto di zolfo, metalli (nichel e vanadio) e carbonio.

Come già accennato nel paragrafo 4.1, e come si può notare osservando queste tabelle, dei campioni per i quali non è stata eseguita la distillazione TBP, non è stato neanche possibile determinare le proprietà chimico-fisiche relative ai residui.

6.2.1. Resa AR e Resa VR

La frazione non distillabile risultante dalla distillazione TBP viene detto residuo atmosferico (AR). La determinazione della resa AR è descritta dal metodo ASTM D2892, mentre la determinazione della resa VR segue il metodo ASTM D86, come già spiegato nel paragrafo 4.2.10.

Uno degli aspetti che determinano il valore economico di un grezzo è costituito dalle rese delle diverse frazioni e ancora di più dei suoi residui. Queste ultime frazioni, prima considerate sottoprodotti di scarsa importanza dal punto di vista del loro utilizzo, hanno acquisito al giorno d'oggi un'importanza primaria. Infatti, i residui, data la quantità in termini di volume, possono essere utilizzati come carica ad altri impianti ed essere poi convertiti in prodotti di alta qualità, con forte impatto economico. Il modello di predizione, rappresentato graficamente come valori misurati contro valori predetti, viene mostrato in figura 6.3.

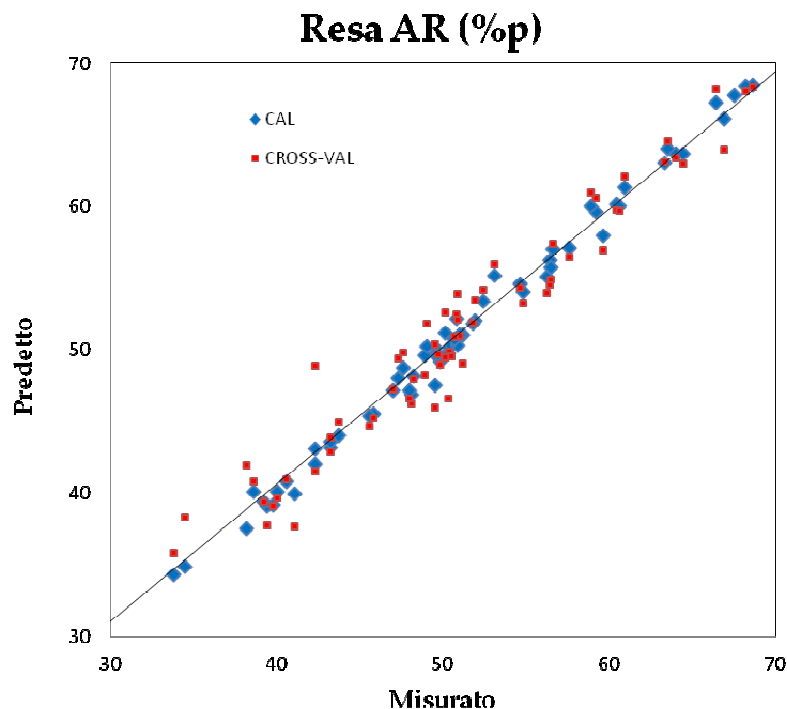


Figura 6.3 Modello di predizione della resa AR. I rombi blu rappresentano i campioni in calibrazione (CAL), mentre i quadrati rossi sono i campioni del set di validazione in cross-validation (CROSS-VAL).

Dall'analisi della figura 6.3 si può vedere che i campioni del modello PLS, inerente la resa AR, si distribuiscono lungo tutto il range definito dal set di dati e si evidenziano alcuni campioni che vengono sovrastimati e sottostimati in validazione. Questi campioni determinano un valore di SECV maggiore rispetto al SEC, ma non sono stati considerati *outliers* e rimossi dal modello, in quanto la loro eliminazione comporta che altri campioni diventino *outliers* in loro assenza, peggiorando ulteriormente le prestazioni del modello.

Nel modello di predizione, rappresentato graficamente come valori misurati contro valori predetti in figura 4.31, delle rese di VR si evidenziano invece alcuni raggruppamenti: pochi campioni a valori bassi, un gruppo intorno a 15 %p, un cluster più numeroso a valori intermedi e ancora due piccoli gruppi a più valori alti. Rispetto al precedente modello inerente la resa AR, la distribuzione è visivamente meno uniforme, soprattutto per i valori in validazione, comportando valori di SECV più alti.

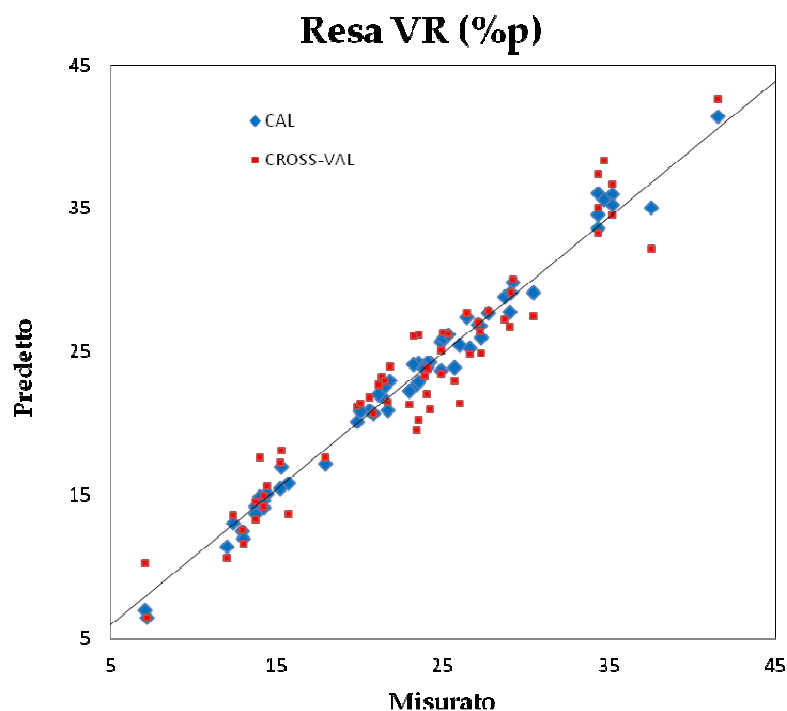


Figura 6.4 Modello di predizione della resa VR. I rombi blu rappresentano i campioni in calibrazione (CAL), mentre i quadrati rossi sono i campioni del set di validazione in cross-validation (CROSS-VAL).

I risultati dei modelli delle rese AR e VR sono riportati in tabella 4.14, in cui sono mostrati i range dei valori delle rese AR e VR, i valori di deviazione standard della riproducibilità (s_R) così come riportati nel metodo di riferimento, il numero di fattori utilizzati, i coefficienti delle rette di regressione R^2 e i valori di SEC e SEP.

Tabella 6.1 Risultati dei modelli PLS delle rese AR e VR ottenuti dagli spettri 1H NMR dei grezzi.

Proprietà	Range	s_R	N° di fattori	R^2	SEC	SECV
Resa_{AR} (%p)	33.8-68.6	0.72	11	0.990	0.86	2.11
Resa_{VR} (%p)	7.1-45.5	0.72	10	0.987	0.85	2.04

Come ci si attendeva, i valori di SEC e SECV passando da AR a VR aumentano e sono in entrambi i casi superiori all'errore definito dal metodo standard.

6.2.2. Densità AR e Densità VR

La densità di un residuo, D (Kg/m^3), viene determinata secondo il metodo ASTM D1298, così come descritto nel paragrafo 4.2.1.

Nonostante soltanto una porzione delle informazioni contenute nello spettro 1H NMR dei grezzi sia direttamente dovuta alle sue frazioni, la correlazione tra caratteristiche spettrali e le proprietà di interesse per lo studio dei residui è tale da permettere lo sviluppo di modelli di calibrazione. Sulla base di tali correlazioni, sono stati sviluppati i modelli di predizione PLS della densità di AR e della densità di VR, rappresentati graficamente riportando la proprietà predetta in funzione di quella misurata, mostrate in figure 6.5 e 6.6.

Anche per questo parametro, si osserva un distribuzione più compatta ed uniforme per il modello relativo ad AR, rispetto al VR, anche se sono presenti in entrambi i modelli dei range non rappresentati dal set di dati.

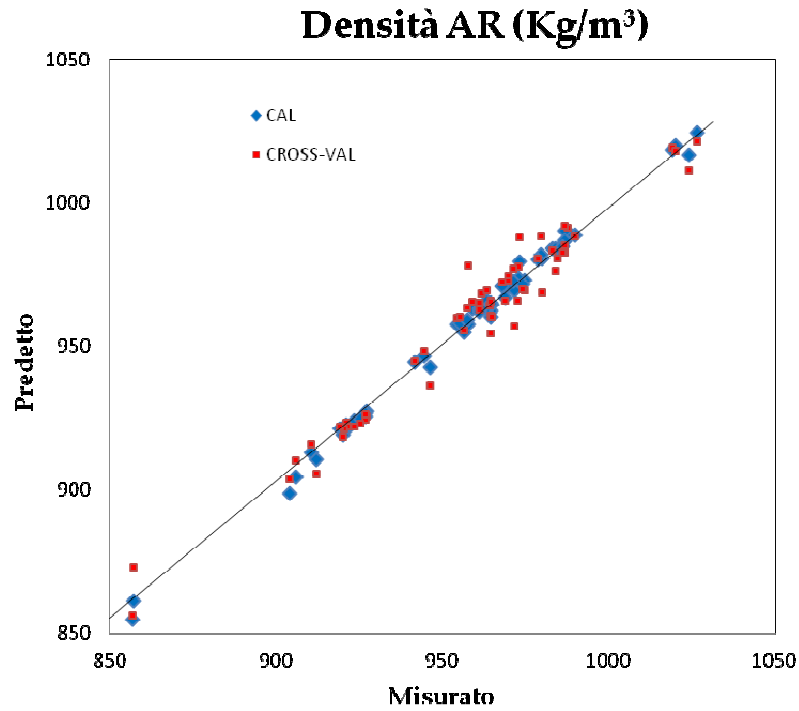


Figura 6.5 Modello di predizione della densità AR. I rombi blu rappresentano i campioni in calibrazione (CAL), mentre i quadrati rossi sono i campioni del set di validazione in cross-validation CROSS-VAL).

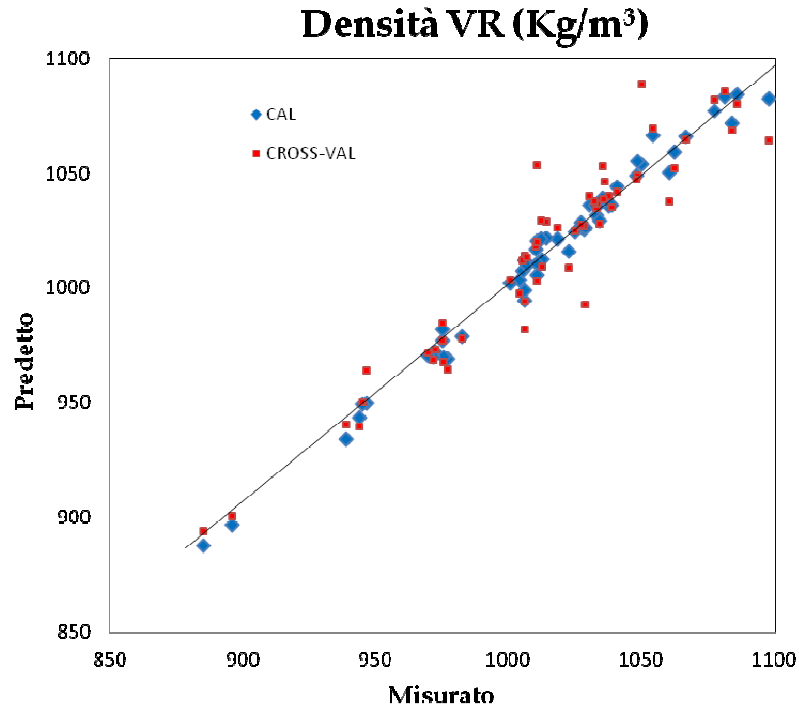


Figura 6.6 Modello di predizione della densità VR. I rombi blu rappresentano i campioni in calibrazione (CAL), mentre i quadrati rossi sono i campioni del set di validazione in cross-validation (CROSS-VAL).

I risultati dei modelli sono riportati in tabella 6.2, in termini di range dei valori di resa AR e VR, deviazione standard della riproducibilità (s_R) così come definita dal metodo di riferimento, numero di fattori utilizzati, coefficiente della retta di regressione R^2 e valori di SEC e SECV.

Tabella 6.2 Risultati del modello PLS delle densità AR e VR ottenuti dagli spettri 1H NMR dei grezzi.

Proprietà	Range	s_R	N° di fattori	R^2	SEC	SECV
D_{AR} (Kg/m ³)	857.0-1026.4	0.5	11	0.995	2.3	6.3
D_{VR} (Kg/m ³)	885.5-1097.4	0.5	10	0.984	5.4	13.6

I valori predetti risultano avere un errore maggiore all'errore richiesto dal metodo ASTM. Alla luce di quanto già detto per la predizione della densità dei grezzi sull'elevata precisione intrinseca dell'analisi di laboratorio, i risultati sono accettabili, anche considerando l'ampio range studiato e il valore relativamente piccolo del SECV rispetto al valore della misura.

6.2.3. Zolfo AR e Zolfo VR

Il contenuto di zolfo, S (% p), nei residui viene determinato con misure di fluorescenza a raggi X seguendo il metodo ASTM D2622-10, come già descritto nel paragrafo 4.2.5. Questo parametro, come nel grezzo, è molto importante anche nei residui in quanto consente di stabilire le modalità di lavorazione di queste frazioni nei processi di conversione.

I modelli di predizione PLS contenuto di zolfo di AR e di VR, rappresentati graficamente riportando la proprietà predetta in funzione di quella misurata, sono riportati nelle figure 6.7 e 6.8.

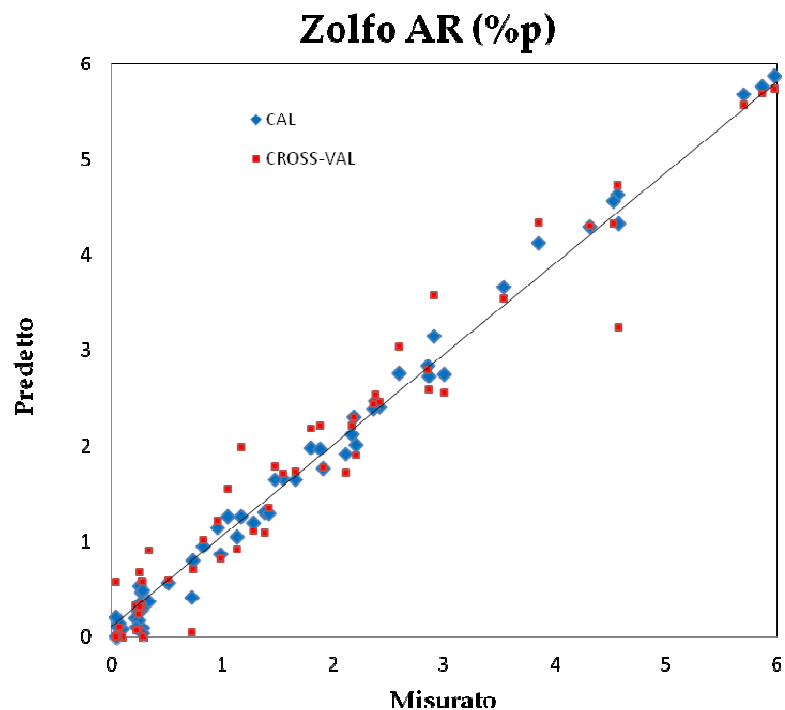


Figura 6.7 Modello di predizione dello zolfo AR. I rombi blu rappresentano i campioni in calibrazione (CAL), mentre i quadrati rossi sono i campioni del set di validazione in cross-validation (CROSS-VAL).

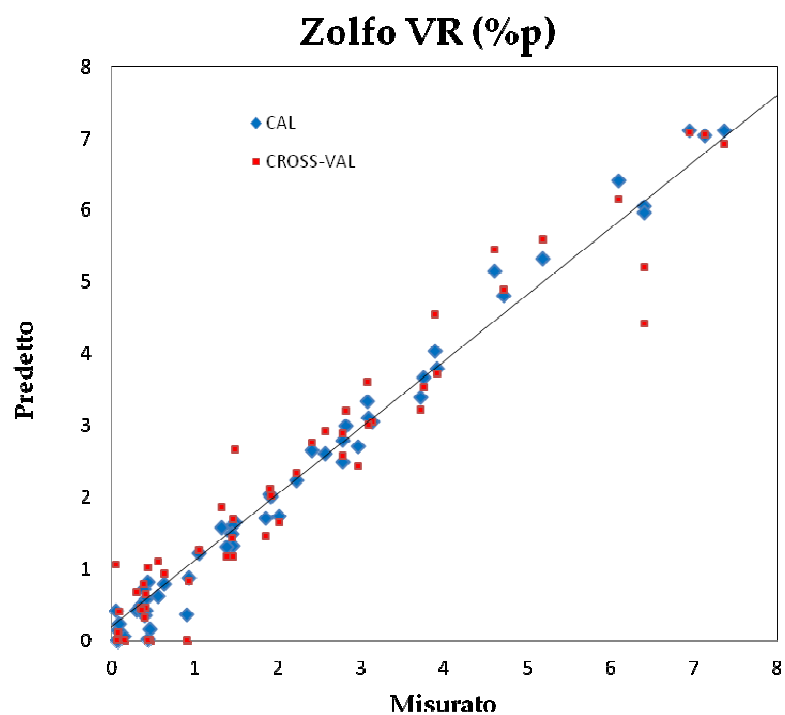


Figura 6.8 Modello di predizione dello zolfo VR. I rombi blu rappresentano i campioni in calibrazione (CAL), mentre i quadrati rossi sono i campioni del set di validazione in cross-validation (CROSS-VAL).

Entrambi i modelli mostrano una distribuzione molto ampia nel range dei dati, con un maggiore numero di campioni con valori molto bassi, intorno a 0.04% e pochi campioni con un elevato contenuto di zolfo. Come si può notare osservando le figure 6.7 e 6.8, più è basso il valore di zolfo, peggiore è la predizione. È da evidenziare che la presenza dei campioni ad alto contenuto di zolfo consente una predizione dei valori intermedi migliore di quella che si otterrebbe escludendoli dal modello.

In tabella 6.3 sono riportati i risultati dei modelli di predizione del contenuto di zolfo nel AR e nel VR.

Tabella 6.3 Risultati del modello PLS del contenuto di zolfo in AR e in VR dagli spettri ¹H NMR dei grezzi.

Proprietà	Range	Riproducibilità	N° di fattori	% all'interno della Riproducibilità	R ²	SEC	SECV
S _{AR} (%p)	0.04-5.98	$\frac{0.4273*((x*10^4)^{0.8015})}{10^4}$	10	28%	0.991	0.14	0.36
S _{VR} (%p)	0.05-7.37	$\frac{0.4273*((x*10^4)^{0.8015})}{10^4}$	9	21%	0.988	0.23	0.55

Il SEC e il SECV in questo caso risultano molto grandi rispetto alla s_R del metodo ASTM di riferimento, nonostante ciò la percentuale dei campioni che rientra all'interno della riproducibilità è inferiore al 30%. È probabile che, anche nel caso dei residui, si possano ottenere prestazioni più accurate considerando dei range specifici, meno ampi. Tale soluzione risulta però limitata dal numero di campioni disponibili.

6.2.4. TAN AR

Il numero di acidità totale, o TAN (mg_{KOH}/g) viene misurato sulla base del metodo ASTM D664, come descritto nel paragrafo 4.1.4.

Il modello di predizione del TAN AR è riportato il figura 6.9. per quanto riguarda il modello del TAN VR, non è stato possibile sviluppare un modello PLS per mancanza di dati sperimentali.

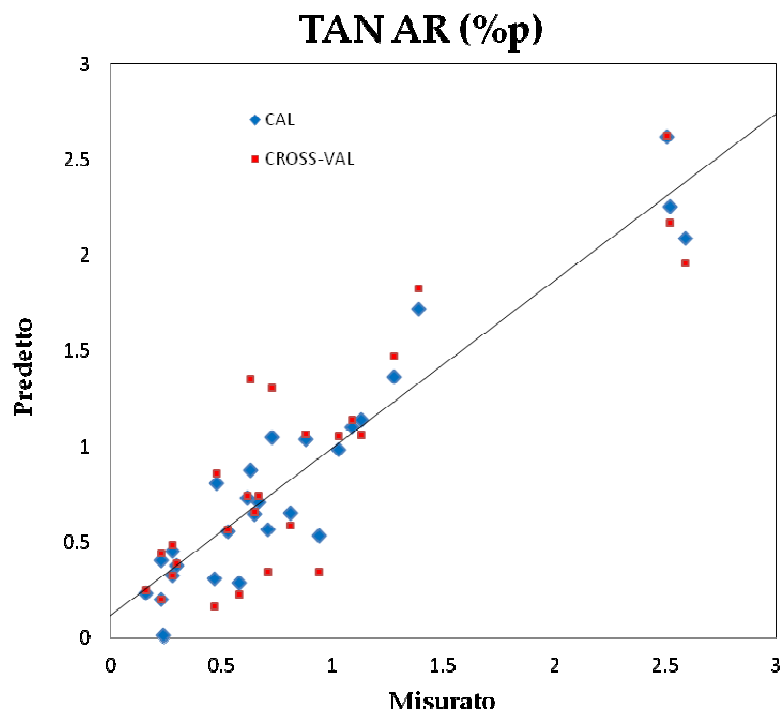


Figura 6.9 Modello di predizione del TAN AR. I rombi blu rappresentano i campioni in calibrazione (CAL), mentre i quadrati rossi sono i campioni del set di validazione in cross-validation (CROSS-VAL).

Come si può notare osservando il plot misurato contro predetto, i campioni non si distribuiscono uniformemente lungo il range. Il modello è influenzato dai tre campioni a valori circa 2.6% e la loro rimozione determina un netto peggioramento del modello. Nonostante il limitato numero di campioni, i risultati, riportati in tabella 6.4, sono promettenti e la percentuale di successo è migliore di quello che ci si aspetterebbe osservando il plot.

Tabella 6.4 Risultati del modello PLS del contenuto di zolfo in AR dagli spettri ^1H NMR dei grezzi.

Proprietà	Range	Riproducibilità	N° di fattori	% all'interno della Riproducibilità	R ²	SEC	SECV
TAN _{AR}	0.16-2.59	0.141(x)	5	57	0.903	0.21	0.32

Le prestazioni del modello possono essere migliorate aumentando il numero di campioni, in particolare campioni che abbiano un valore di TAN AR tra 1.5 e 2.5 %.

6.2.5. Asfalteni AR e Asfalteni VR

Il contenuto di asfalteni nei residui viene determinato in base al metodo ASTM D6560 (vedi paragrafo 4.2.7).

Date le elevate correlazioni tra asfalteni nei residui e spettro NMR, ci si aspetta delle buone predizioni dai modelli sviluppati. Le figure 6.10 e 6.11 riportano i grafici dei valori predetti in funzione di quelli misurati, del contenuto di asfalteni in AR e in VR.

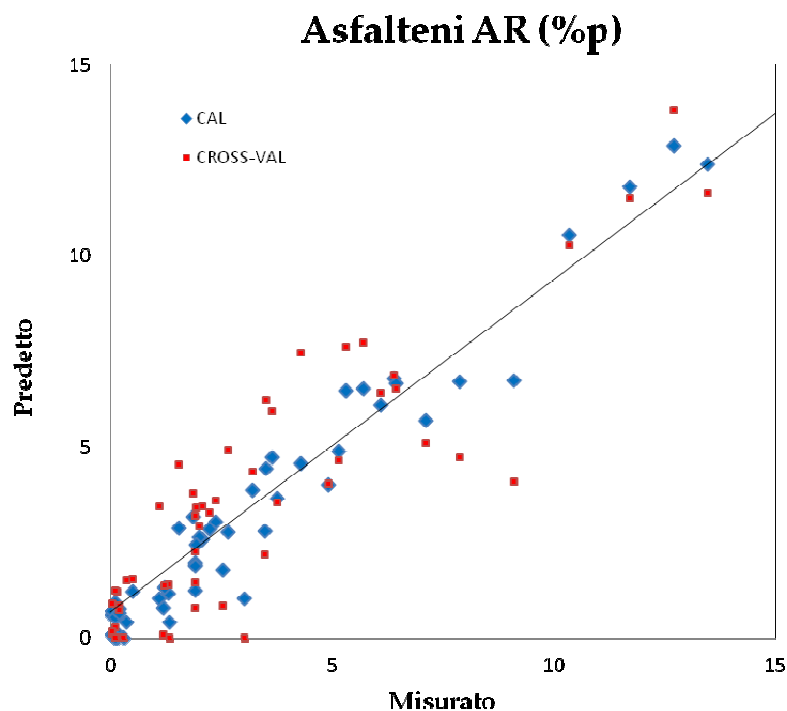


Figura 6.10 Modello di predizione degli asfalteni AR. I rombi blu rappresentano i campioni in calibrazione (CAL), mentre i quadrati rossi sono i campioni del set di validazione in cross-validation (CROSS-VAL).

I campioni si concentrano principalmente a bassi valori del range in entrambi i modelli, mostrando errori di predizione che risultano al di sotto della riproducibilità nel 24% e nel 25% dei campioni per AR e VR rispettivamente.

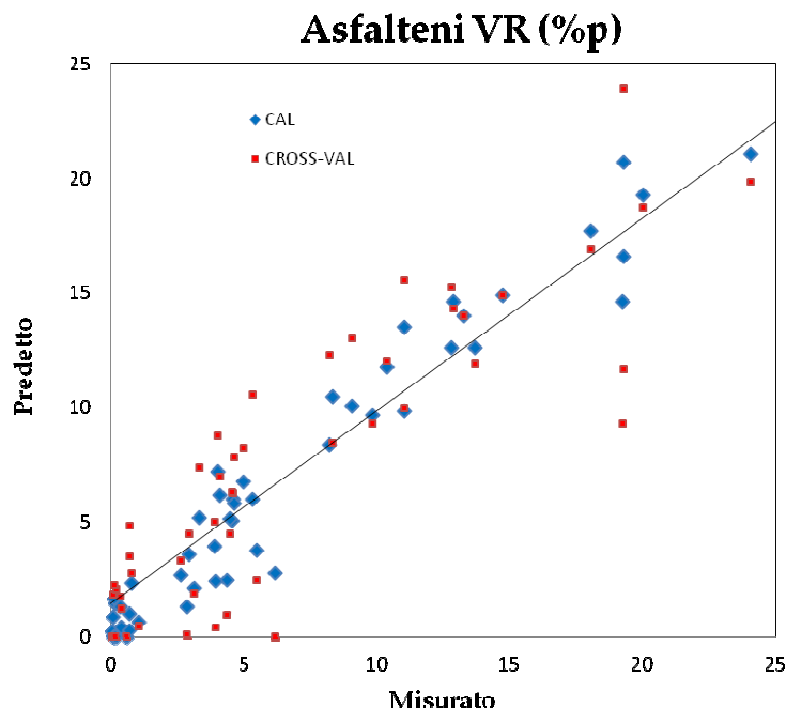


Figura 6.11 Modello di predizione degli asfalti. I rombi blu rappresentano i campioni in calibrazione (CAL), mentre i quadrati rossi sono i campioni del set di validazione in cross-validation (CROSS-VAL).

I risultati dei modelli sono riassunti in tabella 6.5 in termini del numero di fattori utilizzati, percentuali di campioni che mostrano un errore di predizione al di sotto della riproducibilità del metodo, coefficienti di correlazione R^2 , SEC e SECV. Nonostante la percentuale dei campioni che rientra all'interno della riproducibilità non sia elevata, i risultati possono ritenersi accettabili e utilizzabili per ottenere una stima indicativa della qualità dei residui.

Tabella 6.5 Risultati del modello PLS del contenuto di asfalti in AR e in VR ottenuti dagli spettri 1H NMR dei grezzi.

Proprietà	Range	Riproducibilità	N° di fattori	% all'interno della Riproducibilità	R^2	SEC	SECV
ASPH _{AR} (%p)	0.05-13.47	0.2*x	9	24	0.945	0.80	1.71
ASPH _{VR} (%p)	0.08-24.07	0.2*x	9	25	0.937	1.63	3.63

6.2.6. MCRT AR e MCRT VR

La misura del residuo carbonioso nei residui, MCRT in base al metodo ASTM D4530 è stata descritta nel paragrafo 4.2.8.

L'elevata correlazione tra MCRT dei residui con lo spettro ^1H NMR dei grezzi presuppone buone predizioni dai modelli PLS di predizione. Le figure 6.12 e 6.13 riportano i grafici dei valori predetti in funzione di quelli misurati, del MCRT in AR e in VR.

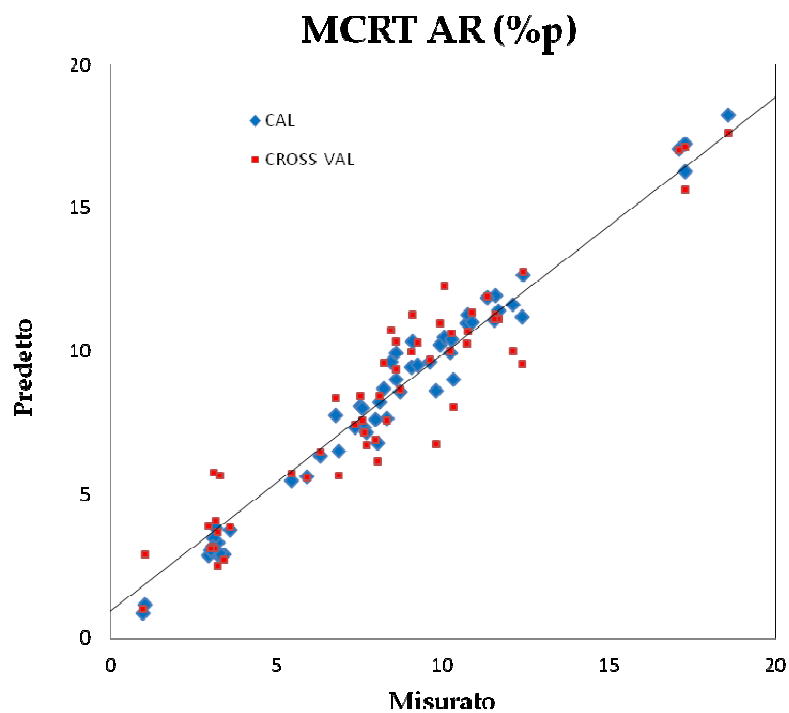


Figura 6.12 Modello di predizione per MCRT in AR. I rombi blu rappresentano i campioni in calibrazione (CAL), mentre i quadrati rossi sono i campioni del set di validazione in cross-validation (CROSS-VAL).

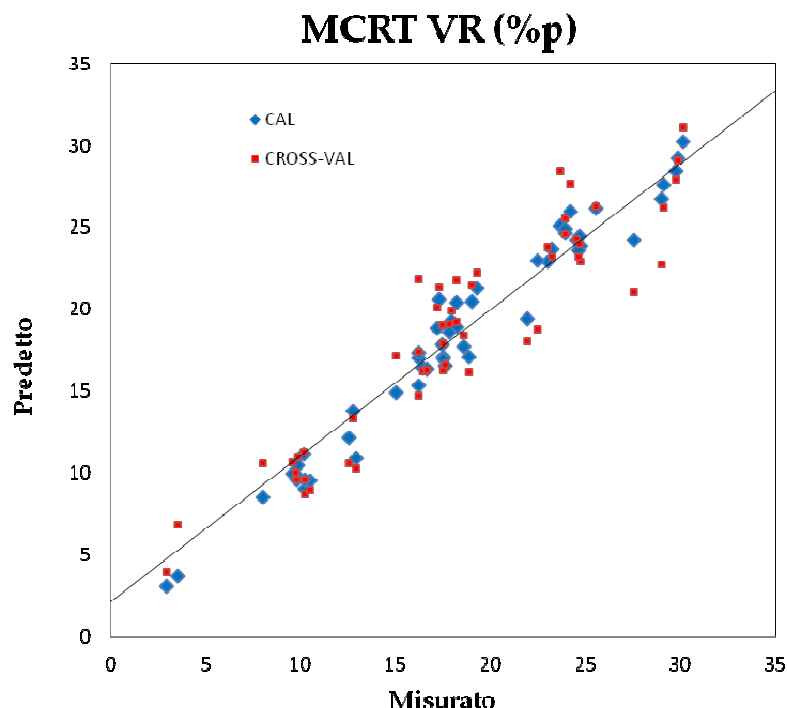


Figura 6.13 Modello di predizione per MCRT in VR. I rombi blu rappresentano i campioni in calibrazione (CAL), mentre i quadrati rossi sono i campioni del set di validazione in cross-validation (CROSS-VAL).

In tabella 6.6 sono riportati i risultati dei modelli in termini del numero di fattori utilizzati, percentuali di campioni che mostrano un errore di predizione al di sotto della riproducibilità del metodo, coefficienti di correlazione R^2 , SEC e SECV. Viene riportata anche la formula della riproducibilità riportata nel metodo e utilizzata per il calcolo della percentuale di campioni che mostrano un errore non oltre la riproducibilità.

Tabella 6.6 Risultati del modello PLS del MCRT AR e VR ottenuti dagli spettri ^1H NMR dei grezzi.

Proprietà	Range	Riproducibilità	N° di fattori	% all'interno della Riproducibilità.	R^2	SEC	SECV
MCRT _{AR} (%p)	0.97-18.57	$0.04681 \cdot (x + 3)$	9	48	0.979	0.58	1.26
MCRT _{VR} (%p)	2.93-30.14	$0.04681 \cdot (x + 3)$	9	28	0.966	1.25	2.79

La percentuale di valori predetti che rientra all'interno della riproducibilità è pari a 48% e 28% per AR e VR rispettivamente. I risultati ottenuti sono abbastanza buoni e forniscono valori indicativi utili alla lavorazione dei residui.

6.2.7. Viscosità AR e Viscosità VR

La misura della viscosità cinematica dei residui viene eseguita seguendo la procedura riportata nel metodo ASTM D445-10. La metodica prevede la misura del tempo che una quantità nota di liquido impiega a fluire sotto l'azione della gravità attraverso un capillare di un viscosimetro ad una certa temperatura. La viscosità cinematica è il prodotto di due tempi di flusso misurati e della costante di calibrazione del viscosimetro. Sono necessarie due determinazioni per calcolare la viscosità che sia media di due valori accettabili (4).

Le viscosità ν_1 e ν_2 , vengono calcolate dai tempi di flusso t_1 e t_2 e dalla costante del viscosimetro C secondo la seguente equazione:

$$\nu_{1,2} = C \cdot t_{1,2} \quad (4.1)$$

dove $\nu_{1,2}$ sono i valori di viscosità cinematica, $t_{1,2}$ sono i tempi di flusso misurati e C è la costante di calibrazione del viscosimetro.

Data la difficoltà nel maneggiare i residui e dato che alcuni di questi sono più o meno solidi a temperatura ambiente, la temperatura a cui sono state registrate le misure di viscosità non sono le stesse per tutti i campioni. Avendo a disposizione due valori di viscosità a due temperature, è stato possibile applicare il metodo ASTM D341 che consente l'estrapolazione delle viscosità a temperature diverse. In particolare sono state prese in considerazione le viscosità a 100°C e a 140°C.

Per il residuo atmosferico è stato possibile sviluppare il modello di predizione della viscosità sia a 100°C che a 140°C, mentre per quanto riguarda il residuo vacuum, è stato costruito solo il modello di predizione della viscosità a 140°C, in quanto i valori a 100°C coprivano un range estremamente ampio, da 34 a 323050 cSt circa, che necessitava la costruzione di modelli di predizione con set specifici e quindi l'incremento del set di dati con appositi campioni. In figura 6.14 e 6.15 sono riportati i plot PLS misurato *vs* predetto per la viscosità AR rispettivamente a 100°C e a 140°C.

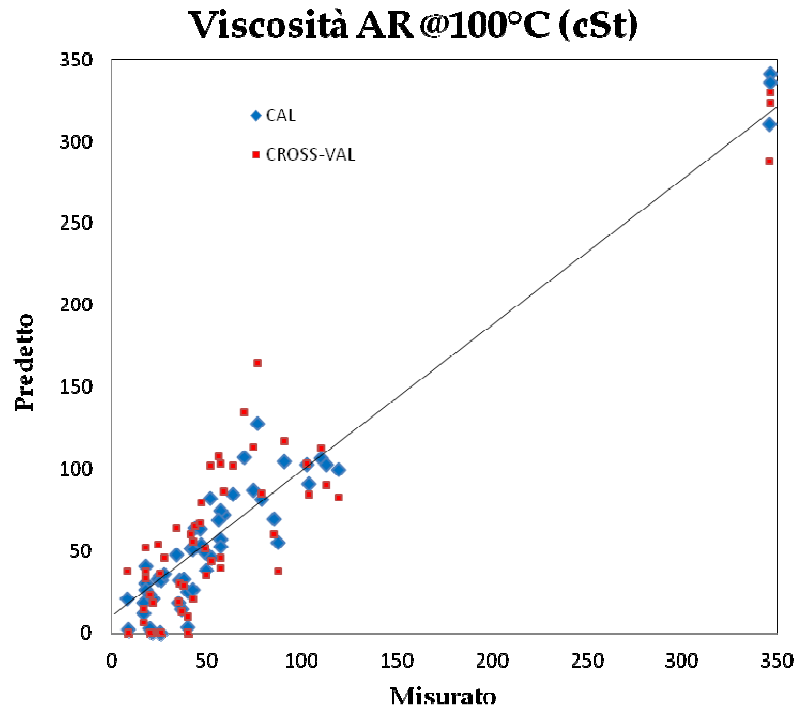


Figura 6.14 Modello di predizione per la viscosità AR a 100°C. I rombi blu rappresentano i campioni in calibrazione (CAL), mentre i quadrati rossi sono i campioni del set di validazione in cross-validation (CROSS-VAL).

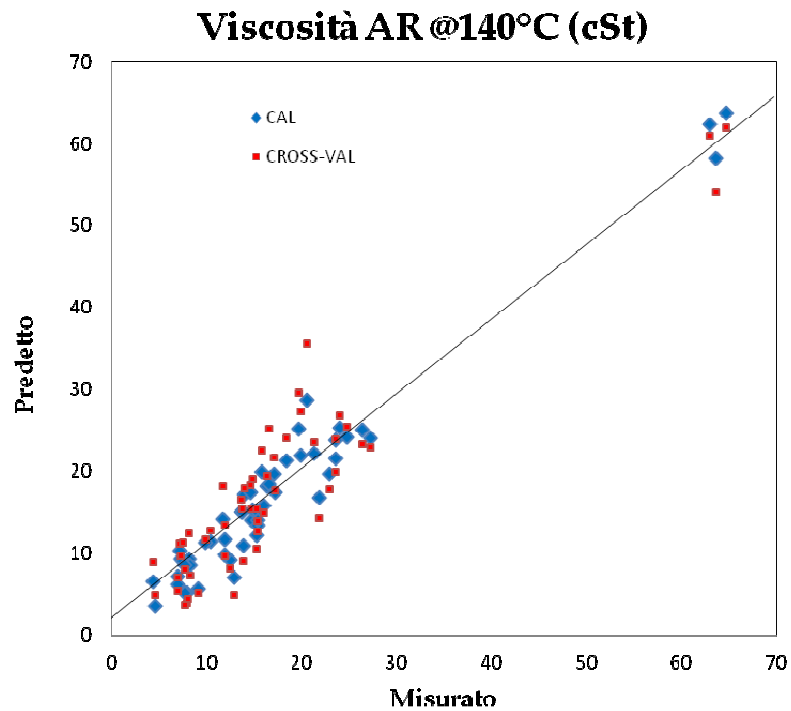


Figura 6.15 Modello di predizione per la viscosità AR a 140°C. I rombi blu rappresentano i campioni in calibrazione (CAL), mentre i quadrati rossi sono i campioni del set di validazione in cross-validation (CROSS-VAL).

In figura 6.16 è mostrato il modello PLS della viscosità VR a 140°C.

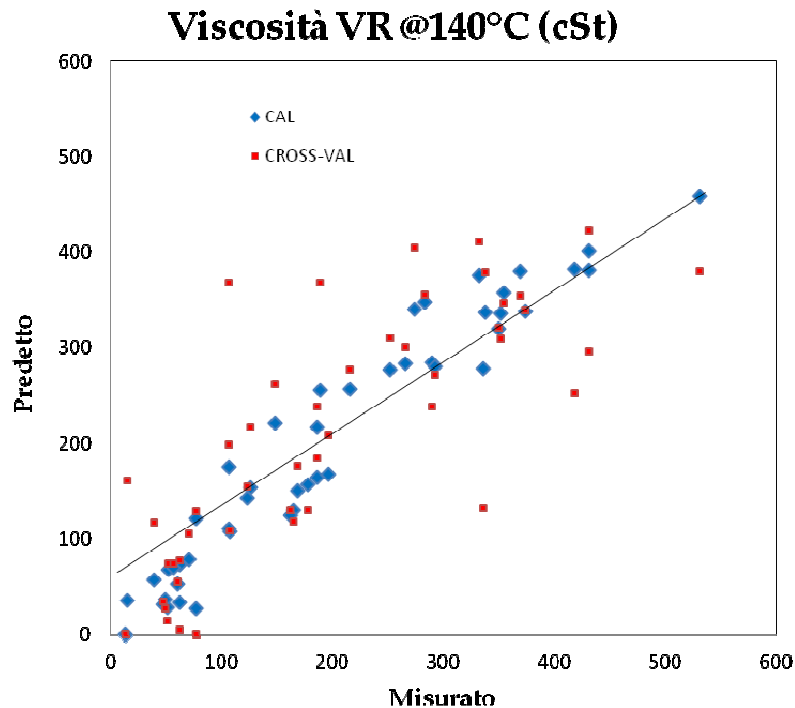


Figura 6.16 Modello di predizione per la viscosità VR a 140°C. I rombi blu rappresentano i campioni in calibrazione (CAL), mentre i quadrati rossi sono i campioni del set di validazione in cross-validation (CROSS-VAL).

Nei modelli PLS della viscosità AR ad entrambe le temperature è presente un gruppo costituito da tre campioni a valori elevati, molto distanti dagli altri. Questi campioni influenzano i modelli e non possono essere rimossi come *outliers* in quanto la loro eliminazione determina un peggioramento delle prestazioni. Per quanto riguarda il modello PLS della viscosità VR a 140°C, i campioni risultano ampiamente dispersi su tutto il range. I valori bassi vengono sottostimati, mentre quelli più alti tendono ad essere sovrastimati.

In tabella 6.7 sono riportati i risultati dei modelli oltre che la formula del calcolo della riproducibilità, così come riportata nel metodo di riferimento.

Nonostante il coefficiente di correlazione R^2 mostri valori > 0.90 , le predizioni non sono molto accurate.

Tabella 6.7 Risultati del modello PLS del viscosità AR e VR a diverse temperature ottenuti dagli spettri ^1H NMR dei grezzi.

Proprietà	Range	Riproducibilità	N° di fattori	% all'interno della Riproducibilità.	R ²	SEC	SECV
VISC _{AR} @100°C(cSt)	8.6-346.5	0.04*(x +8)	9	9	0.944	17	31
VISC _{AR} @140°C(cSt)	4.4-64.7	0.04*(x +8)	9	18	0.956	2.7	4.8
VISC _{VR} @140°C(cSt)	13.8-531.2	0.04*(x +8)	8	11	0.930	36	88

La viscosità AR a 140°C è quella che mostra una percentuale maggiore di campioni all'interno della riproducibilità, ed è anche tra le tre, quella che descrive un range meno ampio. Questo fa presupporre che suddividendo i campioni in range più piccoli, le prestazioni dei modelli possono migliorare. Ciò necessiterebbe però di un più elevato numero di campioni per ogni specifico range.

6.2.8. Analisi elementare CHN AR

L'analisi elementare viene eseguita secondo il metodo ASTM D5291-02, utilizzando un analizzatore CHN-S, come già descritto nel paragrafo 4.1.10. Eseguire queste misure non è affatto semplice, infatti i campioni dei residui sono spesso semisolidi e mostrano una consistenza filamentosa che rende piuttosto complicato prelevare 1 mg circa di campione per porlo nella capsula (5).

I modelli di predizione del contenuto di azoto, carbonio e idrogeno risultano una buona alternativa al tedioso metodo tradizionale. Purtroppo, per sviluppare questi modelli, i campioni a disposizione erano solo una ventina. La figura 6.17 mostra i grafici dei valori predetti in funzione di quelli misurati, del contenuto di azoto, carbonio e idrogeno.

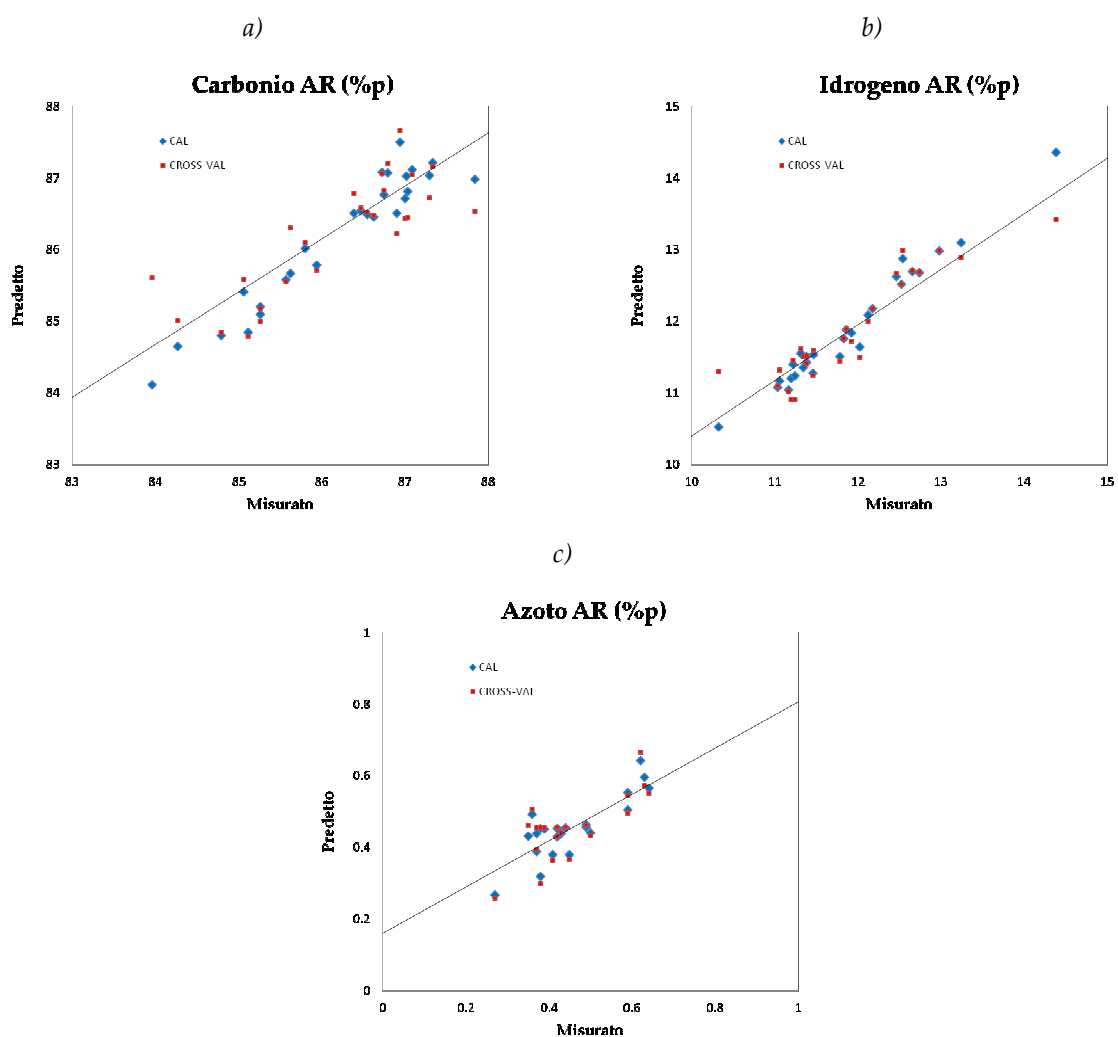


Figura 6.17 Modello di predizione del contenuto di a) carbonio, b) idrogeno, c) azoto, nei campioni AR. I rombi blu rappresentano i campioni in calibrazione (CAL), mentre i quadrati rossi sono i campioni del set di validazione in cross-validation (CROSS-VAL).

I risultati dei tre modelli sono riassunti nelle tabelle 6.8 e 6.9, per il contenuto di carbonio e idrogeno, in termini di R^2 , s_R , SEC e SECV, mentre per quanto riguarda il contenuto di azoto, viene riportata la percentuale di campioni che presentano un errore inferiore alla riproducibilità fornita dal metodo ASTM.

Tabella 6.8 Risultati del modello PLS del contenuto di carbonio e idrogeno in AR ottenuti dagli spettri 1H NMR dei grezzi.

Proprietà	Range	s_R	N° di fattori	R^2	SEC	SECV
C (%p)	83.9-87.8	0.53	5	0.921	0.29	0.62
H (%p)	10.3-14.4	0.69	4	0.968	0.15	0.34

Tabella 6.9 Risultati del modello PLS del contenuto di azoto in AR ottenuti dagli spettri ¹H NMR dei grezzi.

Proprietà	Range	Riproducibilità	N° di fattori	% all'interno della Riproducibilità	R ²	SEC	SECV
N (%p)	0.04-064	0.02967*(x+3)	5	91	0.684	0.07	0.11

I risultati relativi ai modelli del contenuto di carbonio e idrogeno di AR, sono piuttosto buoni, ma dovranno essere confermati con campioni aggiuntivi e una validazione esterna. La concentrazione di idrogeno, direttamente proporzionale alle aree dei segnali protonici NMR dei grezzi, è predetta con una buona accuratezza. Il carbonio invece presenta un errore in predizione leggermente superiore a quello riportato nel corrispondente metodo ASTM.

Il caso dell'azoto è un caso particolare a causa della bassa concentrazione determinata in tutti i campioni e l'indiretta correlazione con gli spettri ¹H NMR dei grezzi. Ciononostante, l'accuratezza della predizione è molto elevata, in quanto il 91 % dei campioni vengono predetti con un errore minore della riproducibilità fornita dal metodo di riferimento.

6.2.9. Considerazioni generali

I risultati ottenuti per i modelli: rese di AR e VR, densità AR e VR, contenuto di zolfo di AR e VR, e residuo carbonioso MCRT di AR mostrano un coefficiente di correlazione $R^2 > 0.98$; mentre per la viscosità AR misurata a 100°C e quella 140 °C, la viscosità di VR a 140 °C, il contenuto di asfalteni di asfalteni di AR e di VR, il residuo carbonioso MCRT di VR e il contenuto di carbonio e idrogeno nei campioni AR, il coefficiente di correlazione R^2 è > 0.90 , indicando un alta correlazione con gli spettri NMR. Per quanto riguarda il modello del contenuto di azoto, il coefficiente di correlazione R^2 è di 0.68. I risultati, riportati e valutati in termini di SECV sono più alti delle s_R ma comunque utilizzabili come stime indicative per determinare la qualità dei residui.

In conclusione, tramite l'applicazione dei modelli fin'ora descritti è possibile ottenere per la predizione dei parametri dei residui AR e VR delle stime prevalentemente indicative.

6.3. Potenziamiento dei modelli di predizione delle proprietà dei residui

La qualità delle predizioni delle proprietà dei residui dei grezzi (accuratezza) varia considerevolmente, sia in funzione della tecnica analitica utilizzata per generare i dati, che in funzione della qualità e delle tipologie dei campioni scelti. La possibilità di migliorare tali predizioni sarebbe estremamente importante per una migliore gestione dei processi di raffinazione. Sono stati quindi sviluppati più articolati ed avanzati modelli chemiometrici con l'obiettivo di predire le proprietà del residuo atmosferico e del residuo vacuum a partire dagli spettri ^1H NMR dei grezzi. I risultati di questa strategia innovativa sono sorprendenti in quanto, senza effettuare alcuna distillazione, l'accuratezza ottenibile è confrontabile con quella delle metodiche standard di laboratorio.

La metodica e i risultati ottenuti saranno oggetto di domanda di brevetto, pertanto non è stato possibile riportarli in questa tesi.

CAPITOLO 6

Tabella 6.18 Proprietà chimico-fisiche misurate sui AR utilizzando i metodi standard di riferimento

Campione	Y _{AR} %p	D _{AR@15°C} Kg/m ³	S _{AR} %p	TAN (mg _{KOH} /g)	ASPH _{AR} %p	MCRT _{AR} %p	N _{AR} %p	C _{AR} %p	H _{AR} %p	V _{AR@100°C} cSt	V _{AR@140°C} cSt
1-16	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
17	49.5	923.5	0.27	0.279		9.80	0.38	86.90	12.47	n.d.	n.d.
18	47.3	927.2	3.00	2.506	3.50	9.92	0.45	86.74	12.53	35.91	11.96
19	39.4	986.7	0.26	n.d.	0.05	3.24	0.43	87.08	11.20	18.16	7.18
20	56.4	964.4	2.59	n.d.	5.69	11.56	0.43	85.26	11.39	52.01	15.80
21	52.4	921.1	1.05	n.d.	1.90	10.32	0.59	86.62	12.66	87.61	21.89
22	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
23	49.5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
24	50.8	n.d.	n.d.	0.53	n.d.	n.d.	0.49	87.00	12.54	n.d.	n.d.
25	45.8	904.1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.35	85.57	11.22	n.d.	n.d.
26	50.9	969.9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.42	87.29	11.35	n.d.	n.d.
27	49.7	974.7	2.11	n.d.	1.90	7.50	0.44	84.79	11.17	41.79	13.61
28	40.0	983.1	0.25	n.d.	n.d.	3.24	0.37	84.26	11.06	18.38	7.27
29	33.8	959.1	0.34	n.d.	0.10	3.28	0.35	85.93	11.78	24.68	8.13
30	47.0	954.4	2.86	n.d.	3.75	10.22	0.37	85.79	11.83	36.98	12.44
31	57.6	921.5	0.51	n.d.	1.86	8.58	0.59	86.54	12.74	85.48	22.96
32	48.2	957.9	n.d.	0.94	n.d.	n.d.	0.42	87.33	11.92	n.d.	n.d.
33	48.1	964.5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.38	85.26	11.46	n.d.	n.d.
34	63.5	961.2	n.d.	0.81	n.d.	n.d.	0.48	86.94	11.87	n.d.	n.d.
35	43.7	972.5	0.99	n.d.	1.33	5.45	0.39	85.05	11.38	25.45	9.18
36	38.2	946.5	0.27	n.d.	0.05	3.11	0.36	86.79	12.17	26.12	8.04
37	67.5	989.8	4.56	n.d.	12.7	18.57	0.63	85.11	11.04	n.d.	121.27

(continua)

6.

(segue)

Campione	Y _{AR} %p	D _{AR@15°C} Kg/m ³	S _{AR} %p	TAN (mgKOH/g)	ASPH _{AR} %p	MCRT _{AR} %p	N _{AR} %p	C _{AR} %p	H _{AR} %p	V _{AR@100°C} cSt	V _{AR@140°C} cSt
38	41.1	987.8	0.10	n.d.	0.37	2.95	0.41	87.01	11.25	18.07	7.52
39	50.1	941.8	1.38	n.d.	7.88	12.10	0.64	86.46	12.12	119.45	27.23
40	60.9	971.7	0.83	n.d.	2.38	9.09	0.36	87.80	11.47	79.09	21.32
41	66.4	1026.4	0.06	0.73	0.15	6.78	0.05	83.96	10.33	37.92	14.69
42	45.6	905.9	0.04	0.63	n.d.	1.05	n.d.	n.d.	n.d.	8.57	4.37
43	49.5	984.7	3.85	n.d.	5.30	12.4	n.d.	n.d.	n.d.	90.81	23.99
44	51.2	961.2	2.21	0.67	2.66	7.97	n.d.	n.d.	n.d.	47.48	14.89
45	38.6	910.8	0.28	0.88	0.20	3.60	n.d.	n.d.	n.d.	22.06	8.30
46	48.9	857.5	4.57	0.65	4.28	10.71	n.d.	n.d.	n.d.	57.52	17.19
47	34.5	912.2	0.96	n.d.	1.21	6.32	n.d.	n.d.	n.d.	27.97	9.86
48	54.8	964.7	1.80	0.71	2.08	9.06	n.d.	n.d.	n.d.	69.96	19.75
49	59.2	986.9	5.70	1.09	10.34	17.26	n.d.	n.d.	n.d.	345.78	63.63
50	56.2	857.0	2.42	0.47	6.40	11.66	n.d.	n.d.	n.d.	49.27	15.31
51	43.2	955.3	0.27	n.d.	0.20	3.17	n.d.	n.d.	n.d.	20.28	7.71
52	50.5	926.9	4.53	n.d.	4.91	10.87	n.d.	n.d.	n.d.	56.43	16.60
53	60.6	980.1	0.73	0.23	1.19	7.35	n.d.	n.d.	n.d.	57.57	16.08
54	68.6	944.4	1.55	n.d.	1.91	8.71	n.d.	n.d.	n.d.	74.54	19.93
55	59.6	979.8	5.98	n.d.	13.47	17.08	n.d.	n.d.	n.d.	346.38	62.94
56	40.6	961.8	0.23	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
57	50.9	1024.1	3.54	0.62	3.49	9.22	n.d.	n.d.	n.d.	43.95	13.97
58	43.2	984.1	0.26	n.d.	n.d.	3.14	n.d.	n.d.	n.d.	20.46	7.78
59	51.0	969.7	1.88	0.48	2.24	7.58	n.d.	n.d.	n.d.	43.08	13.79
60	47.6	927.1	2.85	n.d.	5.15	10.26	n.d.	n.d.	n.d.	35.42	11.95
61	64.4	963.3	1.13	0.28	1.92	8.08	n.d.	n.d.	n.d.	104.14	23.54
62	53.1	978.8	2.19	n.d.	3.20	9.60	n.d.	n.d.	n.d.	52.68	15.41
63	51.8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

(continua)

CAPITOLO 6

(segue)

Campione	Y _{AR} %p	D _{AR@15°C} Kg/m3	S _{AR} %p	TAN (mgKOH/g)	ASPH _{AR} %p	MCRT _{AR} %p	N _{AR} %p	C _{AR} %p	H _{AR} %p	V _{AR@100°C} cSt	V _{AR@140°C} cSt
64	49.0	961.2	2.17	1.03	3.02	8.03	n.d.	n.d.	n.d.	40.27	12.87
65	56.5	986.7	2.38	2.52	6.45	11.32	n.d.	n.d.	n.d.	46.68	14.66
66-72	n.d.	n.d.	n.d.	0.58	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
73	42.3	957.4	0.28	n.d.	n.d.	3.42	0.50	86.38	12.98	21.19	7.95
74	63.3	1019.1	1.17	0.23	1.10	8.30	0.62	87.83	11.32	110.47	24.75
75	50.1	920.4	0.22	1.28	0.30	5.90	0.27	87.03	12.03	25.94	10.41
76	49.8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
77	50.4	973.0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.49	86.72	13.24	n.d.	n.d.
78	66.9	1020.1	0.07	0.16	0.12	6.87	n.d.	n.d.	n.d.	40.26	15.23
80	60.4	919.2	0.74	n.d.	1.31	7.62	n.d.	n.d.	n.d.	59.12	16.40
81	42.3	971.5	0.04	n.d.	0.11	0.97	n.d.	n.d.	n.d.	9.18	4.65
82	50.3	925.6	4.31	0.3	3.65	10.73	n.d.	n.d.	n.d.	57.49	17.13
83	51.9	964.9	1.42	n.d.	9.10	12.38	n.d.	n.d.	n.d.	112.85	26.34
84	48.0	964.6	2.91	n.d.	6.10	10.04	n.d.	n.d.	n.d.	34.19	11.70
85	64.0	986.0	1.28	2.59	2.00	8.58	n.d.	n.d.	n.d.	103.01	23.53
86	54.6	956.5	1.66	n.d.	1.94	8.22	n.d.	n.d.	n.d.	63.80	18.40
87	58.9	969.0	5.87	n.d.	11.71	17.28	n.d.	n.d.	n.d.	346.47	64.72
88	39.2	974.0	0.28	n.d.	0.50	3.07	n.d.	n.d.	n.d.	17.26	6.94
89	50.7	964.6	1.91	1.13	2.54	7.70	n.d.	n.d.	n.d.	43.18	13.87
90	56.6	920.2	2.36	n.d.	7.10	11.53	n.d.	n.d.	n.d.	49.83	15.40
91	39.8	968.1	0.25	n.d.	n.d.	3.01	n.d.	n.d.	n.d.	17.33	6.93
92	68.2	973.3	1.48	n.d.	1.53	8.42	n.d.	n.d.	n.d.	77.08	20.57

Tabella 6.19 Proprietà chimico-fisiche misurate sui VR utilizzando i metodi standard di riferimento

Campione	Y_{VR} %p	D_{VR@15°C} Kg/m³	S_{VR} %p	ASPH_{VR} %p	MCRT_{VR} %p	V_{VR@140°C} cSt
1-16	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
17	21.8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
18	19.8	975.2	3.71	9.08	24.54	265.70
19	12.0	1028.4	0.44	0.09	10.47	62.79
20	26.0	1037.5	3.07	13.26	25.53	418.00
21	24.9	977.0	1.32	4.39	21.92	431.80
22	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
23	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
24	25.0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
25	20.6	939.0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
26	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
27	21.2	1036.1	2.96	4.59	17.93	186.70
28	12.4	1027.2	0.41	0.08	10.23	60.27
29	7.2	1066.4	0.56	0.43	15.02	126.20
30	20.0	1010.0	3.76	9.86	24.74	252.40
31	29.0	975.6	0.64	4.04	17.30	289.50
32	21.7	1010.5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
33	17.9	1035.6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
34	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
35	15.3	1006.0	1.47	3.95	16.21	107.48
36	7.1	1040.5	0.42	0.70	16.23	107.00
37	41.5	1005.9	5.19	19.27	30.14	8753.00
38	15.7	1053.9	0.16	1.07	7.99	39.16
39	21.3	1004.0	1.86	19.27	29.01	n.d.
40	29.2	1028.5	1.06	4.99	19.28	369.30
41	35.2	1085.7	0.08	0.18	12.77	77.57
42	14.0	946.7	0.07	n.d.	3.56	15.63
43	25.7	1062.0	4.61	11.05	24.21	531.20
44	24.0	1018.1	2.78	5.35	17.45	165.40
45	14.2	945.2	0.44	0.20	9.84	52.14
46	23.5	896.1	6.40	8.21	23.00	338.10
47	13.7	943.9	1.46	2.95	16.43	123.30
48	27.3	1006.0	2.41	4.66	18.23	273.80
49	35.2	1097.4	6.95	18.04	29.11	2671.00
50	26.6	885.5	2.82	14.74	24.66	354.30
51	14.2	1005.2	0.42	0.37	10.15	56.64
52	24.1	975.0	6.41	11.05	23.20	332.50
53	27.7	1049.7	0.91	2.88	16.66	148.10
54	34.7	1006.6	1.92	3.92	17.53	186.80
55	34.3	1048.4	7.37	24.07	29.83	3541.00

(continua)

(segue)

56	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
57	23.2	1013.9	4.72	0.70	16.23	107.00
58	14.4	1083.7	0.36	0.17	9.56	51.29
59	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
60	21.1	1060.1	3.92	10.37	23.93	215.80
61	30.4	1038.5	1.39	4.50	17.84	352.30
62	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
63	23.9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
64	21.5	982.5	2.78	6.17	18.83	168.50
65	27.2	1035.2	3.09	12.87	23.93	283.70
66-72	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
73	13.7	1047.8	0.46	0.10	10.25	62.81
74	28.7	1000.4	1.49	2.63	18.59	431.30
75	23.4	1030.2	0.30	0.60	12.93	70.54
76	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
77	24.9	1012.3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
78	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
79	37.5	1077.1	0.10	0.15	12.53	77.57
80	26.4	972.5	0.93	3.15	17.52	178.40
81	15.2	1010.7	0.06	n.d.	2.93	13.75
82	24.2	1081.0	6.09	8.33	22.46	336.00
83	23.5	1032.8	2.02	19.23	27.55	4261.00
84	20.8	971.6	3.89	12.80	23.64	196.90
85	29.1	1033.1	1.46	4.10	18.99	373.90
86	25.3	1024.9	2.23	4.58	18.21	293.00
87	34.3	1010.4	7.13	20.00	29.72	3456.00
88	12.9	1034.0	0.39	0.81	9.73	48.17
89	23.0	1022.3	2.57	5.48	17.59	162.10
90	27.1	969.9	3.13	13.70	24.60	350.00
91	13.0	1032.1	0.36	0.15	9.82	49.70
92	34.3	1012.0	1.91	3.35	17.18	188.80

CONCLUSIONI

La metodologia proposta e sviluppata in questo lavoro si è dimostrata una valida alternativa ai complessi e costosi metodi di laboratorio utilizzati per la caratterizzazione dei grezzi e delle frazioni pesanti. L'uso combinato della spettroscopia ^1H NMR e della chemiometria si è rivelato un potente strumento di predizione delle proprietà chimico-fisiche di matrici petrolifere.

In generale, i risultati ottenuti sono promettenti e presentano un'accuratezza maggiore di quelli riportati finora in letteratura laddove disponibili (1) (2) (3). Per la maggior parte dei modelli, l'accuratezza della predizione è confrontabile con quella ottenibile sperimentalmente. I modelli che mostrano prestazioni inferiori, possono essere migliorati arricchendo il set di dati con campioni scelti in modo da colmare gli intervalli di valori meno rappresentati o da sviluppare modelli specifici per range.

La versatilità dei modelli sviluppati è stata verificata predicendo le proprietà chimico-fisiche di miscele di grezzi formulate in laboratorio per simulare problematiche fondamentali per l'ottimizzazione e il controllo dell'intero processo di raffinazione, quali il monitoraggio delle rese di distillazione, il *crude blending* e il *crude switching*.

Per quanto riguarda i residui atmosferici e vacuum, i modelli di predizione consentono, nel peggiore dei casi, di ottenere una stima indicativa delle proprietà chimico-fisiche. Questi modelli sono stati però potenziati secondo una metodologia specifica messa a punto nel corso del dottorato, che ha portato al raggiungimento di prestazioni accurate, che nella maggior parte dei casi rientrano nell'errore definito dal metodo standard di riferimento. La procedura offre la possibilità di evitare la distillazione in laboratorio e la caratterizzazione dei residui, con notevole risparmio in termini di tempo e denaro. La metodologia per il potenziamento della capacità predittiva dei modelli sarà oggetto di domanda di brevetto e quindi non è stato possibile riportare nella tesi i particolari di questa fase del dottorato.



PUBBLICAZIONI

- Prediction of physical-chemical properties of crude oils by ^1H NMR analysis of neat samples and chemometrics, *Magnetic Resonance in Chemistry*, A. Masili, S. Puligheddu, L. Sassu, P. Scano and A. Lai; *Magn. Reson. Chem.* (2012) 50, 729–738; DOI 10.1002/mrc.3872
- Prediction of atmospheric and vacuum residues properties from ^1H NMR spectra of crude oils and chemometrics, *Alice Masili, Sonia Puligheddu, Lorenzo Sassu, Paola Scano, in progress.*



BIBLIOGRAFIA

CAPITOLO 1

1. www.energoculb.org/page/petrolio;
2. <http://belfercenter.ksg.harvard.edu/files/Oil-%20The%20Next%20Revolution.pdf>;
3. Petrolio.blogosfere.it;
4. www.petrolioegas.it
5. S. Natoli, M. Calatozzolo, *“Tecnologie Chimiche Industriali”*, Vol. 3, Edisco, Torino;
6. J.G. Speight, *Handbook of petroleum analysis*, **2001**, New York, John Wiley;
7. *Enciclopedia degli idrocarburi*, Eni, volume I, capitolo 1 *“Composizione e proprietà fisiche degli idrocarburi”*;
8. *Enciclopedia degli idrocarburi*, Eni, volume II, capitolo 2 *“Processi di distillazione”*;
9. A. Girelli, *“Petrolio: Grezzo, raffinazione, prodotti”*, **1969**, Tamburini, Milano.
10. *Enciclopedia degli idrocarburi*, Eni, volume II, capitolo 2 *“Processi di distillazione”*.
11. Method D2892 - 11a, *“Distillation of Crude Petroleum (15-Theoretical Plate Column)”*, www.astm.org;
12. ASTM Method D1160 - 06, *“Distillation of Petroleum Products at Reduced Pressure,”* www.astm.org;
13. ASTM Method D86 - 11b, *“Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure,”* www.astm.org;
14. ASTM Method D1298 - 12b, *“Density, Relative Density (Specific Gravity), or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method,”* www.astm.org;
15. ASTM Method D287 - 12b, *“API Gravity of Crude Petroleum and Petroleum Products (Hydrometer Method)”*, www.astm.org;

-
16. ASTM Method D2622 - 10, "Sulfur in Petroleum Products by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry", www.astm.org;
 17. UOP Method 375, "Calculation of UOP Characterization Factor and Estimation of Molecular Weight of Petroleum Oils";
 18. ASTM Method D5853 - 11, "Pour Point of Crude Oils", www.astm.org;
 19. ASTM Method D664 - 11a, "Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration", www.astm.org;
 20. ASTM Method D4377 - 00(2011), "Water in Crude Oils by Potentiometric Karl Fisher Titration", www.astm.org;
 21. ASTM Method D6560, "Determination of Asphaltenes (Heptane Insolubles) in Crude Petroleum Products", www.astm.org;
 22. ASTM Method D4530 - 11, "Determination of Carbon Residue (Micro Method)", www.astm.org;
 23. ASTM Method D445 - 12, "Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity)", www.astm.org.
 24. ASTM Method D5291 - 10, Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Petroleum Products and Lubricants
 25. A. N. Sawarkar, A. B. Pandit, S. D. Samant & J. B. Joshi, Via Delayed Coking®: A Review. (2005);
 26. D. V. Molina, U. N. Uribe, & J. Murgich, Correlations between SARA fractions and physicochemical properties with ¹H NMR spectra of vacuum residues from Colombian crude oils. *Fuel* 89, 185–192 (2010);
 27. D. V. Molina, U. N. Uribe, J. Murgich, & E. C. Petro, Partial Least-Squares (PLS) Correlation between Refined Product Yields and Physicochemical Properties with the ¹H Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectra of Colombian Crude Oils. *Energy & Fuels* 21, 1674–1680 (2007);

28. P. De Peinder, D.D. Petruskas, F. Singelenberg, F. Salvatori, T. Visser, F. Soulimani, B. M Weckhuysen, Prediction of Long and Short Residue Properties of Crude Oils from Their Infrared and Near-Infrared Spectra. *Applied Spectroscopy* 62, 414–422 (2008);
29. P. De Peinder, T. Visser, D.D. Petruskas, F. Soulimani, B. M Weckhuysen, Prediction of Long-Residue Properties of Potential Blends from Mathematically Mixed Infrared Spectra of Pure Crude Oils by Partial Least-Squares Regression Models. *Energy & Fuels* 2164–2168 (2009);
30. K. E. Nielsen, J. Dittmer, A. Malmendal, & N. C. Nielsen, Quantitative Analysis of Constituents in Heavy Fuel Oil by ^1H Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectroscopy and Multivariate Data Analysis. *Energy & Fuels* 4070–4076 (2008).
31. R. T. M. Rigo, D. L. Flumignan, N. Borallo, & E. De Oliveira, ^1H NMR Fingerprinting of Brazilian Commercial Gasoline[®]: Pattern-Recognition Analyses for Origin Authentication Purposes. *Energy & Fuels* 23, 3954–3959 (2009);
32. M. R. Monteiro, A. R. P. Ambrozin, L. M. Lia, E. F. Boffo, L. A. Tavares, M C Ferreira, and A. G Ferreira, Study of Brazilian Gasoline Quality Using Hydrogen Nuclear Magnetic Resonance (^1H NMR) Spectroscopy and Chemometrics. *Quality* 272–279 (2009);
33. T. Brekke, Prediction of Physical Properties of Hydrocarbon Mixtures by Partial-Least-Squares Calibration of Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Data, *Analytica Chimica Acta* 223, 123–134 (1989);
34. A. T. Castro, NMR and FTIR Characterization of Petroleum Residues: Short Report and Correlations. *Fuel* 17, 1181–1185 (2006);
35. H.Chung, & M. I. Ku, Comparison of Near-Infrared , Infrared , and Raman. 54, 239–245 (2000);
36. Y. Hongfu, C. Xiaoli, L. Haoran, & X. Yupeng, Determination of multi-properties of residual oils using mid-infrared attenuated total reflection spectroscopy, *Fuel* 85, 1720–1728 (2006);
37. S. Satya, R. M. Roehner, M. D. Deo, F. V. Hanson, Estimation of Properties of Crude Oil Residual Fractions Using Chemometrics. *Energy & Fuels* 21, 998–1005 (2007);

-
38. A. L. H. Müller, R. S. Picoloto, P. de Azevedo Mello, M. F. Ferrão, M. de Fátima Pereira dos Santos, R. C. Lourenço Guimarães, E. I. Müller, E. M. Moraes Flores, Total sulfur determination in residues of crude oil distillation using FT-IR/ATR and variable selection methods. *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy* 89, 82–7 (2012);
 39. B. K. Wilt, W. T. Welch, & J. G. Rankin, Determination of Asphaltenes in Petroleum Crude Oils by Fourier Transform Infrared Spectroscopy, 12, 1008–1012 (1998);
 40. N. Aske, Characterisation of Crude Oil Components, Asphaltene Aggregation and Emulsion Stability by means of Near Infrared Spectroscopy and Multivariate Analysis, (2002);
 41. C. Pasquini, & A. F. Bueno, Characterization of petroleum using near-infrared spectroscopy: Quantitative modeling for the true boiling point curve and specific gravity. *Fuel* 86, 1927–1934 (2007);
 42. O. Abbas, C. Rebufa, N. Dupuy, A. Permanyer, & J. Kister, PLS regression on spectroscopic data for the prediction of crude oil quality: API gravity and aliphatic/aromatic ratio. *Fuel* 98, 5–14 (2012);
 43. L. V. Meléndez, A. Lache, J. Orrego-Ruiz, Z. Pachón, & E. Mejía-Ospino, Prediction of the SARA analysis of Colombian crude oils using ATR–FTIR spectroscopy and chemometric methods. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 90-91, 56–60 (2012);
 44. S. L. Silva, A. M. S. Silva, J. C. Ribeiro, F. G. Martins, F. A. Da Silva, C. M. Silva. *Anal. Chim. Acta*, Chromatographic and spectroscopic analysis of heavy crude oil mixtures with emphasis in nuclear magnetic resonance spectroscopy: a review. *Analytica chimica acta* 707, 18–37 (2011).

CAPITOLO 2

1. Bloch F., Hansen W.W., Packard M.E. Nuclear induction. *Phys. Rev.*, 69, 127-135 (1946);
2. Purcell E.M., Torrey H.C., Pound R.V., et al. Resonance absorption by nuclear magnetic moments in a solid. *Phys. Rev.*, 69, 37-38, (1946);
3. C. Santi, Appunti di Risonanza Magnetica Nucleare, www.metodifisici.net/TESTI/testo/capitolo1nmr.pdf;
4. Sanders J.K.M., Hunter B.K., *Modern NMR spectroscopy - a guide for chemist* Oxford university press, New York, (2002);
5. Silverstein R.M., Webster F.X., *Identificazione spettroscopica di composti organici*. State University of New York, (1999);
6. Abragam A. *The principles of nuclear magnetism*. Oxford University Press, New York (1961);
7. Keeler J. *Understanding NMR Spectroscopy*. University of Cambridge UK, Department of Chemistry (2002);
8. A. E. Derome, "Modern Nmr Techniques for Chemistry Research (Tetrahedron Organic Chemistry)", Pergamon Press, 1987;
9. <http://www.cbc.arizona.edu/rss/nmr/pdfs/process.pdf>
10. <http://asunmr4.asu.edu/page8/files/zerofill.pdf>
11. T. M. Alam, M.K. Alam, "Chemometric Analysis of NMR Spectroscopy Data: A Review", *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, 54, 41-80, (2004).
12. J. Jackson, *A user's guide to principal components*. J. Wiley e Sons Inc New York (U.S.A.), (1991).
13. S. Wold, A. Ruhe, H. Wold, W.J. Dunn III, The collinearity problem in linear regression, The partial least squares approach to generalized inverses, *SIAM J. Sci. Stat. Comput.* 5, 735-743, (1984);

-
14. Wold, S., P. Geladi, K. Esbensen, and J. Ohman,. Multi-way principal components- and PLS-analysis. *J. Chemometrics*, 1, 41-56, (1987);
 15. <http://www.umetrics.com>;
 16. K.M. Pierce, J. L. Hopea, K. J. Johnson, B. W. Wright, R. E. Synoveca, *J. Chromatogr. A* 1096, 101–110, (2005);
 17. S. Wold, & M. Sjostrom, PLS-regression®: a basic tool of chemometrics. 109–130 (2001);
 18. <http://www.mind.disco.unimib.it/>
 19. <http://www.camo.com/downloads/>
 20. ASTM E1655 - 12, “Standard Practices for Infrared Multivariate Quantitative Analysis”, www.astm.org.

CAPITOLO 3

1. www.saras.it
2. F. Dalitz, M. Cudaj, M. Maiwald, & G. Guthausen, Process and reaction monitoring by low-field NMR spectroscopy. *Progress in nuclear magnetic resonance spectroscopy* 60, 52–70, (2012);
3. R. M. Silverstein, F. X. Webster, *Spectral Identification of Organic Compounds*, sixth Edition, John Wiley and Sons, Inc. New York (1996);
4. A. Mitra, Unprecedented Concentration Dependent Chemical Shift Variation in H-NMR Studies: A Caveat in the Investigations of Molecular Recognition and Structure Elucidation. 15489–15498 (1998);
5. S. K. Bharti, R. Roy, Quantitative ¹H NMR spectroscopy, *Trends in Analytical Chemistry*, 35, 5–26, (2012);
6. J. Forshed, I. Schuppe-koistinen, & S. P. Jacobsson, Peak alignment of NMR signals by means of a genetic algorithm. *Analytica Chimica Acta* 487, 189–199, (2003);
7. J. Forshed, R. J.O. Torgrip, K. M. Åberg, B. Karlberg, J. Lindberg, S. P. Jacobsson, A comparison of methods for alignment of NMR peaks in the context of cluster analysis. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 38, 824–832 (2005);
8. T.R. Brown, R. Stoyanova, *J. Magn. Reson. Ser. B*, 112, 32–43, (1996);
9. R. Stoyanova, A.W. Nicholls, J.K. Nicholson, J.C. Lindon, T.R. Brown, *J. Magn. Reson.* 170, 329–335, (2004);
10. H. Witjes, M. Van den Brink, W. Melssen, L. M. & Buydens, Automatic correction of peak shifts in Raman spectra before PLS regression. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 52, 105–116, (2000);

-
11. H. Witjes, M. Pepers, W. J. Melssen, & L. M. C. Buydens, Modelling phase shifts, peak shifts and peak width variations in spectral data sets[®]: its value in multivariate data analysis. *Analytica Chimica Acta*, 432, 113–124, (2001)

CAPITOLO 4

1. V. D. Molina, U. N. Uribe, J. Murgich, E. Petro, *Energy Fuel*, 21,1674–1680, (2007);
2. S. L. Silva, A. M. S. Silva, J. C. Ribeiro, F. G. Martins, F. A. Da Silva, C. M. Silva. *Anal. Chim. Acta*, Chromatographic and spectroscopic analysis of heavy crude oil mixtures with emphasis in nuclear magnetic resonance spectroscopy: a review. *Analytica chimica acta* 707, 18–37 (2011);
3. P. De Peinder, D.D. Petrauskas, F. Singelenberg, F. Salvatori, T. Visser, F. Soulimani, B. M Weckhuysen, Prediction of Long and Short Residue Properties of Crude Oils from Their Infrared and Near-Infrared Spectra. *Applied Spectroscopy* 62, 414–422 (2008);
4. J.Sjoblom, H. Kullberg, & S. Wold, An evaluation of orthogonal signal correction applied to calibration transfer of near infrared spectra. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 229–244, (1998);
5. K. A. Lintelmann, Heavy Oils (Natural and Refined). *Analytical Chemistry*, 67, 327–331, (1995);
6. L. Petrakis and D. Allen, 'NMR for Liquid Fossil Fuels' *Analytical Spectroscopy Library*, Elsevier, Amsterdam, (1987);
7. B. Behera, S. S. Ray, & I. D. Singh, Structural characterization of FCC feeds from Indian refineries by NMR spectroscopy. *Fuel* 87, 2322–2333, (2008);
8. P. Geladi, B. R. Kowalski, *Anal. Chim. Acta*, 185, 1–17, (1996);
9. ASTM E1655 - 12, “Standard Practices for Infrared Multivariate Quantitative Analysis”, www.astm.org;
10. A. Masili, S. Puligheddu, L. Sassu, P. Scano, & A. Lai, Prediction of physical-chemical properties of crude oils by ¹H NMR analysis of neat samples and chemometrics. *Magnetic resonance in chemistry : MRC* 50, 729–38 (2012);

-
11. ASTM D1250 – 08, “Standard Guide for Use of the Petroleum Measurement Tables”, www.astm.org;
 12. J.G. Speight, Handbook of petroleum analysis, **2001**, New York, John Wiley;
 13. T. M. Alam & M. K. Alam, Chemometric Analysis of NMR Spectroscopy Data : A Review. Annual Reports on NMR Spectroscopy (**2005**);
 14. P. De Peinder, T. Visser, D.D. Petruskas, F. Soulimani, B. M Weckhuysen, Prediction of Long-Residue Properties of Potential Blends from Mathematically Mixed Infrared Spectra of Pure Crude Oils by Partial Least-Squares Regression Models. Energy & Fuels 2164–2168 (**2009**);

CAPITOLO 5

1. <http://www.qualion-nmr.com/>;
2. G. Shahnovsky, & T. Cohen, Innovation In Petroleum Process Analyzers Technology, 53rd Analysis Division Symposium, 1–7, (2008);
3. G. Shahnovsky, T. Cohen and R. McMurray, Integrated monitoring for optimizing crude distillation, PTQ Q1 (2012), www.eptq.com;
4. J. Moreau, Crude Oil Blending - The commercial driver for excellence, Technical Paper Tb012-0905-1, Jiskoot Quality Systems, (2012);
5. G. Potten, The Art of Blending: Accuracy and Efficiency, Technical Paper TB010-0812-3, VP Engineering, Jiskoot Incorporated, Houston, Texas, (2012);
6. http://egon.cheme.cmu.edu/ewocp/docs/Mouret_EWO.pdf
7. W. Yu, R. J. de Jesús Morales, America (2004). Optimization of Crude Oil Blending with Neural Networks. 43rd IEEE Conference on Decision and Control. Atlantis, Paradise Island, Bahamas. Blend-BR Manual of Theory (2005);
8. C. A. Mendez, I. E. Grossmann, K. Pousga, H. Iiro Optimization Techniques for Blending and Scheduling of Oil-Refinery Operations. Pittsburg, USA, (2004);

CAPITULO 6

1. G. Shahnovsky, & T. Cohen, Innovation In Petroleum Process Analyzers Technology, 53rd Analysis Division Symposium, 1–7, (2008);
2. G. Shahnovsky, T. Cohen and R. McMurray, Integrated monitoring for optimizing crude distillation, PTQ Q1 2012, www.eptq.com;
3. J. C. Poveda, & D. R. Molina, Average molecular parameters of heavy crude oils and their fractions using NMR spectroscopy. Journal of Petroleum Science and Engineering 84-85, 1-7, (2012);
4. P. F. De Oliveira Ramos, I. Bertoni de Toledo, C. M. Nogueira, E. H. Novotny, A. J. Mello Vieira, R. B. De Vasconcellos Azeredo, Low field ¹H NMR relaxometry and multivariate data analysis in crude oil viscosity prediction. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems 99, 121–126 (2009).
5. S. Satya, R. M. Roehner, M. D. Deo, F. V. Hanson, Estimation of Properties of Crude Oil Residual Fractions Using Chemometrics. Energy & Fuels 21, 998–1005 (2007);

CONCLUSIONI

1. P. De Peinder, D.D. Petrauskas, F. Singelenberg, F. Salvatori, T. Visser, F. Soulimani, B. M Weckhuysen, Prediction of Long and Short Residue Properties of Crude Oils from Their Infrared and Near-Infrared Spectra. *Applied Spectroscopy* 62, 414–422 (2008);
2. P. De Peinder, T. Visser, D.D. Petrauskas, F. Soulimani, B. M Weckhuysen, Prediction of Long-Residue Properties of Potential Blends from Mathematically Mixed Infrared Spectra of Pure Crude Oils by Partial Least-Squares Regression Models. *Energy & Fuels* 2164–2168 (2009);
3. A. Masili, S. Puligheddu, L. Sassu, P. Scano, & A. Lai, Prediction of physical-chemical properties of crude oils by ^1H NMR analysis of neat samples and chemometrics. *Magnetic resonance in chemistry* : MRC 50, 729–38 (2012).