

**APLICACIÓN DE LA ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO CERCANO PARA  
LA DETERMINACIÓN DE CURVAS DE DESTILACIÓN EN CRUDOS DE  
CARGA EN LA REFINERÍA DE BARRANCABERMEJA**

**JUAN CARLOS GUTIÉRREZ CAMPEROS**

**UNIVERSIDAD NACIONAL ABIERTA Y A DISTANCIA-UNAD  
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
BUCARAMANGA  
2017**

**APLICACIÓN DE LA ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO CERCANO PARA  
LA DETERMINACIÓN DE CURVAS DE DESTILACIÓN EN CRUDOS DE  
CARGA EN LA REFINERÍA DE BARRANCABERMEJA**

**JUAN CARLOS GUTIÉRREZ CAMPEROS**

**TRABAJO DE GRADO**

**Requisito final para optar al título de Químico**

**Director:**

**Dr. Héctor Fabio Cortes Hernández**

**UNIVERSIDAD NACIONAL ABIERTA Y A DISTANCIA-UNAD**

**FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS**

**ESCUELA DE QUÍMICA**

**BUCARAMANGA**

**2017**

## TABLA DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	1
2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	2
3. JUSTIFICACIÓN	4
4. OBJETIVOS	5
5. MARCO TEÓRICO	6
5.1 CARACTERIZACIÓN DEL PETRÓLEO	6
5.2 FRACCIONAMIENTO DE LOS CRUDOS Y SUS CORTES	7
5.2.1 Destilación preparativa de laboratorio	8
5.3.1 Evaluación Tipo I	10
5.3.2 Evaluación Tipo II	11
5.3.3 Evaluación Tipo III	11
5.4 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CERCANA (NIR)	15
5.5.1 Construcción de modelos de calibración multivariable	18
5.5.4 Regresión Por Mínimos Cuadrados Parciales (PLS)	23
6. METODOLOGÍA	25
6.1 SELECCIÓN DE MUESTRAS	25
6.1.1 Muestras para calibración	25
6.2 ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS SEGÚN METODOLOGÍA ESTÁNDAR	26
7. RESULTADOS Y ANÁLISIS	30
7.1 ANÁLISIS QUIMIOMÉTRICO DE DATOS	34
7.1.1 Análisis exploratorio de datos espectrales	34
7.1.2 Análisis exploratorio de resultados analíticos	38
7.1.3 Construcción del modelo	40
7.2 MODELO PARA EL PUNTO INICIAL DE EBULLICIÓN O IBP	41
7.3 MODELO PARA EL 5% DESTILADO	45
7.4 MODELO PARA EL 10% DESTILADO	48
7.5 MODELO PARA EL 20% DESTILADO	50
7.6 MODELO PARA EL 30% DESTILADO	53
7.7 MODELO PARA EL 40% DESTILADO	56

	3
7.8 MODELO PARA EL 50% DESTILADO	59
7.9 MODELO PARA EL 60% DESTILADO	62
7.10 MODELO PARA EL 70% DESTILADO	64
7.11 COMPARACIÓN DE LOS MODELOS OBTENIDOS	67
8. CONCLUSIONES	70
9. RECOMENDACIONES	71
ANEXO 1	76
ANEXO 2	77
ANEXO 3	78

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fraccionamiento de los crudos y sus cortes	7
Figura 2. Distribución de los cortes en una destilación TBP	13
Figura 3. Cromatograma de una mezcla de parafinas entre C <sub>5</sub> a C <sub>100</sub>	14
Figura 4. Puntos de ebullición versus tiempos de retención	15
Figura 5. Curva de destilación obtenida por SimDis	16
Figura 6. Representación de los datos en una matriz X formada por n muestras u objetos, y cada uno de ellos caracterizados por m parámetros o variables	18
Figura 7. Representación de la construcción de la matriz de datos X	20
Figura 8. Representación gráfica de la descomposición en componentes principales de un conjunto de muestras definidas por tres variables	22
Figura 9. Notación matricial para la descomposición por componentes principales	23
Figura 10. Descripción gráfica del método de regresión PLS	24
Figura 11. Metodología Experimental	25
Figura 12. Equipos para determinar SIMDIS en crudos según ASTM D7169	27
Figura 13. Cromatograma del patrón de carbonos	30
Figura 14. Cromatograma típico del gasóleo de referencia según ASTM D7169	31
Figura 15. Equipo infrarrojo ABB MB3000	28
Figura 16. Detalle de la celda de transmisión utilizada	28
Figura 17. Prueba de repetibilidad del espectrómetro NIR con n-hexano	32
Figura 18. Prueba de desplazamiento en el espectrómetro NIR con tolueno	33
Figura 19. Espectros originales de los crudos	34
Figura 20. Señales de los espectros tratadas con SNV	34
Figura 21. Señales de los espectros tratadas con primera derivada	35
Figura 22. Señales de los espectros tratadas con media centrada	35
Figura 23. Señales de los espectros tratadas con todos los parámetros de pre-tratamiento	36
Figura 24. Score en los dos primeros componentes principales	37
Figura 25. Resultados al aplicar análisis PCA de los espectros	37
Figura 26. Perfil de destilación de las muestras analizadas por D7169	39
Figura 27. Diagrama de cajas y bigotes de los resultados analíticos obtenidos por el método ASTM D7169	40
Figura 28. Temperatura del IBP inferida versus la determinada por ASTM D7169 de las muestras de calibración	43
Figura 29. Temperatura del IBP inferida versus la determinada por ASTM D7169 de las muestra de validación	44
Figura 30. Residuales de las temperaturas inferidas para el IBP de las muestra de validación	44
Figura 31. Temperatura del 5% de destilado inferida versus la determinada por ASTM D7169 de las muestra de calibración	46

Figura 32. Temperatura del 5% inferida versus la determinada por ASTM D7169 de las muestra de validación	47
Figura 33. Residuales de las temperaturas inferidas para el 5% destilado de las muestra de validación	47
Figura 34. Temperatura del 10% de destilado inferida versus la determinada por ASTM D7169 de las muestra de calibración	48
Figura 35. Temperatura del 10% inferida versus la determinada por ASTM D7169 de las muestra de validación	49
Figura 36. Residuales de las temperaturas inferidas para el 10% destilado de las muestra de validación	50
Figura 37. Temperatura del 20 % de destilado inferida versus la determinada por ASTM D7169 de las muestra de calibración	51
Figura 38. Temperatura del 20% inferida versus la determinada por ASTM D7169 de las muestra de validación	51
Figura 39. Residuales de las temperaturas inferidas para el 20% destilado de las muestra de validación	52
Figura 40. Temperatura del 30% de destilado inferida versus la determinada por ASTM D7169 de las muestra de calibración	53
Figura 41. Temperatura del 30% inferida versus la determinada por ASTM D7169 de las muestra de validación	54
Figura 42. Residuales de las temperaturas inferidas para el 30% destilado de las muestra de validación	55
Figura 43. Temperatura del 40% de destilado inferida versus la determinada por ASTM D7169 de las muestra de calibración	56
Figura 44. Temperatura del 40% inferida versus la determinada por ASTM D7169 de las muestra de validación	57
Figura 45. Residuales de las temperaturas inferidas para el 40% destilado de las muestra de validación	58
Figura 46. Temperatura del 50% de destilado inferida versus la determinada por ASTM D7169 de las muestra de calibración	59
Figura 47. Temperatura del 50% inferida versus la determinada por ASTM D7169 de las muestra de validación	60
Figura 48. Residuales de las temperaturas inferidas para el 50% destilado de las muestra de validación	61
Figura 49. Temperatura del 60% de destilado inferida versus la determinada por ASTM D7169 de las muestra de calibración	62
Figura 50. Temperatura del 60% inferida versus la determinada por ASTM D7169 de las muestra de validación	63
Figura 51. Residuales de las temperaturas inferidas para el 60% destilado de las muestra de validación	64
Figura 52. Temperatura del 70% de destilado inferida versus la determinada por ASTM D7169 de las muestra de calibración	65

Figura 53. Temperatura del 70% inferida versus la determinada por ASTM D7169 de las muestra de validación	65
Figura 54. Residuales de las temperaturas inferidas para el 70% destilado de las muestras de validación	67
Figura 55. Comparación entre los índices de regresión de predicción	68

**LISTA DE TABLAS**

Tabla 1. Algunas propiedades físicas del producto de la destilación de crudos	8
Tabla 2. Bandas de absorción en espectroscopia NIR	16
Tabla 3. Condiciones de operación de los equipos según ASTM D7169	26
Tabla 4. Valores de reproducibilidad establecido por la ASTM D7169	32
Tabla 5. Estadística de los resultados analíticos obtenidos por el método ASTM D7169	39
Tabla 6. Parámetros del modelo del punto inicial de ebullición IBP	41
Tabla 7. Temperaturas inferidas para el punto inicial de ebullición IBP de las muestras de validación	42
Tabla 8. Parámetros del modelo del 5% destilado	45
Tabla 9. Temperaturas inferidas para el 5% destilado de las muestras de validación	45
Tabla 10. Parámetros del modelo del 10 % destilado	48
Tabla 11. Temperaturas inferidas para el 10 % destilado de las muestras de validación	49
Tabla 12. Parámetros del modelo del 20 % destilado	50
Tabla 13. Temperaturas inferidas para el 20 % destilado de las muestras de validación	52
Tabla 14. Parámetros del modelo del 30 % destilado	53
Tabla 15. Temperaturas inferidas para el 30% destilado de las muestras de validación	55
Tabla 16. Parámetros del modelo del 40 % destilado	56
Tabla 17. Temperaturas inferidas para el 40 % destilado de las muestras de validación	58
Tabla 18. Parámetros del modelo del 50 % destilado	59
Tabla 19. Temperaturas inferidas para el 50 % destilado de las muestras de validación	60
Tabla 20. Parámetros del modelo del 60 % destilado	62
Tabla 21. Temperaturas inferidas para el 60 % destilado de las muestras de validación	63
Tabla 22. Parámetros del modelo del 70% destilado	64
Tabla 23. Temperaturas inferidas para el 70 % destilado de las muestras de validación	66
Tabla 24. Parámetros obtenidos de los modelos calculados	68



## 1. INTRODUCCIÓN

La capacidad de seleccionar el mejor crudo para la refinación, a partir de una amplia gama de proveedores y la eficiencia en la operación de refinación son dos de los factores más importantes para maximizar los beneficios de las refinerías actuales. Parámetros como la volatilidad y la densidad del crudo son significativos parámetros de calidad que permiten estimar el rendimiento de los diferentes productos. De hecho, la volatilidad del crudo entendida como la determinación de la distribución del intervalo de puntos de ebullición, tiene importancia vital en el control del proceso de refinación y cálculos de los rendimientos de cada fracción (BOHÁCS, 1998). Esta información se puede utilizar para estimar los rendimientos y, con datos adicionales, para evaluar el aspecto económico de utilizar un crudo particular con respecto a otro.

En la actualidad la determinación de la destilación del crudo es llevada a cabo mediante metodologías estandarizadas, entre las que se encuentra la norma ASTM D7169 que utiliza la cromatografía de gases, y que es conocida como destilación simulada. Debido a que éste tipo de metodología demanda condiciones especiales y tiempo, es por ello que no es muy apreciada para el control de procesos. De ahí la importancia en el desarrollo de aplicaciones con tiempos de respuesta cortos y alta confiabilidad. Acorde a lo anterior, en la presente propuesta se buscó la implementación de la espectroscopia infrarroja cercana, junto con el análisis multivariable para el estudio de crudos. Esta técnica es rápida, no destructiva, requiere una pequeña cantidad de muestra, y no necesita el uso de solventes tóxicos, permitiendo obtener resultados en menor tiempo al compararse con la destilación simulada por cromatografía de gases que se lleva a cabo en la actualidad en la empresa.

## 2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Previo a los procesos de refinación, específicamente en la destilación del crudo, es determinante la caracterización fisicoquímica del mismo con el fin de seleccionar y establecer las condiciones operacionales de las torres de destilación, que garanticen la calidad de los productos esperados de acuerdo al esquema de refinación establecido (CASTRO & MACÍAS, 2004). Consecuente con lo anterior la refinería de Ecopetrol en Barrancabermeja, cuenta con un laboratorio que ejecuta los análisis que soportan el proceso de refinación del crudo. Dentro de los análisis que se ejecutan en el laboratorio a las muestras de petróleo crudo que se cargan en la refinería, se encuentra la determinación de la destilación simulada del crudo, prueba cromatográfica, descrita bajo la norma ASTM D 7169 de la Sociedad Americana de materiales y normas (American Society for Testing and Materials). Esta información es muy relevante para el proceso de destilación porque permite establecer el rendimiento de los destilados o productos valiosos. Sin embargo, las condiciones cromatográficas de operación de este método son exigentes, pues abarca temperaturas que van desde los -20 a los 750 °C, lo que ocasiona el reemplazo de partes del equipo con mayor frecuencia. De manera general los consumibles que demanda esta norma son importados o de difícil manejo o consecución como el caso el nitrógeno líquido. Adicional a esto, el control de calidad del método, exige la calibración del equipo antes de analizar un conjunto de muestras, lo cual necesita entre 3 a 4 horas, así como la verificación cada cinco muestras analizadas con un patrón externo. Lo anterior conlleva a que el reporte de los resultados se realice uno o dos días después de haber llegado la muestra al laboratorio, siendo un tiempo de respuesta muy amplio, si se tiene en cuenta que la refinería procesa más de doscientos mil barriles por día.

A partir de lo anterior, se han investigado y desarrollo técnicas de caracterización fisicoquímica que permiten obtener respuestas confiables y oportunas de interés en el sector industrial con la necesidad de establecer la información relevante, en tiempo real para el monitoreo y controlando y optimizando los procesos. De

hecho, la industria de la refinación del crudo no es la excepción. La caracterización fisicoquímica del crudo en tiempo real es una situación especialmente complicada, dada su compleja composición química. Adicionando que las metodologías utilizadas, como es el caso de la destilación simulada, para la caracterización de crudos, demandan procedimientos estandarizados que requieren condiciones como la experticia del analista que ejecuta las pruebas, instalaciones físicas adecuadas, y control del procedimiento analítico con sustancias de referencia certificadas, entre otros. Estas metodologías, suponen tiempos de respuesta de horas y demandan condiciones analíticas exigentes. No obstante, aunque la calidad de los resultados obtenidos es la ideal, la complejidad de este procedimiento hace poco atractiva esta metodología como herramienta de control de procesos. De aquí la relevancia de implementar métodos alternos de caracterización confiables y de rápida respuesta. Es por ello que en la presente propuesta nos realizamos el siguiente cuestionamiento:

¿Es posible determinar la destilación simulada de crudos en la empresa Ecopetrol, mediante el desarrollo de un modelo quimiométrico, construido a partir de espectroscopia infrarroja?

### 3. JUSTIFICACIÓN

La caracterización del crudo en corto tiempo y de manera confiable es un problema particularmente complejo, porque los cambios en la composición no pueden ser detectados rápidamente por métodos convencionales. Uno de los métodos de evaluación del crudo, de manera confiable para la predicción del proceso de refinación por medio de simuladores de proceso, es la curva de destilación simulada. La SIMDIS, por sus siglas en inglés, es una técnica cromatográfica que representa el perfil general del petróleo, estimando el rendimiento de sus derivados o fracciones con un tiempo de respuesta alrededor de las cinco horas. Adicional a lo anterior, la refinería de Barrancabermeja utiliza en su proceso de refinación mezclas de una amplia gama de crudos, esto hace que la composición del crudo alimentado en un proceso varíe frecuentemente, tornando difícil el control de la cantidad y calidad de los productos destilados. Lo anterior hace que la destilación simulada, por sus condiciones extremas de operación así como su tiempo de respuesta, permita estimar los rendimientos de los crudo en intervalos de tiempos amplios.

De acuerdo a lo expuesto con anterioridad en el presente trabajo se busca implementar una metodología que permita determinar la destilación simulada, con un tiempo de respuesta menor en los crudos carga a la refinería de Barrancabermeja, mediante el desarrollado de un modelo de calibración multivariado acoplado a la espectroscopia de infrarrojo cercano, para inferir de manera oportuna y confiable la destilación simulada.

## **4. OBJETIVOS**

### **4.1 Objetivo general**

Desarrollar un modelo multivariado para obtener las curvas de destilación en los crudos de carga, mediante espectroscopia de infrarrojo cercana, en la refinería de Barrancabermeja.

### **4.2 Objetivos específicos**

- Conocer el rendimiento y distribución de destilados de los crudos muestreados, mediante la determinación de la de curvas de destilación utilizando la metodología estándar ASTM D7169.
- Desarrollar el modelo de calibración mediante análisis de componentes principales y análisis multivariable.
- Validar el modelo matemático, mediante la aplicación del mismo, en muestras que no hacen parte del modelo, tomando como referencia la reproducibilidad del método.
- Comparar los resultados de los modelos obtenidos para cada porcentaje de volumen destilado.

## 5. MARCO TEÓRICO

El petróleo o crudo es una mezcla compleja de hidrocarburos constituida principalmente por alcanos alifáticos acíclicos, isoalcanos, cicloalcanos y aromáticos. Además presentan compuestos que contienen átomos de nitrógeno, azufre y oxígeno, tales como resinas y asfaltenos, y trazas de especies metálicas, como vanadio, níquel y cobre. Es por ello que debido a su heterogeneidad, el petróleo obtenido en diferentes campos de producción muestran características fisicoquímicas ampliamente variables (PASQUINI & FERREIRA, 2007). Por ejemplo, el petróleo de una misma área geográfica puede diferir en sus propiedades químicas y físicas debido a una diferente maduración (tiempo enterrado), de hecho el crudo de la misma fuente puede variar el grado de maduración dependiendo de la profundidad del yacimiento, las condiciones de presión, temperatura y actividad bacteriana (ROENNINGSSEN & SKJEVRAK, 1990).

### 5.1 CARACTERIZACIÓN DEL PETRÓLEO

La gran variedad de fuentes petrolíferas, el estado de maduración del yacimiento como la profundidad, presión y temperatura, presenta una amplia gama de características físicas y químicas de los crudos. El crudo es caracterizado y evaluado mediante pruebas fisicoquímicas a escala de laboratorio como la destilación, contenido de azufre, de sal (cloruro de sodio), de agua, número de acidez, entre otros (CASTRO & MACÍAS, 2004). Lo anterior permite precisar mejores esquemas de mezclado y de refinación, predecir condiciones de operación, rendimientos y calidad de productos que soportan la formulación de crudos sintéticos. Esto facilita la toma de decisiones, estudiando efectos y beneficios en los negocios operativos que definen el precio y comercialización del crudo, generan una idea del transporte por métodos convencionales y no convencionales, además de ayudar a predecir el comportamiento de los crudos en relación con la estabilidad y compatibilidad que evita problemas en el proceso.

## 5.2 FRACCIONAMIENTO DE LOS CRUDOS Y SUS CORTES

Los crudos contienen una gran cantidad de especies químicas, desde gases hasta los productos más pesados, como asfaltenos (PASQUINI & FERREIRA, 2007). Por ello son utilizadas técnicas de fraccionamiento en la caracterización de crudos como la destilación preparativa (destinada a separar las fracciones para análisis posteriores) y las destilaciones analíticas no preparativas (empleadas a caracterizar la propia carga, por ejemplo, la curva de destilación determinan la volatilidad del producto). Asimismo se puede obtener la destilación de un crudo utilizando la cromatografía gaseosa. Igual que en refinería, la destilación en el laboratorio es la primera operación a realizar proporcionando los rendimientos de los diferentes cortes: gasolinas, queroseno, etc., y permite la determinación de propiedades fisicoquímicas como la densidad, contenido de azufre, entre otras.

**Figura 1. Fraccionamiento de los crudos y sus cortes**

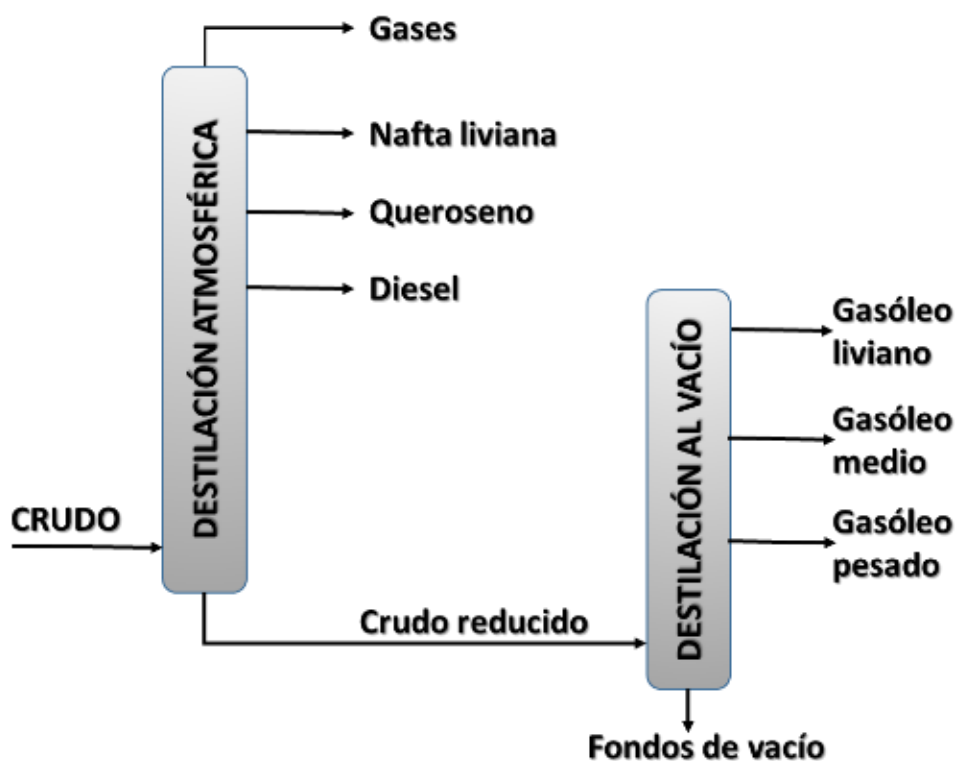


Figura construida por el autor.

Como el petróleo crudo es una mezcla altamente compleja de compuestos orgánicos de diferentes pesos moleculares y polaridades, se convierte en diferentes productos, principalmente combustibles, a través de una combinación de procesos fisicoquímicos conocidos como refinación (WAUQUIER, 2004). La primera operación en la refinación es la destilación fraccionada del crudo como se muestra en la Figura 1. Este proceso divide el petróleo crudo en varios componentes con diferentes rangos de punto de ebullición, tales como gases, gasolina virgen, nafta, queroseno, gasóleo y residuos atmosféricos. El rango de la temperatura de ebullición, el número de átomos de carbono (peso molecular) y la complejidad de las estructuras químicas, aumentan de forma proporcional (tabla 1).

**Tabla 1. Algunas propiedades físicas del producto de la destilación de crudos**

Producto	Número de Carbono	Rango de ebullición °C
Nafta Virgen	C <sub>5</sub> -C <sub>7</sub>	30-75
Nafta Liviana	C <sub>6</sub> -C <sub>10</sub>	75-190
Keroseno	C <sub>9</sub> -C <sub>15</sub>	190-250
Light Gasoil	C <sub>13</sub> -C <sub>18</sub>	250-350
Gasolina	C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub>	30-210
Diésel	C <sub>11</sub> -C <sub>21</sub>	200-370

Tomada de Journal of Near Infrared Spectroscopy.

### 5.2.1 Destilación preparativa de laboratorio

Esta clase de destilación se describe en el norma ASTM D2892, el cual corresponde a una técnica de laboratorio, definida por una columna de 15 a 18 platos obtenidos con una relación de 5:1, y se le conoce como “Curva de Puntos verdaderos de Ebullición” o TBP (True Boiling Point), por sus siglas en inglés (CASTRO & MACÍAS, 2004).

Este método se aplica a los crudos de petróleo desbutanizados, sin embargo puede aplicarse a cualquier mezcla de fracciones petrolíferas exceptuando los gases licuados del petróleo, naftas muy ligeras y fracciones que posean puntos iniciales



de ebullición superior a los 400 °C. Para el desarrollo del método la cantidad de muestra puede variar de 0.5 a 30L, lo cual permite:

- Recolectar los gases licuados, cortes de destilación y residuo.
- Determinar los rendimientos en masa y/o en volumen de los cortes.
- El trazado de una curva de destilación, así como la posterior caracterización de cada producto recolectado.
- Destilar a presión atmosférica y a presión reducida (hasta 2mmHg  $\equiv$  0.266KPa).

### **5.2.2 Destilación no preparativa**

Se utiliza para hidrocarburos del petróleo cuyos puntos de ebullición están comprendidos entre 0 a 400°C. Esta destilación corresponde al método ASTM D86, el cual se aplica a la destilación de gasolinas, keroseno, gasóleos y productos petrolíferos similares. Las condiciones de operación están especificadas en función de la naturaleza de la muestra, con esta metodología es posible observar simultáneamente la temperatura y el volumen condensado (WAUQUIER, 2004).

### **5.3 EVALUACION DE CRUDOS**

La evaluación del crudo de petróleo es necesaria por los siguientes motivos:

- Conocer sus propiedades y composición química de las diferentes fracciones. A partir de este conocimiento se define los diversos usos y aplicaciones.
- Seleccionar el esquema de refinación más conveniente,
- Definir los mejores esquemas de mezcla con otros crudos.
- Predecir condiciones de operación, rendimientos y calidad de productos.
- Desarrollar la formulación de crudos sintéticos de acuerdo con los requerimientos del mercado.

- Facilitar la toma de decisiones, estudiar sus efectos en los rendimientos esperados y buscar el mayor valor agregado en los procesos de refinación y comercialización.
- Contribuir a un mayor conocimiento del yacimiento
- Definir su transporte mediante métodos convencionales y no convencionales.

Entre los principales ensayos fisicoquímicos para evaluar la calidad intrínseca del petróleo y su potencial de refino (rendimiento y calidad de derivados), se encuentran las curvas de destilación, que representan el perfil general del petróleo analizado (WUITHIER, P. & PERRET, J., 1971).

Dependiendo de las parámetros y necesidades del cliente, se establecen tres clases de evaluación de crudos, evaluación tipo I, tipo II y tipo III, siendo la primera una caracterización básica y la última una caracterización detallada de cada una de las fracciones del crudo (NAVARRO, 2004).

### **5.3.1 Evaluación Tipo I**

Se realiza con el objetivo de conocer y definir las propiedades fisicoquímicas básicas del crudo. Si es necesario se pueden definir los rendimientos de las fracciones principales del crudo (gases, nafta, destilados medios, gasóleos de vacío y fondo), mediante un análisis de destilación simulada realizada por cromatografía de gases. La caracterización fisicoquímica del crudo incluye:

- Destilación simulada (opcional).
- Insolubles en n-heptano, %m/m.
- Punto de inflamación, °C.
- Contenido de ceras, %m/m.
- Contenido de metales, (Ni, V, Na, Fe, Cu, Ca), ppm.
- Contenido de Sal, lb de sal/barril de crudo.
- Agua y Sedimento (BSW), %v/v.
- Contenido de cenizas, %m/m.
- Viscosidad cinemática a 40 y 100°C, cP.
- Factor K (UOP), adimensional.

- Constante viscosidad gravedad (VGC), adimensional.
- Punto de fluidez, °C.
- Presión de vapor reid (RVP), en psi.
- Número de neutralización (NN), mg KOH/g de muestra.
- Contenido de carbón Conradson (RCC), %m/m.
- Contenido de azufre, %m/m.
- Densidad, g/mL.
- Gravedad API, °API.

### 5.3.2 Evaluación Tipo II

Este tipo de evaluación además de determinar las principales propiedades fisicoquímicas del crudo, aplicando los mismos análisis de la Evaluación Tipo I, proporciona información sobre los rendimientos de las fracciones principales del crudo, las cuales son obtenidas mediante una destilación a nivel de laboratorio, siendo las propiedades de las fracciones:

- Destilación D-86 (fracciones livianas) y/o destilación simulada.
- Constante VCG, adimensional.
- Factor K (UOP), adimensional.
- Numero de octano de investigación (RON), para las naftas, adimensional.
- Viscosidad cinemática a 40°C (fracciones livianas) y 100°C (fracciones pesadas), cP.
- Contenido de Azufre, %m/m o ppm.
- Densidad, g/mL.
- Gravedad API, °API
- Rendimiento, %v/v.

### 5.3.3 Evaluación Tipo III

Esta evaluación es la más completa, pues al crudo original se le practican los mismos análisis de la Evaluación tipo II y se destila para obtener un mayor y más detallado número de fracciones. Cada fracción es caracterizada con mayor profundidad, lo que incluye mayor especificidad analítica, cuya aplicación va a

depender de la naturaleza de cada fracción. Por ejemplo, para la fracción de Jet se realizará contenido de naftalenos, que es un parámetro importante para ésta combustible, mientras que para la fracción de diésel se llevara a cabo número de cetano.

#### **5.3.4 Curvas de Destilación**

La distribución de los puntos de ebullición es uno de los factores críticos que se relaciona con la evaluación y procesamiento de petróleo bruto. En este sentido, la industria del petróleo cuenta con dos análisis, uno tradicional (análisis TBP) y otro más reciente (análisis SimDis), presentados a continuación.

##### **Curvas TBP: True Boiling Point (Punto de ebulition real)**

La destilación TBP, fracciona los diversos hidrocarburos que constituyen al petróleo crudo en función de su temperatura de ebullición. Para ello utiliza una columna de destilación discontinua (de relleno), que debe equivaler aproximadamente a 15 platos teóricos y funciona con una relación de reflujo de 5,5:6. La destilación TBP es de alta selectividad permitiendo separar y recoger constituyentes puros del petróleo crudo con temperaturas de ebullición constante (WUITHIER, P. & PERRET, J., 1971). Los datos obtenidos de la destilación permiten trazar la curva de destilación TBP del crudo, la cual representa la caracterización más eficiente y confiable del mismo. A partir de ella, es posible predecir el rendimiento térmico de productos del petróleo analizado.

##### **Destilación simulada por cromatografía gaseosa o SIMDIS**

La cromatografía en fase gaseosa es un método de separación en el cual las moléculas se mueven entre una fase estacionaria y una fase móvil gaseosa, la cual se conoce como gas portador (MORA-ATIÉS & MARBOT-RAMADA, 2010). La separación en la cromatografía gaseosa se realiza a lo largo de una columna capilar que contiene la fase estacionaria. También existe otra técnica para este tipo de columnas que consiste en utilizar un tubo de cuarzo en cuya superficie interior se ha ligado la fase estacionaria, generalmente polixilosano. Es por ello que la

cromatografía en fase gaseosa se relaciona de forma análoga con una destilación, debido al número de platos obtenidos de la columna.

**Figura 2. Distribución de los cortes en una destilación TBP**

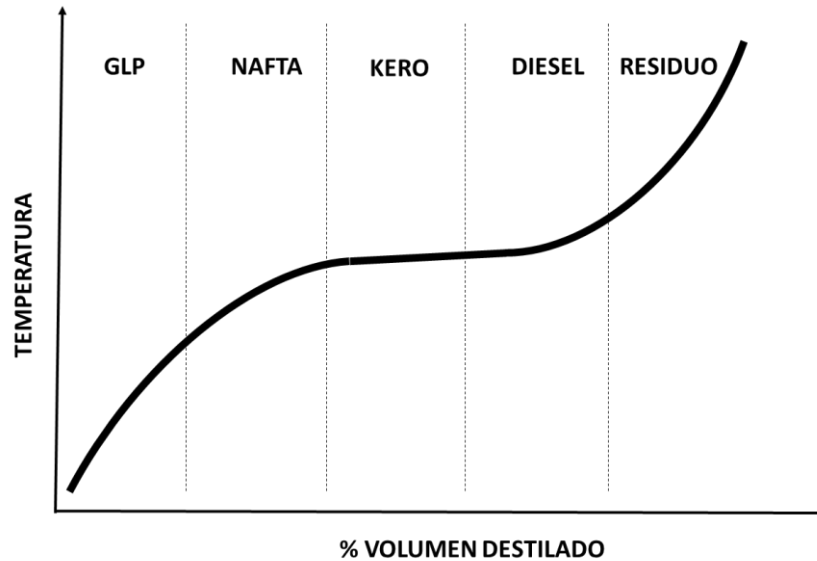


Figura construida por el autor.

De hecho, el número varía de 102 para las columnas empaquetadas a 105 para las columnas de cien metros de longitud, pasando constantemente el gas portador (helio, hidrogeno, argón, nitrógeno, etc.). El producto a separar es inyectado en la cabeza de la columna donde se vaporiza y se arrastra por el gas portador, en caso contrario, las columnas de relleno el volumen inyectado es del orden de un microlitro; en columnas capilares, un divisor de flujo es instalado en la cabeza de la columna donde solo permite el arrastre de una pequeña fracción del volumen inyectado. Los diferentes compuestos migran a lo largo de la columna con una sucesión de equilibrio entre fase estacionaria y la fase móvil, quedando retenidos en función de su afinidad por la fase estacionaria y de su temperatura de vaporización.

Cuando se realiza el análisis cromatográfico de una muestra de hidrocarburos, la separación ocurre de forma proporcional entre su temperatura de ebullición y el tiempo de elución, que a su vez, corresponden con el número de átomos de carbono presente en las moléculas. Esto brinda la posibilidad de simular la destilación en

muestras de crudos, con la ventaja de utilizar cantidades de microlitros en tiempos relativamente corto. La correspondencia entre los tiempos de retención y las temperaturas de ebullición se establece a través de una curva de calibración obtenida con una mezcla conocida de hidrocarburos, generalmente n-parafinas cuyos puntos de ebullición son conocidos (Ver figura 3).

La determinación de la distribución del intervalo de puntos de ebullición del petróleo crudo a escala de laboratorio tiene importancia en el control del proceso y cálculo de los rendimientos de cada fracción en la refinación del crudo. Este análisis se usa para estimar el proceso de refinación y con algunos datos adicionales sirve para evaluar el aspecto económico en la utilización de un crudo particular con respecto a otro.

**Figura 3. Cromatograma de una mezcla de parafinas entre C<sub>5</sub> a C<sub>100</sub>**

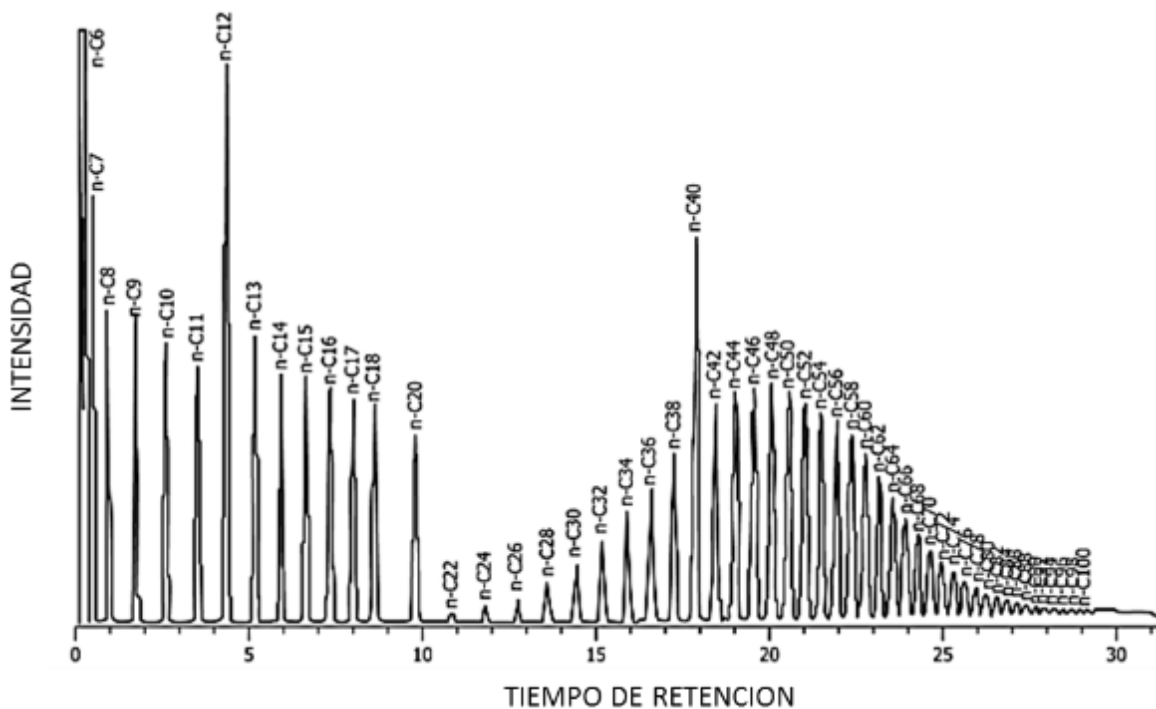


Figura tomada de la norma ASTM D7169

Por otro lado, la destilación simulada (SimDis) se basa en la dilución de los componentes del crudo en una columna de cromatografía en relación a sus puntos de ebullición (figura 4), dando como resultado una aproximación a la curva de

destilación de la muestra analizada. Esta técnica de cromatografía gaseosa asume que los hidrocarburos son separados de forma consecutiva a sus puntos de ebullición.

Actualmente, la norma ASTM D7169 permite la determinación de perfiles de destilación de muestras de petróleo crudo con temperaturas de ebullición hasta 720°C. Esta temperatura corresponde al tiempo de elución del C<sub>100</sub>. Sin embargo, este método considera una dilución parcial del residuo, usando para ello un patrón interno. En la figura 5 se presenta la curva SimDis, donde se grafica el porcentaje en peso de crudo destilado acumulado a diferentes temperaturas. Asimismo, el análisis SimDis se lleva aproximadamente tres horas para ser realizado (esto incluye la preparación de la muestra y el análisis cromatográfico).

**Figura 4. Puntos de ebullición versus tiempos de retención**

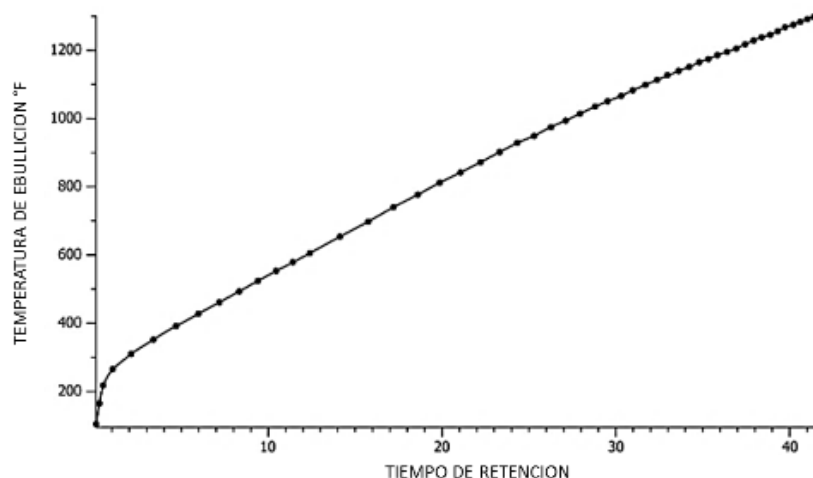


Figura tomada de la norma ASTM D7169

#### **5.4 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CERCANA (NIR)**

La espectroscopia NIR, es una clase de espectroscopia vibracional que emplea fotones de energía en el rango de  $2.65 \times 10^{-19}$  a  $7.96 \times 10^{-20}$  Julios (J) correspondientes al rango de frecuencias de  $12800$  a  $4000 \text{ cm}^{-1}$ , con transiciones características de sobretonos y combinaciones. Esta energía es mayor que la

necesaria para promover las moléculas a su primer estado vibracional excitado y menor que la requerida para llevar a cabo una excitación electrónica.

**Figura 5. Curva de destilación obtenida por SimDis**

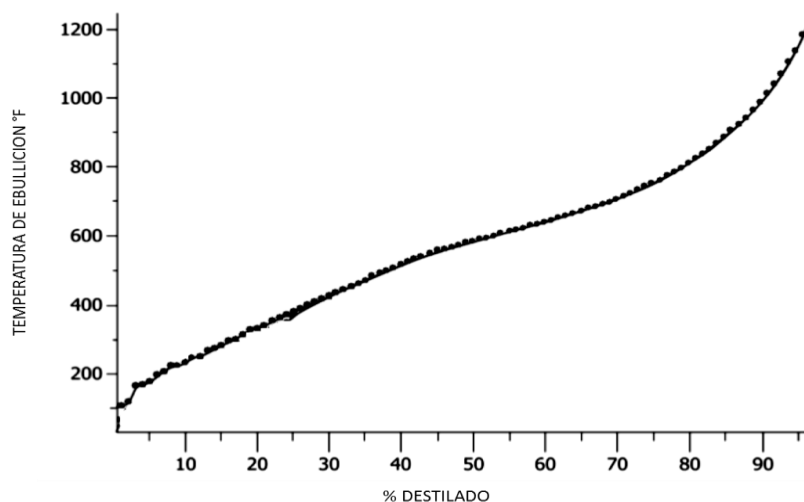


Figura tomada de la norma ASTM D7169

Solo aquellas frecuencias que puedan suplir la diferencia energética entre dos estados vibracionales en una molécula serán completamente absorbidas, mientras otras frecuencias serán parcialmente o no serán absorbidas (CIURCZAK E. , 2001). En la tabla 2 se observan las bandas de absorción y el fenómeno que las origina en la espectroscopia NIR.

**Tabla 2. Bandas de absorción en espectroscopia NIR**

<b>Banda de absorción</b>	<b>Región de longitud de onda (cm-1)</b>
O-H Primer sobretono	7150-6900
O-H Combinación	5270-5070
C-H segundo sobretono	8900-8170
C-H Combinación primer sobretono	7400-6900
C-H Primer sobretono	6150-5650
C-H Combinación	5120-4100

Tomada de Handbook of near-infrared analysis



Una de las ventajas principales de la espectroscopia infrarroja cercana cuando se trabaja con sistemas coloidales como los petróleos, es la capacidad de adquirir la información sobre el estado físico del sistema. Además de la absorción, los espectros en el infrarrojo cercano exhibirán una elevación de la línea base, debido a una ligera dispersión producto de los agregados o partículas en la solución (KERKER, 1969).

La información presente en un espectro NIR puede ser empleada para predecir la concentración de un componente o para estimar una propiedad física cuando estas reflejan cambios significativos en las características espectrales generadas por la muestra. Para acceder a esta información es necesario recurrir a diversos métodos multivariados de análisis que se encuentran agrupados en una nueva rama de la química analítica llamada quimiometría, encargada de usar técnicas matemáticas y estadísticas para extraer información relevante de datos analíticos, en este caso de la información espectral obtenida en la región del infrarrojo cercano.

## **5.5 QUIMIOMETRIA**

El desarrollo de la quimiometría, como herramienta de análisis, clasificación y calibración multivariable, se da por la imposibilidad de describir y modelar sistemas químicos mediante la estadística univariada tradicional. Para el caso específico de la espectroscopia NIR, de forma esporádica se puede emplear una única longitud de onda (análisis univariado) para fines cuantitativos (GARCIA, 2014). Cuando se efectúa mediciones en química, los resultados obtenidos se pueden representar numéricamente, en forma de tabla o matriz de datos, como indica la figura 6, de allí nos puede interesar conocer si los objetos son homogéneos o no. Sin embargo, si se encuentra un caso donde en los objetos exista algún dato discrepante o “outlier” o si se encuentran muestras características donde se necesite conocer cuáles parámetros o “variables” son diferentes de las otras muestras, se puede aplicar una serie de técnicas conocidas como “pattern recognition”. Específicamente, se aplican técnicas de agrupación o análisis y técnicas de representación. Las técnicas de representación tienen como objetivo representar los  $n$  objetos en un espacio

reducido de máximo tres dimensiones, y su fundamento consiste en trasladar la máxima información contenida en el espacio m-dimensional original al espacio dimensional reducido (Rovira, 2017).

**Figura 6. Representación de los datos en una matriz X formada por n muestras u objetos, y cada uno de ellos caracterizados por m parámetros o variables**



Figura construida por el autor

### 5.5.1 Construcción de modelos de calibración multivariable

Con el fin de obtener un modelo de calibración capaz de predecir propiedades químicas de un conjunto de muestras, se deben seguir una serie de etapas sugeridas por la Norma ASTM E-1655. Las cuales incluyen:

**Selección del conjunto de muestras de calibración:** el objetivo de esta etapa es seleccionar o recolectar una serie de muestras de crudos con las cuales se aplicará el modelo de predicción. Estas deben ser representativas, es decir, que contemplen todas las fuentes de variabilidad del proceso, sean químicas o físicas, en las muestras a ser predichas. Por lo general, las muestras se subdividen en dos conjuntos, uno de calibración y otro de validación. Con el grupo de muestras de calibración se desarrolla el modelo para predicción y con el de validación, se evalúa el modelo para determinar si las muestras predichas están correlacionadas con las reales.

**Caracterización de las muestras de calibración:** Debe realizarse mediante un método de referencia establecido que sea preciso y exacto, ya que de este dependerá el resultado del modelo de predicción obtenido.

**Analítica de las muestras:** La muestra debe someterse a una medición de propiedades analíticas (que será predicha posteriormente), mediante métodos espectroscópicos elegidos para la propiedad de interés del analito en las muestras. Los datos obtenidos alimentan el modelo a predecir.

**Pre-tratamiento de datos:** El pre-tratamiento se utiliza como una manipulación de datos matemáticos antes de la construcción de los modelos de calibración (BEEBE, PELL, & SEASHOLTZ, 1998). En general, las técnicas de pre-tratamiento se emplean con la finalidad de eliminar o reducir fuentes de variaciones sistemáticas o aleatorias que no estén relacionadas con el analito de interés. Dentro de las técnicas de pre-tratamiento aplicadas a las muestras se encuentran: normalización, ponderación, suavización, corrección de la línea base, correlación multiplicativa de la señal (MSC) y variación normal estándar (SNV). El pre-tratamiento es una etapa crítica en la elaboración del modelo de calibración, puesto que dichas técnicas pueden influenciar tanto positiva como negativamente el desempeño del modelo. De ese modo, para que se ejecute un buen pre-tratamiento es necesario que haya una interacción entre la técnica utilizada y los datos originales, naturaleza de los datos y del proceso físico o químico del sistema en estudio. Las técnicas de pre-tratamiento más utilizadas en este tipo de matrices son suavizado (smoothing) espectral, derivadas, variable normal estándar (SNV, Standard Normal Variate), promedio de espectros y centrado.

**Desarrollo del modelo de calibración:** Se construye un modelo de calibración mediante la técnica quimiométrica escogida. Durante el desarrollo del modelo se evalúan ciertos parámetros como: muestras atípicas, intervalo espectral, número de componentes o factores, errores de calibración, entre otros.

**Validación del modelo:** Para validar un modelo de calibración multivariable se utilizan muestras de crudos diferentes a las empleadas en la construcción del modelo y se denominan conjunto de validación. Este tipo de validación se denomina validación externa, mediante la cual se verifica que entre las predicciones realizadas por el modelo y los valores reales no exista un error sistemático significativo.

**Aplicación del modelo al análisis de muestras externas:** Es la etapa final en la cual el modelo ha sido aceptado para ser aplicado en el análisis propuesto y como el análisis de rutina. Este modelo debe verificarse periódicamente.

### 5.5.2 CALIBRACIÓN MULTIVARIABLE

La calibración multivariable es probablemente el área de la quimiometría que ha atraído un mayor número de interés en aplicaciones de la espectrofotometría en la región del infrarrojo (WORKMAN & KOCH, Process analytical chemistry, 2005). El propósito de la calibración es establecer una relación matemática cuantitativa entre la señal infrarroja obtenida mediante un espectrómetro y el parámetro fisicoquímico de interés previamente determinado por una técnica independiente (FERREIRA & ANTUNES, 1999). La respuesta instrumental, para la construcción de los modelos, es representada en forma de matriz; mientras que las propiedades de interés, determinadas por una metodología patrón, son representadas por un vector. (MARTENS & NAES, 1996) La figura 7 ilustra como una matriz de datos  $X$  de dimensión  $n \times m$ , o sea,  $n$  objetos (espectros) y  $m$  variables (números de onda) que puede ser construida a partir de un vector de respuestas instrumental.

**Figura 7. Representación de la construcción de la matriz de datos  $X$**

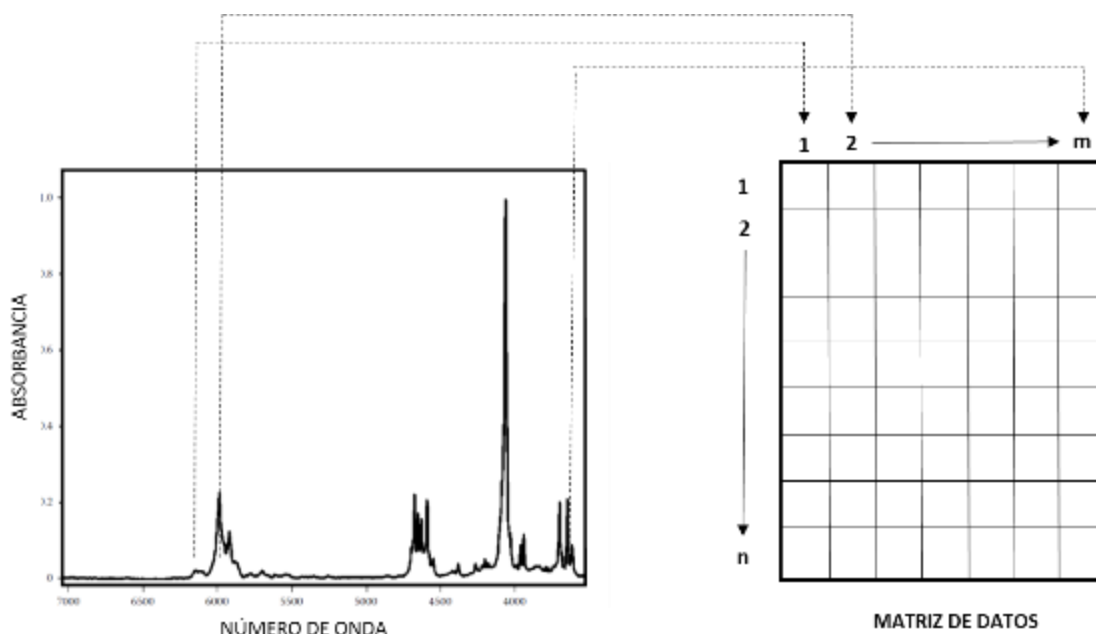


Figura construida por el autor

En el proceso de calibración multivariable basado en datos espectrales, tenemos para el presente modelo la relación entre valores de absorbancia con los porcentajes de destilados de los crudos. Un modelo de calibración, es entonces, una función matemática  $f(x)$  que relaciona dos grupos de variables, es decir, se relacionan los valores de  $Y$  en función de la regresión  $f(X)$ :

$$Y = f(x) = Xb \text{ (Ecuación 1)}$$

Donde:

$Y$  = propiedad a inferir

$X$  = Absorbancia a un número de onda.

$b$  = constante

Esta etapa representa la calibración y por ende el conjunto de datos empleados para esta finalidad es llamado conjunto de calibración. Los parámetros del modelo son denominados coeficientes de regresión ( $b$ ) determinados matemáticamente a partir de los datos experimentales (SEKULIC & SEASHOLTZ, 1993).

### **5.5.3 ANÁLISIS POR COMPONENTES PRINCIPALES (PCA)**

La ASTM define, en su norma E 131, análisis por componentes principales (PCA), un procedimiento matemático para resolver conjuntos de datos hallando componentes o vectores ortogonales entre sí, llamados eigenvectores o componentes principales, cuya combinación lineal se aproxima a los datos originales de acuerdo al grado de exactitud deseado. Tales componentes modelan la variación estadísticamente significativa en el conjunto de datos, así como el error aleatorio presente. Desde el diseño matemático, el eje de máxima varianza, o primer componente principal, se obtiene a partir de un ajuste por mínimos cuadrados parciales de las distancias de los puntos al eje que representa la máxima varianza (figura 8).

**Figura 8. Representación gráfica de la descomposición en componentes principales de un conjunto de muestras definidas por tres variables**

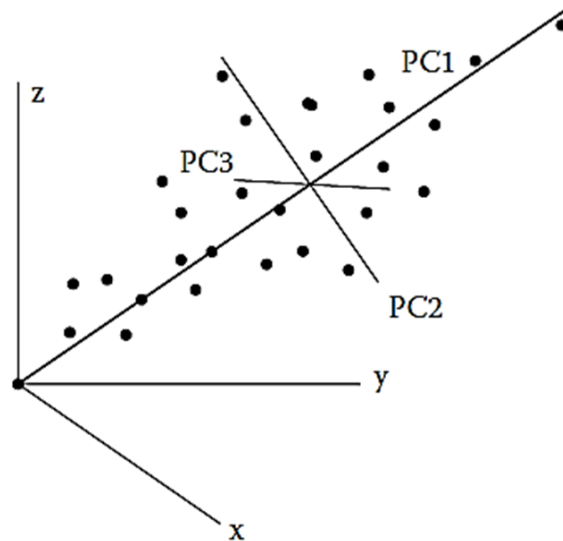


Figura tomada de Practical guide to chemometrics

Cuando se emplean métodos espectroscópicos, como en actual trabajo, cada muestra genera respuestas en cientos o miles de longitudes de onda. A partir de la matriz "X", construida de la información espectral obtenida para S muestras medidas a W longitudes de onda, se realiza una descomposición por componentes principales que proporciona una aproximación a la matriz X como un producto de dos matrices (ecuación 2): la matriz de puntuaciones (scores) T y la matriz de cargas (loadings) P

$$X = TP^T + E \text{ (Ecuación 2)}$$

Donde E es la matriz de residuos de dimensión  $S \times W$ . La matriz T contiene información pertinente a las relaciones entre muestras y está constituida por S filas, que corresponden al número de muestras u objetos, y A columnas, que

corresponden al número de componentes principales. La matriz P explica la relación existente entre variables originales y las variables constituidas por A (componentes principales) filas y W (números de onda) columnas (figura 9).

**Figura 9. Notación matricial para la descomposición por componentes principales**

$$\begin{array}{c}
 \begin{array}{|c|} \hline X \\ \hline \end{array}
 \begin{array}{c} w \\ s \end{array}
 =
 \begin{array}{|c|} \hline T \\ \hline \end{array}
 \begin{array}{c} A \\ s \end{array}
 \begin{array}{|c|} \hline P^T \\ \hline \end{array}
 \begin{array}{c} w \\ s \end{array}
 +
 \begin{array}{|c|} \hline E \\ \hline \end{array}
 \begin{array}{c} w \\ s \end{array}
 \end{array}$$

Figura tomada de Practical guide to chemometrics

Los componentes principales son determinados en base al criterio de varianza máxima. El primer componente es aquel que explica una mayor cantidad de la información contenida en la matriz X. El siguiente componente explica la máxima cantidad de información de la matriz X no contenida en el primer componente. De hecho, los componentes sucesivos explican cada vez menos información de los datos originales.

#### 5.5.4 Regresión Por Mínimos Cuadrados Parciales (PLS)

La regresión por mínimos cuadrados parciales de estructuras latentes (PLS) es un método matemático que modela simultáneamente las matrices X y Y para encontrar un conjunto de variables latentes en X que mejor predicen las variables latentes en Y (figura 10) (GEMPERLINE, 2006).

En el caso del análisis por componentes principales, estas nuevas variables en X y Y se pueden representar como un producto de matrices según se muestra en las ecuaciones 3 y 4.

**Figura 10. Descripción gráfica del método de regresión PLS**

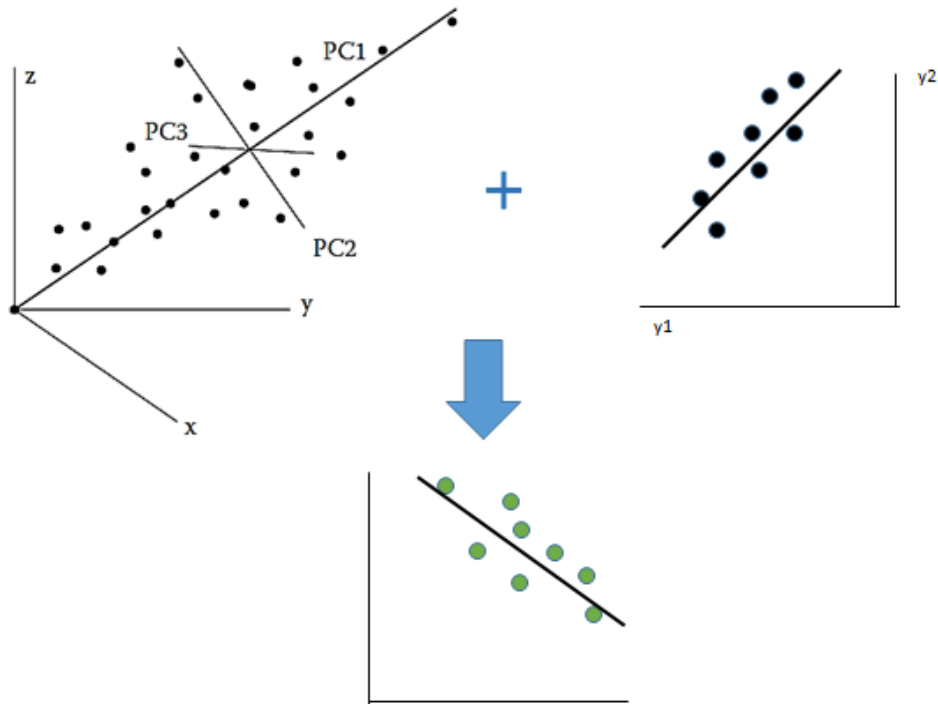


Figura construida por el autor

$$X = TP^T + E = \sum t_a p_a^T + E \quad (\text{Ecuación 3})$$

$$Y = UQ^T + F = \sum u_a q_a^T + F \quad (\text{Ecuación 4})$$

Donde:

**T** y **U** son las matrices de puntuación (scores) de **X** y **Y** respectivamente;

**P** y **Q** son las matrices de carga (loadings) de **X** y **Y** respectivamente;

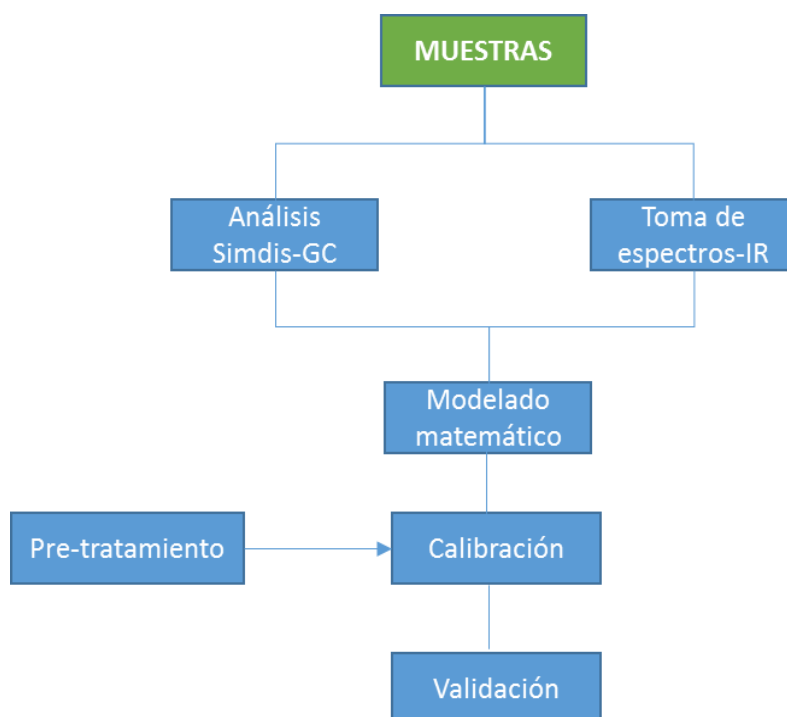
**E** y **F** son los residuos



## 6. METODOLOGÍA

La metodología realizada en el presente éste trabajo está basada en dos fases. La primera fase, que comprende dos técnicas analíticas como son la cromatografía de gases para determinar la destilación simulada y la espectroscopia infrarroja para caracterizar la muestra. La segunda fase corresponde al modelamiento matemático en base a las metodologías quimiométricas (ver figura 11).

**Figura 11. Metodología Experimental**



### 6.1 SELECCIÓN DE MUESTRAS

#### 6.1.1 Muestras para calibración

Un conjunto de 89 crudos que hicieron parte del esquema de refinación, entre enero y diciembre de 2016 de la refinería de Barrancabermeja (GRB) se utilizó para realizar éste estudio. Las 89 muestras obedecen a la disponibilidad de materiales necesarios para realizar el análisis de acuerdo a la norma ASTM D7169, como son el nitrógeno líquido y del disulfuro de carbono.

Las muestras de crudo con volumen aproximado de un galón, fueron almacenadas en cuarto frío con temperatura menor a 10°C, esto con el fin de minimizar la pérdida de livianos durante el proceso de realización de la pruebas.

## 6.2 ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS SEGÚN METODOLOGÍA ESTÁNDAR

Las muestras seleccionadas para éste trabajo fueron analizadas de acuerdo a la norma ASTM D7169, la cual permite determinar la distribución del intervalo de puntos de ebullición del petróleo crudo. En la norma ASTM D7169, la muestra se diluye en disulfuro de carbono (Fisher, 98%, P.E. 1.2620) en una proporción aproximada del 2% en peso, sin pretratamiento. Las condiciones cromatográficas para la medida de la muestra se reportan en la tabla 3, donde se utilizó un cromatógrafo de gases marca Agilent 6890 (ver figura 12).

**Tabla 3. Condiciones de operación de los equipos según ASTM D7169**

Parámetro	Equipo
Columna	Capilar-metálica
Longitud columna(metros)	5
Diámetro interno (milímetros)	0.53
Espesor fase estacionaria(micrones)	0.15
Fase estacionaria	Dimetilpolisiloxano
Temperatura inicial del Horno	-20 °C
Velocidad de calentamiento (°C/min)	15
Temperatura final (°C)	425
Gas portador	Nitrógeno
Flujo del gas portador (mL/min)	20
Temperatura en el detector (°C)	430
Detector utilizado	FID(Flame Ionization detector)
Temperatura en el Inyector (°C)	80
Volumen de muestra (µL)	0.2

## 6.3 CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA NIR

Se empleó un espectrómetro ABB MB3000 (Figura 15) equipado con una fuente dual de carburo de silicio (SiC) y un detector de rango extendido de sulfato de triglicerina deuterado (DTGS). Los espectros se tomaron utilizando una celda de fluoruro de calcio (CaF<sub>2</sub>) con paso óptico de 0.5 mm. La celda de transmitancia está diseñada específicamente para el análisis de muestras líquidas, con baja viscosidad y cuenta con un sistema de recirculación de agua para control de temperatura. El

equipo fue operado mediante la aplicación AIRS del programa Grams LT, v.7.0 (Thermo Galactic)

**Figura 12. Equipos para determinar SIMDIS en crudos según ASTM D7169**




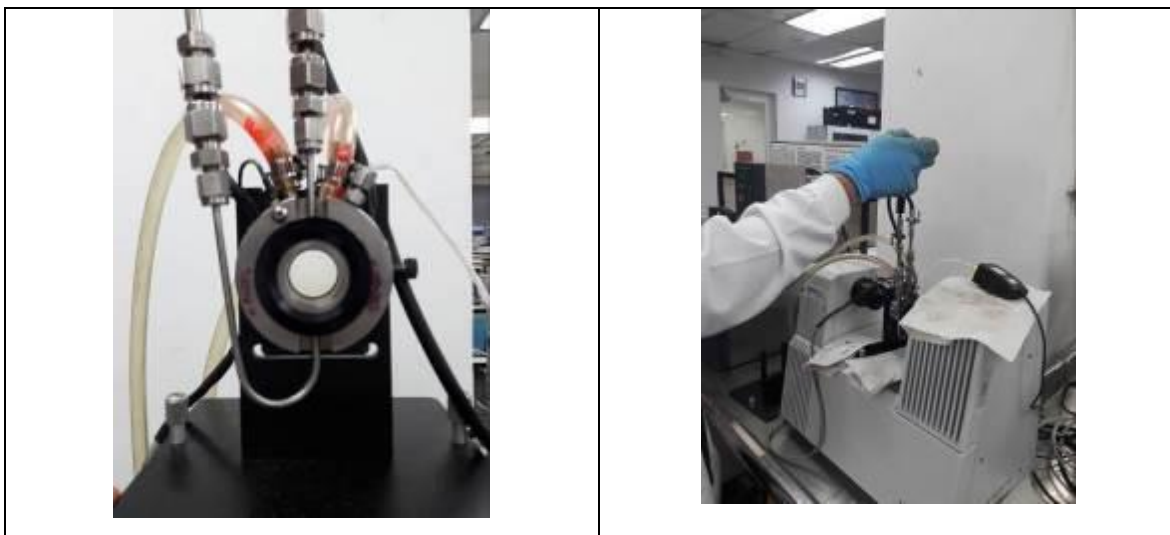
La celda de transmisión utilizada en éste proyecto, presenta un diseño especial para garantizar que no queden atrapadas burbujas de aire al interior de la misma, y afecte la toma de espectros. En la figura 16 se observa con detalle los componentes de la celda, la ubicación en el espectrofotómetro, una vista frontal de la misma, así como el proceso de la inyección de la muestra en la celda. También se puede observar el sistema de calentamiento de celda, el cual se realiza mediante la recirculación de agua caliente mediante un baño de calentamiento.

**Figura 13. Equipo infrarrojo ABB MB3000**



**Figura 14. Detalle de la celda de transmisión utilizada**

Componentes de la celda de transmitancia	Ubicación de la celda en el equipo
 <p>A photograph showing the components of the transmission cell laid out on a stainless steel surface. On the left is the main cell assembly with a circular opening. To its right are several small, circular components: a thin white ring, a black ring, a silver ring, and a larger black ring.</p>	 <p>A close-up photograph of the sample injection port of the transmission cell. It shows a complex assembly of metal fittings, tubes, and a black cap, used for introducing the sample into the cell.</p>
Vista Frontal de la celda	Inyección de la muestra



Los espectros infrarrojos de las 89 muestras de crudo fueron colectados en un rango entre los 4000 y 4700  $\text{cm}^{-1}$  con una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$  y 32 barridos a una temperatura de 35°C, tomando el aire como referencia. Para la toma de los espectros se utilizaron jeringas plásticas desechables donde se inyectaron aproximadamente 5 mL de las muestras cinco veces en la celda, con el fin de minimizar el efecto memoria (contaminación cruzada). Asimismo, entre las mediciones de cada muestra se inyectaba aire para limpiar la celda. La región del NIR medida se basa en estudios anteriores (HIDAJAT & CHONG, 2000), quienes demostraron que la región comprendida entre 4000 y 4700  $\text{cm}^{-1}$  para muestras de petróleo crudo se caracteriza por combinaciones del modo vibracional de los enlaces C-H, tanto de compuestos aromáticos como alifáticos, y que los modelos quimiométricos construidos para éste rango de longitudes de onda, presentó correlaciones superiores a 0.9, entre los valores predichos y los obtenidos experimentalmente.

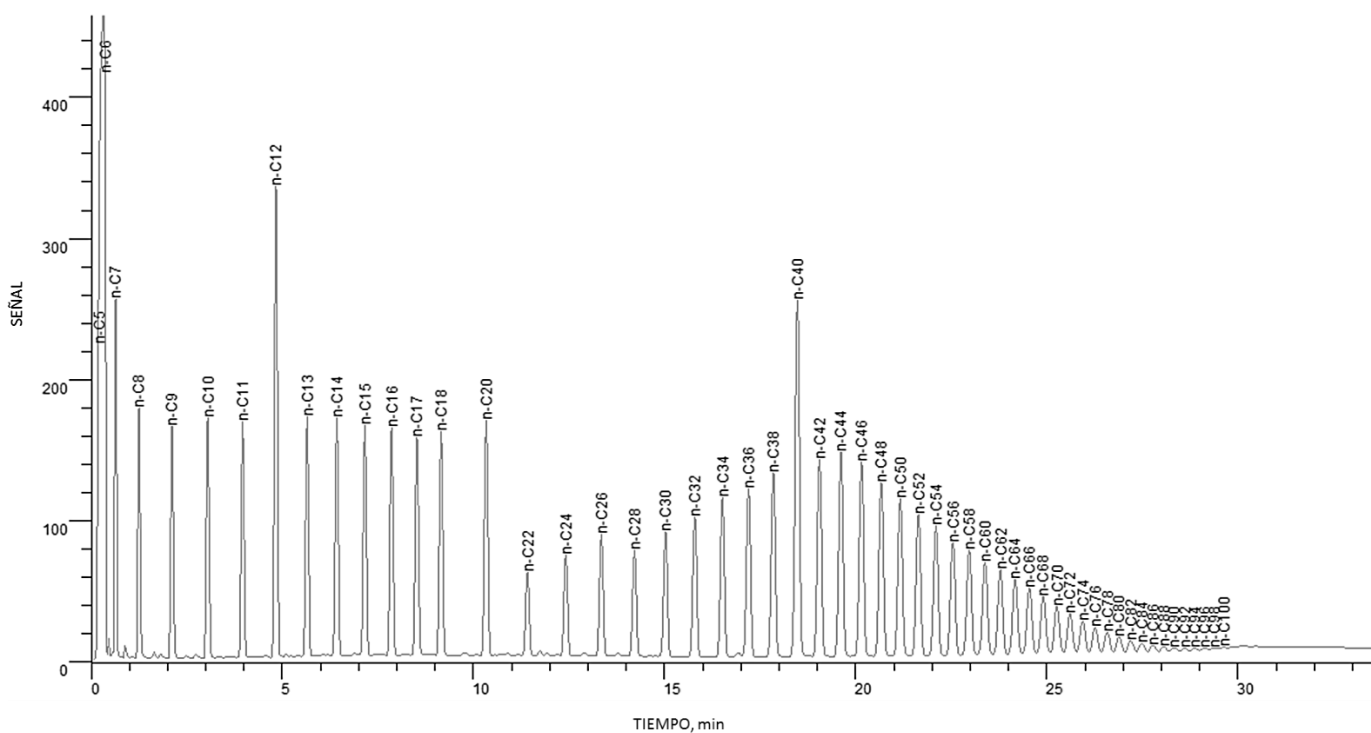
#### 6.4 CONSTRUCCION DEL MODELO PREDICTIVO

Mediante el uso del método de regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS) junto con la espectroscopia infrarroja, se obtuvieron modelos para predecir las temperaturas de la curva de destilación a IBP, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60 y 70% de destilado, para un conjunto de 89 muestras de crudo de carga a la refinería. Los datos de referencia fueron determinados siguiendo el método de destilación simulada regida por la norma ASTM D7169. El software utilizado fue “Solo ®” versión 8.2.1, de la compañía eigenvector (<http://www.eigenvector.com/software/solo.htm>), mediante una licencia de prueba por tres meses.

## 7. RESULTADOS Y ANÁLISIS

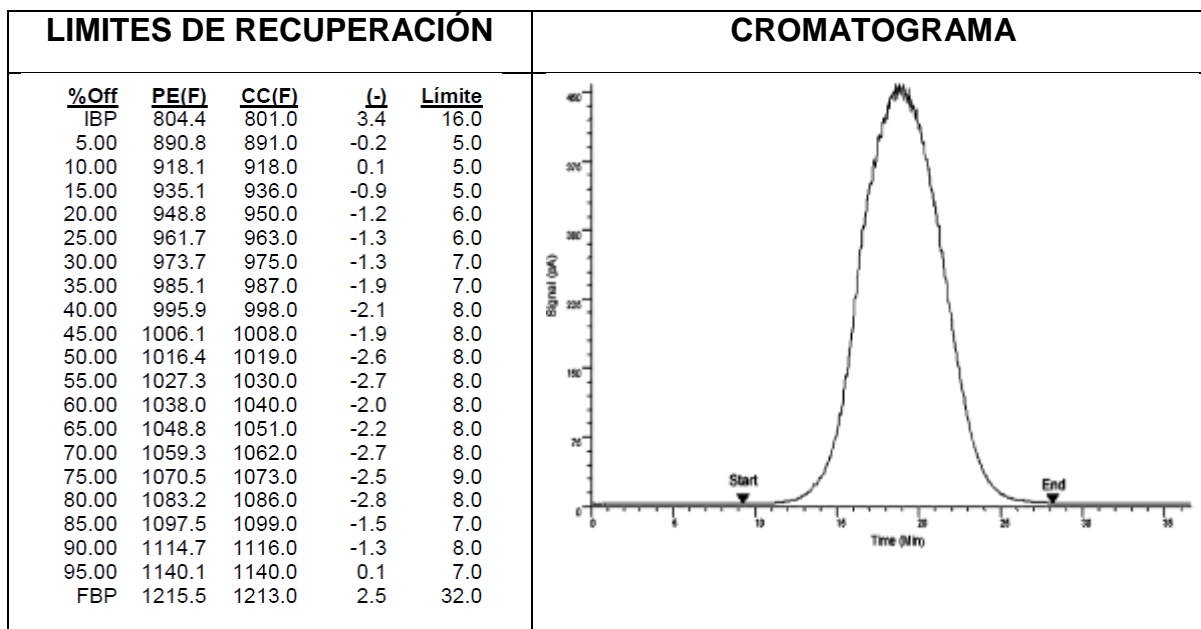
Para revisar el desempeño de la columna cromatográfica se debe correr un patrón de tiempos de retención, el cual contiene una mezcla de parafinas lineales con rango entre 5 a 100 átomos de carbono (Separation System, código SD-SS3E-05), bajo las condiciones establecidas en la tabla 3. Con este procedimiento se revisa y evalúa la capacidad de separación de la columna, así como el tiempo de retención. En la figura 13 se observa el cromatograma obtenido al inyectar el patrón de tiempos de retención donde las cadenas con 12 y 40 átomos de carbono presentan mayor intensidad, de acuerdo a las especificaciones del fabricante.

**Figura 15. Cromatograma del patrón de carbonos**

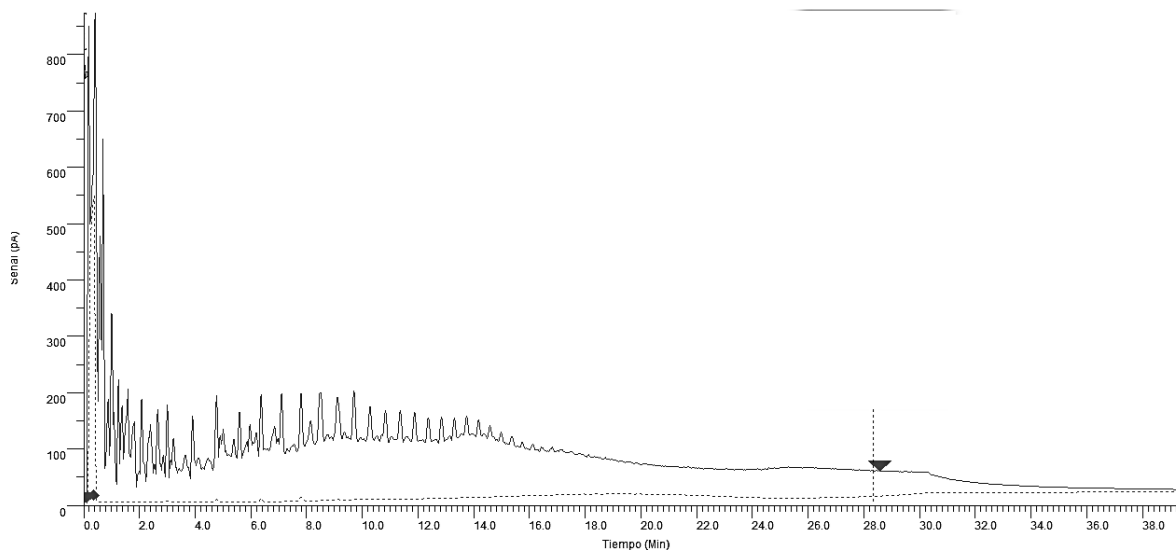


Para determinar la recuperación del cromatógrafo se debe calcular el factor de respuesta. Siendo en este paso metodológico un análisis de un aceite de referencia como 5010 (fabricante separation System). El análisis del aceite de referencia se realiza bajo las mismas condiciones de la tabla 3 donde las diferencias entre el valor establecido y el obtenido de los rendimientos no deben superar los límites establecidos por el fabricante (ver figura 14).

**Figura 16. Cromatograma típico del gasóleo de referencia según ASTM D7169**



**Figura 15. Cromatograma y resultados de la SIMDIS de una muestra de crudo**



De acuerdo al objetivo propuesto por el proyecto, se espera que los resultados inferidos de los volúmenes destilados de los crudos, se encuentren dentro de la reproducibilidad del método primario, que para éste caso es la norma ASTM D7169. Esta norma estándar establece una reproducibilidad específica para cada volumen destilado del crudo analizado. Ver tabla 4.

**Tabla 4. Valores de reproducibilidad establecido por la ASTM D7169**

<b>VOLUMEN DESTILADO %VOLUMEN</b>	<b>REPRODUCIBILIDAD ASTM °C</b>
IBP	2,49
5	19,6
10	19,5
20	13,1
30	13,1
40	14,9
50	16,4
60	21,5
70	21,2

El desempeño del espectrómetro se confirmó realizando dos ensayos establecidos dentro de los protocolos de funcionamiento del equipo; repetibilidad en la medida de absorbancia y desplazamiento o “shift” en la medida de la longitud de onda. La repetibilidad del espectrómetro se determinó a partir de la desviación estándar calculada para la absorbancia mediada a  $4036\text{ cm}^{-1}$  y  $4667\text{ cm}^{-1}$  en 20 espectros adquiridos para una muestra de n-hexano (grado analítico). Las desviaciones halladas para cada pico de absorbancia fueron inferiores de 0.001 (Figura 17), mostrando la repetibilidad de las mediciones en el equipo.

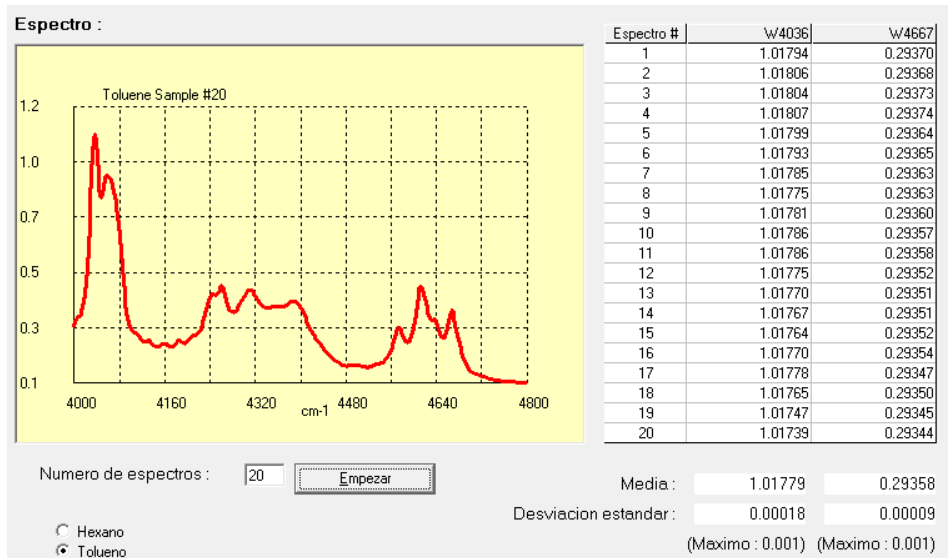
El desplazamiento en la medida del número de onda del espectrómetro se determinó a partir de la frecuencia de absorción observada para una banda característica del tolueno. La evaluación de cuatro espectros del tolueno, adquiridos bajo las mismas condiciones experimentales, no mostró diferencias apreciables en el número de onda  $4667.24\text{ cm}^{-1}$  (Figura 18). La desviación del desplazamiento de la longitud de onda para las mediciones fue de  $\pm 0.139\text{ cm}^{-1}$  (menor a  $\pm 1$ ), considerando como satisfactorio el desempeño del espectrómetro.



**Figura 17. Prueba de repetibilidad del espectrómetro NIR con n-hexano**



**Figura 18. Prueba de desplazamiento en el espectrómetro NIR con tolueno**

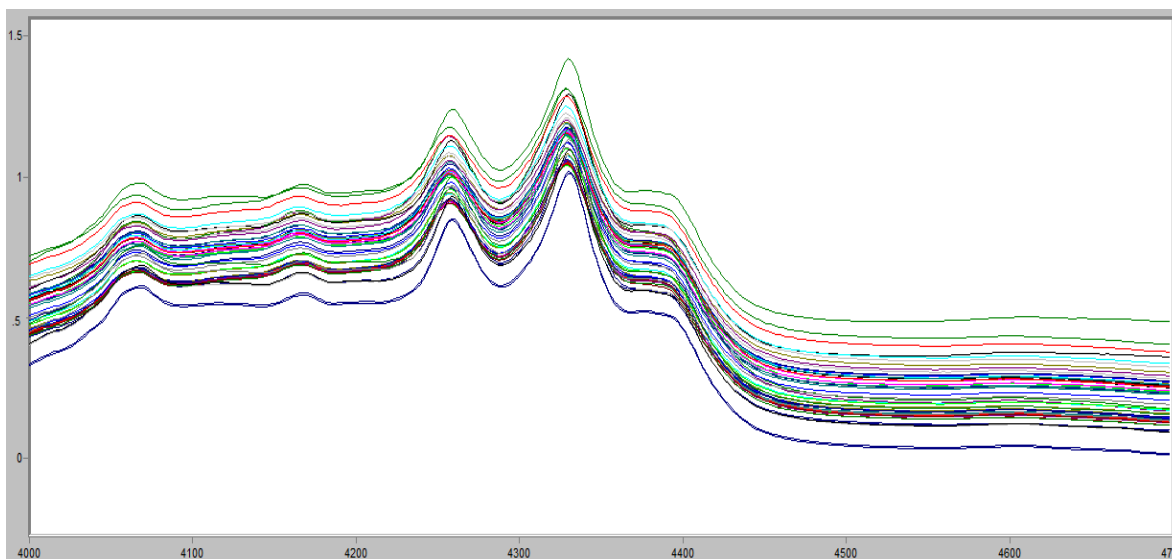


## 7.1 ANÁLISIS QUIMIOMÉTRICO DE DATOS

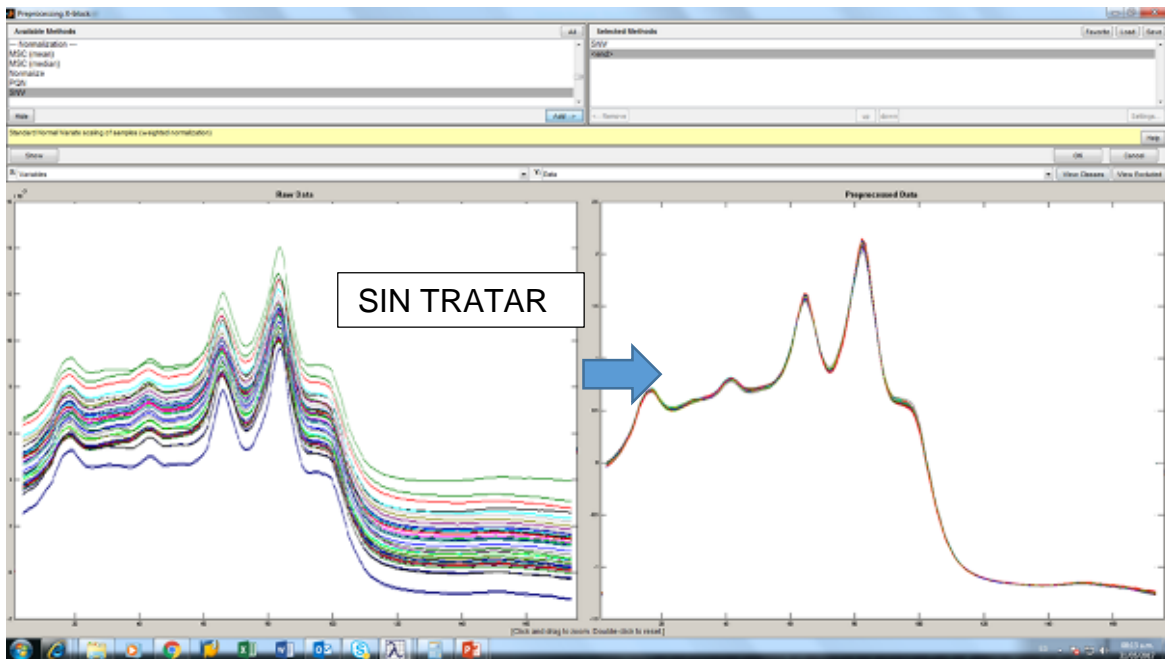
### 7.1.1 Análisis exploratorio de datos espectrales

Para establecer la calidad de la información espectral obtenida se realizó inicialmente una inspección cualitativa de los espectros NIR para los 89 crudos en estudio (figura 19) con el fin de detectar agrupaciones, muestras discrepantes y posibles errores instrumentales durante la lectura. La alta dispersión en la señal espectral se corrigió transformando los espectros mediante normalización estándar variable SNV (Standard Normal Variate), como se muestra en la figura 20. Adicionalmente se aplicó derivada de segundo orden (figura 21), utilizando el algoritmo de Savitzky-Golay y por último se aplicó el tratamiento Mean center (MSC) (figura 22). Por último en la figura 23 se observa el gráfico resultante, luego de aplicar las tres etapas de pre-tratamiento de las señales infrarrojas de las muestras de crudos analizadas.

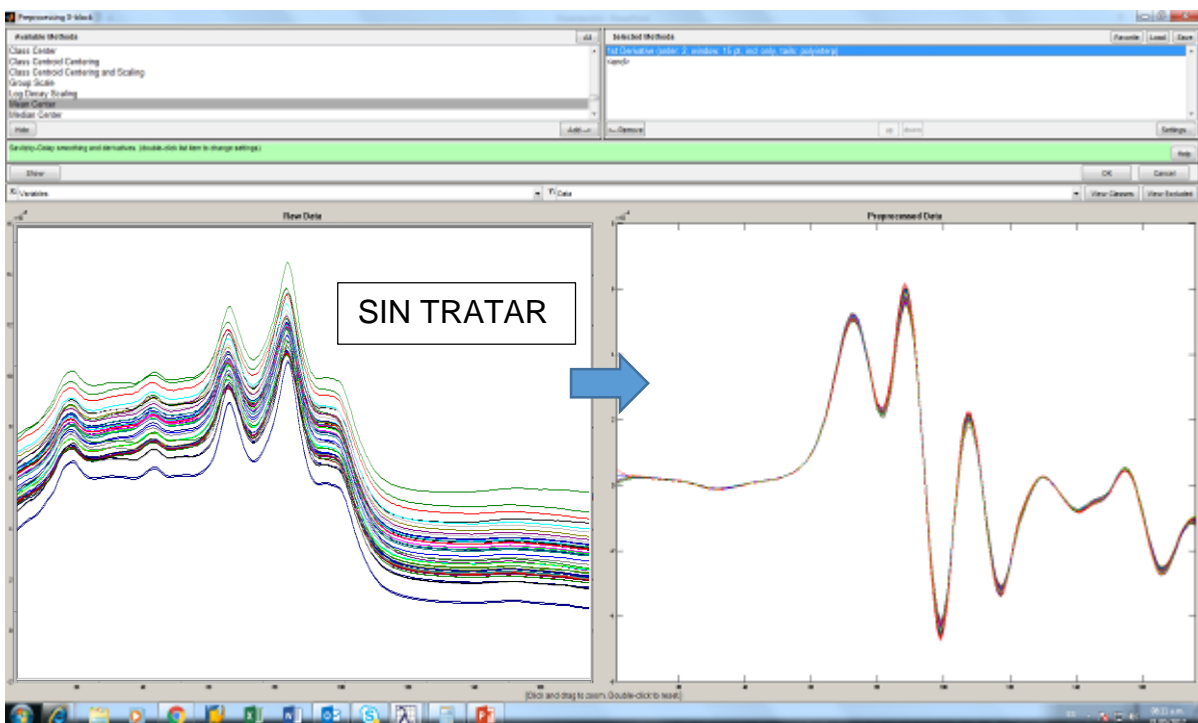
**Figura 19. Espectros originales de los crudos**



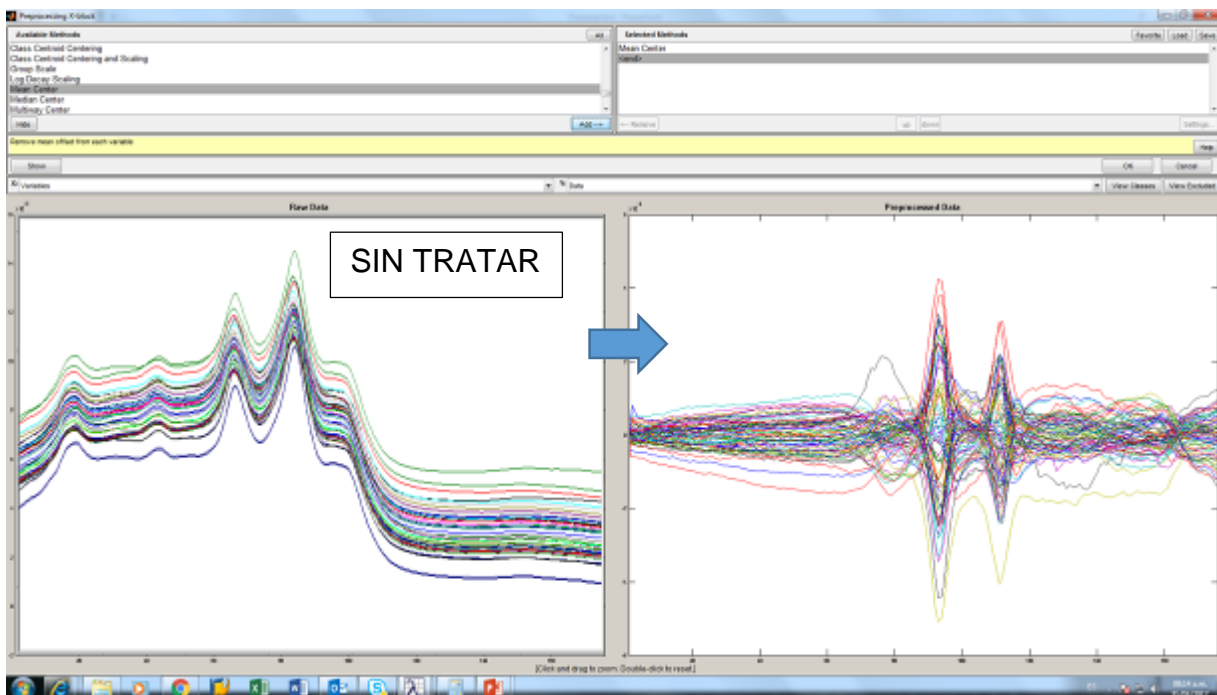
**Figura 20. Señales de los espectros tratadas con SNV**



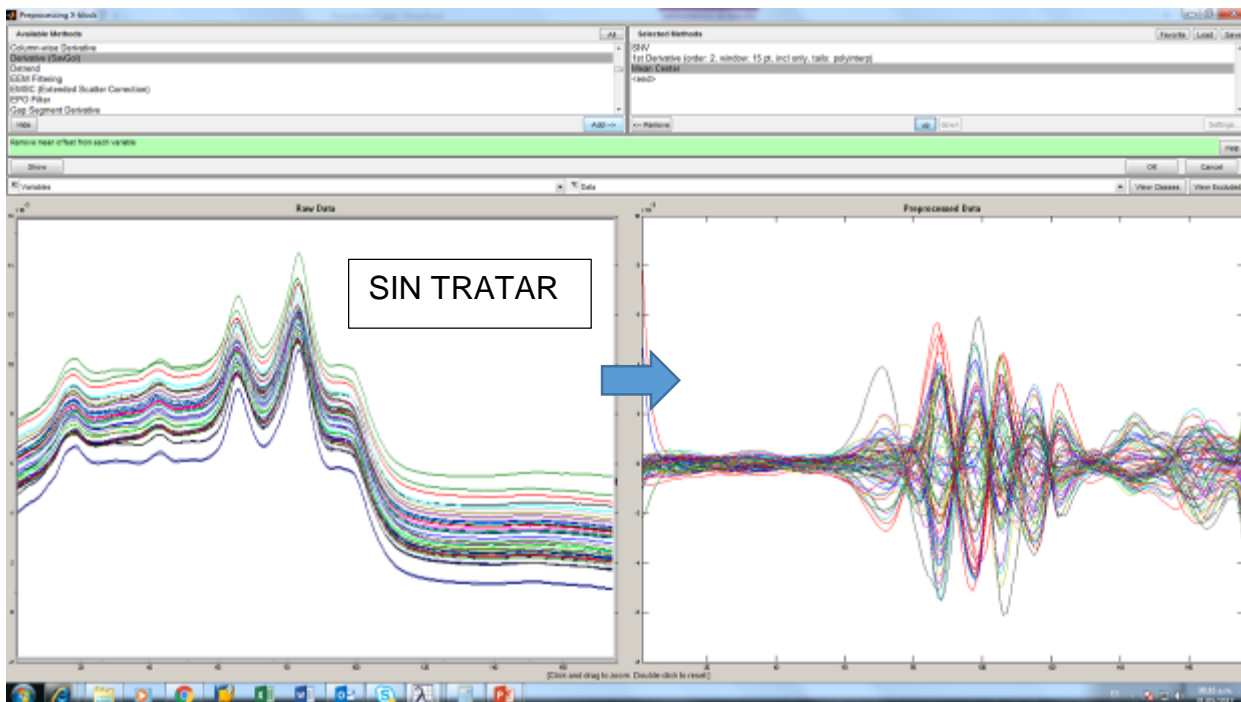
**Figura 21. Señales de los espectros tratadas con primera derivada**



**Figura 22. Señales de los espectros tratadas con media centrada**



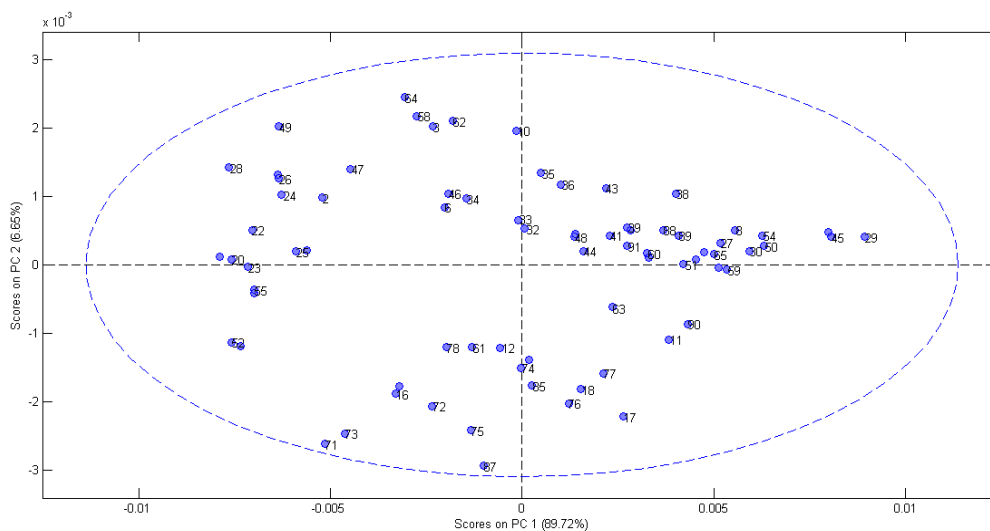
**Figura 23. Señales de los espectros tratadas con todos los parámetros de pre-tratamiento**



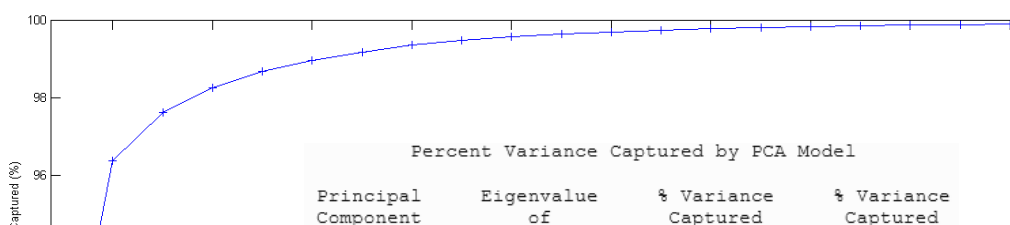
La matriz de datos que se estableció para el análisis de componentes principales, se compone de 176 columnas por 89 filas, donde las columnas corresponden al número de onda del barrido espectral entre 4000 a 4700  $\text{cm}^{-1}$  y cada fila corresponde a una muestra. En los scores de la descomposición PCA se aplicó la estrategia de detección de muestras discrepantes, como el test de outliers sobre la Elipse T2 de Hotelling (figura 24), éste criterio esta basados en un intervalo de confianza del 95%, y considera potenciales muestras discrepantes (outliers), a las muestras que se ubiquen fuera de la elipse. Para el caso de éste estudio no se detectaron muestras por fuera de la elipse. Para las tres primeras componentes, de las cinco halladas, se encuentra más del 96 % de la población de crudos analizados. El resultado del análisis PCA se observa en la figura 25.

En la tabla 4, se presentan tanto la varianza explicada y la varianza acumulada, luego de aplicar PCA a los espectros. En el primer componente se ubica la mayor variación, con un valor de 89.72% de la variación total. Al llegar al quinto componente se agrupa un 98.66% de la variación total.

**Figura 24. Score en los dos primeros componentes principales**



**Figura 25. Resultados al aplicar análisis PCA de los espectros**



**Tabla 5. Parámetros obtenidos al aplicar PCA a los espectros**

<b>Número de componentes</b>	<b>Varianza explicada (%)</b>	<b>Varianza explicada acumulada (%)</b>
1	89.72	89.72
2	6.65	96.38
3	1.24	97.61
4	0.63	98.25
5	0.42	98.66

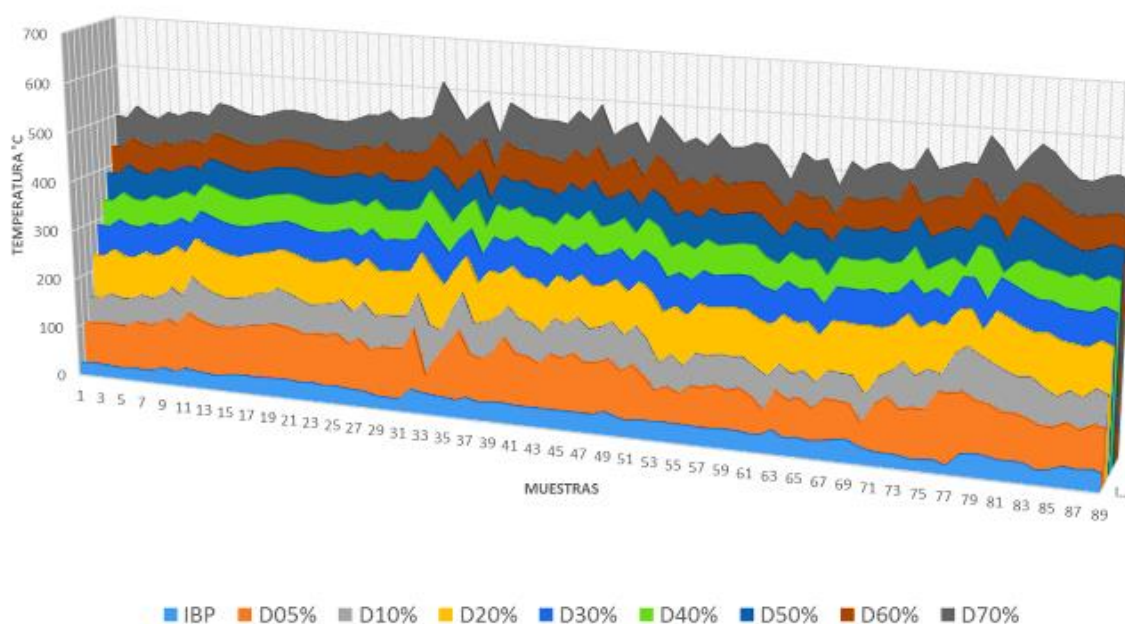
### **7.1.2 Análisis exploratorio de resultados analíticos**

En la figura 26 se consolida todos los resultados de las destilaciones destiladas de todas las muestras de crudos analizadas. En el eje de las X se ubica el número de la muestra, en el eje Y la temperatura de ebullición y en Z las fracciones destiladas en volumen, que van desde el punto inicial de ebullición IBP (Initial Boiling Point), hasta el 70%. Con el objetivo de verificar la calidad de los resultados analíticos obtenidos por el método ASTM D7169, se procedió a revisar la información obtenida, mediante el gráfico de cajas y bigotes para reconocer los resultado outlier,

que pudieran estar presentes. Este procedimiento permite mediante forma gráfica detectar rápidamente los datos atípicos de una población. Para la construcción del gráfico se elaboran cálculos estadísticos, como los cuartiles, media, mediana y rango, parámetros requeridos para ésta herramienta. En el anexo 1 se encuentran los resultados tabulados.

En la tabla 6 se observa que el rango (diferencia entre el valor máximo y mínimo) más amplio del volumen destilado se encuentra para el 10 y 70% con un valor aproximado de 120. Lo anterior se confirma en la figura 27, donde se observa que las cajas de mayor altura, corresponden al 10 y 70% respectivamente. De acuerdo a los cálculos realizados y graficados, no se observan valores atípicos. Es decir no existen resultados por fuera del rango estimado para cada volumen de destilado.

**Tabla 5. Estadística de los resultados analíticos obtenidos por el método ASTM D7169**

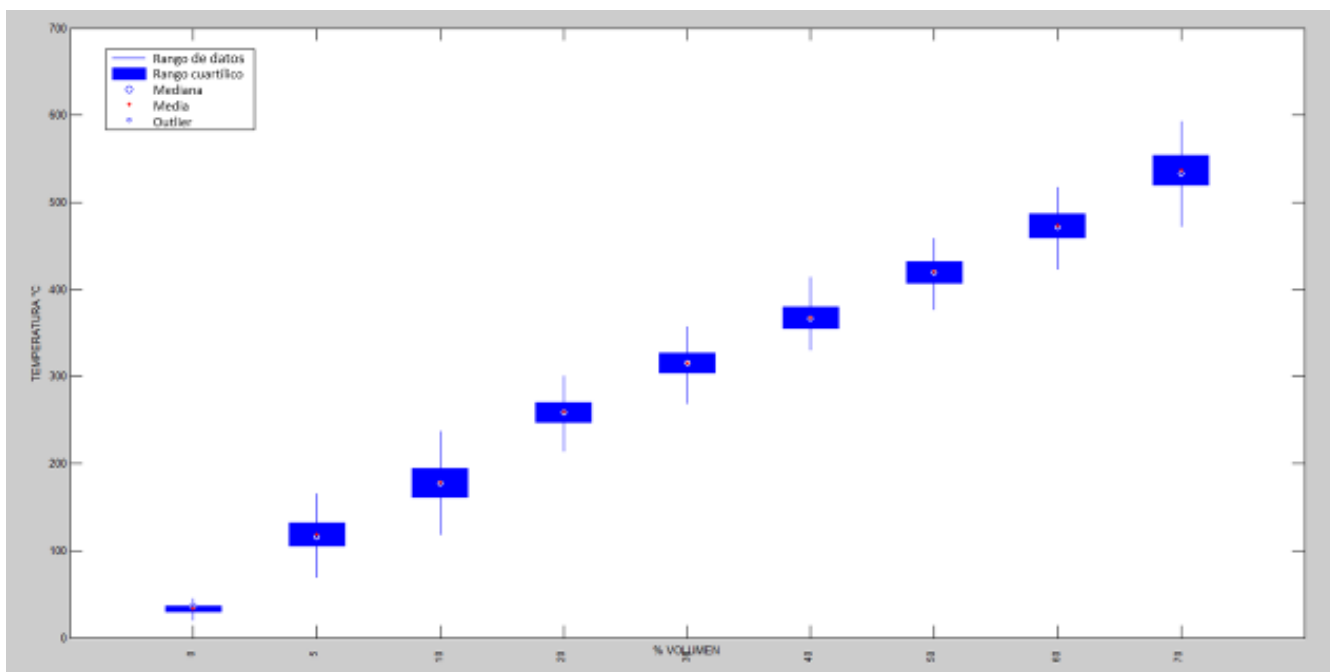


**Figura 26. Perfil de destilación de las muestras analizadas por D7169**

	VOLUMEN DESTILADO %								
	IBP	5	10	20	30	40	50	60	70
<b>Población</b>	89	89	89	89	89	89	89	89	89
<b>Promedio</b>	33,5	118,5	177,8	259,3	315,8	367,4	420,1	473,2	535,6
<b>Desviación</b>	6,1	18,5	23,3	18,2	17,2	18,2	18,1	20,5	24,1

<b>Mediana</b>	35,3	116,3	176,9	258,9	315,6	366,6	419,9	471,1	533,0
<b>Q1</b>	30,1	105,6	161	247,4	303,7	355,58	407,7	459	520,1
<b>Q2</b>	35,3	116,3	176,9	258,9	315,6	366,6	419,9	471,1	533
<b>Q3</b>	36,7	132,2	194,3	270,5	327,1	379,8	431,4	486,8	550,9
<b>Mínimo</b>	15,7	69,1	119,1	214,4	269,3	317,2	376,8	422,9	472,6
<b>Máximo</b>	46,2	165,9	238,1	301,7	357,8	414,8	458,9	517,9	593,4
<b>Rango</b>	30,5	96,5	119,0	87,3	88,5	97,6	82,1	95,0	120,8

**Figura 27. Diagrama de cajas y bigotes de los resultados analíticos obtenidos por el método ASTM D7169**



### 7.1.3 Construcción del modelo

En el desarrollo del modelo se tomó en cuenta:

1. La validación de los modelos se comprobó mediante la inferencia de 19 muestras de crudos que no hacen parte del modelo de calibración.
2. Durante la calibración de cada modelo se utilizó validación cruzada Venetian Blind, con 8 divisiones y una muestra por división. Lo anterior indica que cada ocho muestras se extrae una inferir la propiedad medida, sin incluirla en la calibración.



3. El comportamiento del RMSEC “Root mean square error of calibration” o raíz cuadrada media del error de calibración y el RMSEP “Root mean square error of prediction” o raíz cuadrada media de predicción fue evaluado. El primero de estos parámetros se define como la desviación estándar para la diferencia entre los valores del análisis de referencia y los valores estimados para las muestras incluidas en el conjunto de calibración. El segundo parámetro se basa en un algoritmo iterativo que selecciona muestras dentro del grupo de calibración para desarrollar el modelo de predicción y posteriormente se evalúa sobre las muestras restantes.
4. Los coeficientes de correlación obtenidos entre el valor inferido por el modelo y el valor obtenido, se analizaron utilizando la norma ASTM D7169.

Para el desarrollo de los modelos se trabajó en el rango infrarrojo comprendido entre 4000 y 4700  $\text{cm}^{-1}$  con una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ , lo que equivale a 170 números de onda. Al aplicar PLS, la ecuación general lineal resultante cuenta con 170 coeficientes, donde X es la absorbancia para cada número de onda y Y es el punto de destilación:

$$Y_i = a_1X^0 \pm b_1X_1 \pm b_2X_2 \dots \dots \dots \pm b_{170}X_{170}$$

Donde:

$Y_i$ = Punto de destilación inferido.

$a_1$ = Coeficiente a cuando  $X^0 \text{ cm}^{-1}$

$b_1$ = Coeficiente a cuando  $X_i \text{ cm}^{-1}$

$X_i$ = Absorbancia a  $i \text{ cm}^{-1}$

## 7.2 MODELO PARA EL PUNTO INICIAL DE EBULLICIÓN O IBP

En la tabla 7, se muestran los parámetros determinados para el modelo del punto inicial de ebullición IBP.

**Tabla 6. Parámetros del modelo del punto inicial de ebullición IBP**

VARIABLES LATENTES	VARIANZA EXPLICADA	RMSEC (°C)	RMSEP (°C)	R <sup>2</sup> CALIBRACIÓN	R <sup>2</sup> VALIDACIÓN
8	98.56	2.15228	3.62015	0.934569	0.903243

Las variables latentes establecidas corresponden al menor valor en el error de calibración o RMSEC. Este número de variables captura o alcanza una variación

acumulada del 98.56 de las señales de los espectros infrarrojos de la muestras de calibración. Por otro lado, el error de predicción o RMSEP, está por encima de la reproducibilidad de la norma ASTM D7169, que corresponde a 2.49°C. Lo anterior se ve reflejado en los altos errores (tabla 8) obtenidos para éste punto de la destilación, que pueden originarse por la perdidas de compuestos volátiles durante el almacenamiento.

**Tabla 7. Temperaturas inferidas para el punto inicial de ebullición IBP de las muestras de validación**

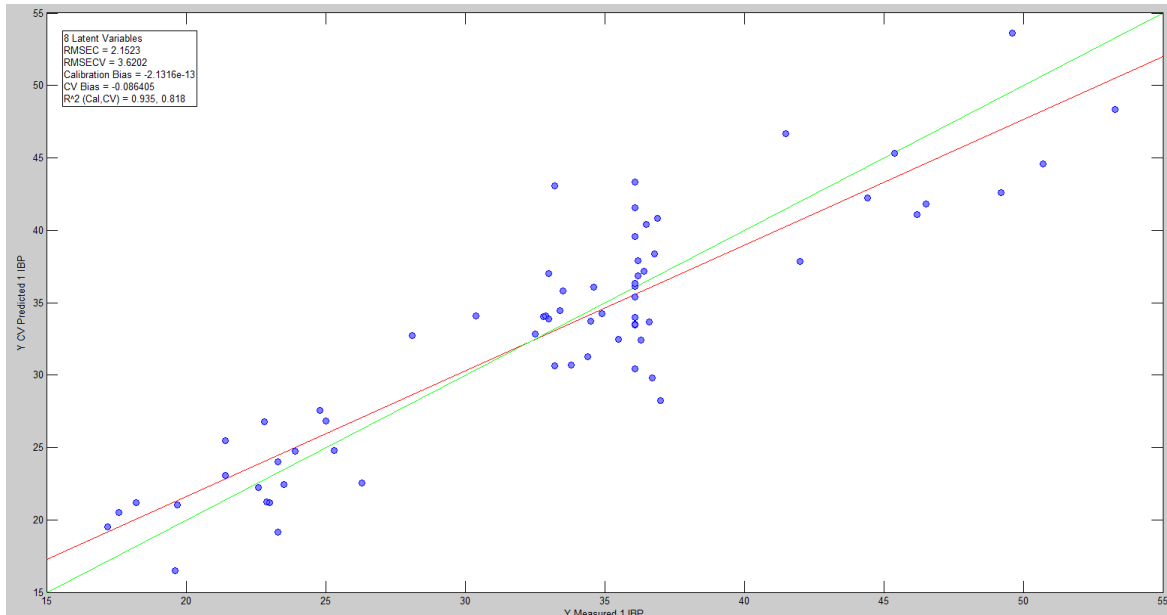
<b>MUESTRA</b>	<b>IBP OBTENIDO</b>	<b>IBP INFERIDO</b>	<b>RESIDUAL</b>	<b>%ERROR</b>
1	27,1	29,2	-2,07	-7,64
2	25,1	30,8	-5,71	-22,74
3	25,2	24,0	1,20	4,75
4	20,6	16,1	4,53	21,98
5	20,8	16,4	4,35	20,93
6	23,7	21,3	2,38	10,05
7	15,7	12,7	2,95	18,79
8	39,5	46,2	-6,66	-16,85
9	43,6	45,9	-2,26	-5,19
10	43,1	47,4	-4,25	-9,87
11	37,3	37,0	0,32	0,85
12	38,1	42,4	-4,34	-11,39
13	37,1	35,9	1,20	3,22
14	26,1	29,6	-3,49	-13,37
15	30,1	32,6	-2,53	-8,42
16	39,1	41,5	-2,45	-6,26
17	36,1	38,4	-2,27	-6,30
18	39,1	42,6	-3,49	-8,93
19	36,1	39,5	-3,35	-9,29

El coeficiente de correlación  $R^2$  de calibración y de predicción, se obtienen al relacionar los valores predichos y los valores experimentales. En la figura 28, se observa la relación entre los resultados del IBP obtenidos por el método D7169 en eje X y el valor calculado por el modelo en el eje Y. Los puntos azules representan el conjunto de muestras de la calibración del modelo, la línea roja representa los

valores de la regresión de calibración y la línea verde representa la regresión obtenida con la validación cruzada.

La norma D7169, establece una reproducibilidad de 2.49 °C para el IBP, esto indica que se permite solo un ensayo por encima 2.49°C de los 20 analizados, lo que equivale al 95% de confianza. De acuerdo a lo anterior solo 7 de 19 ensayos cumplen con lo establecido en la norma, por lo tanto el presente modelo no cumple para establecer el IBP. La probabilidad estimada es del 37% de confianza.

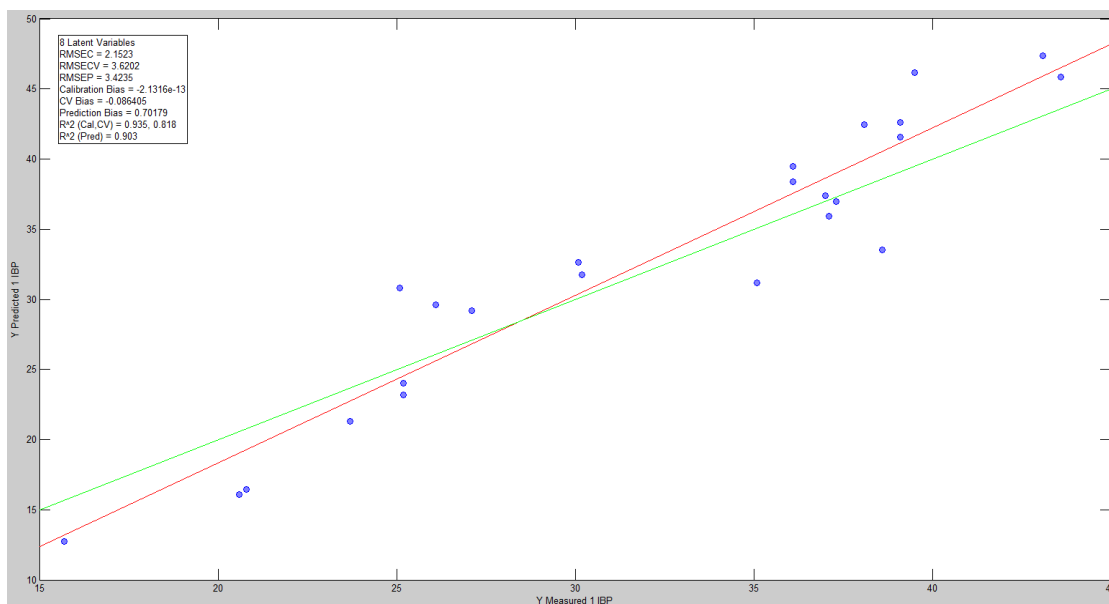
**Figura 28. Temperatura del IBP inferida versus la determinada por ASTM D7169 de las muestras de calibración**



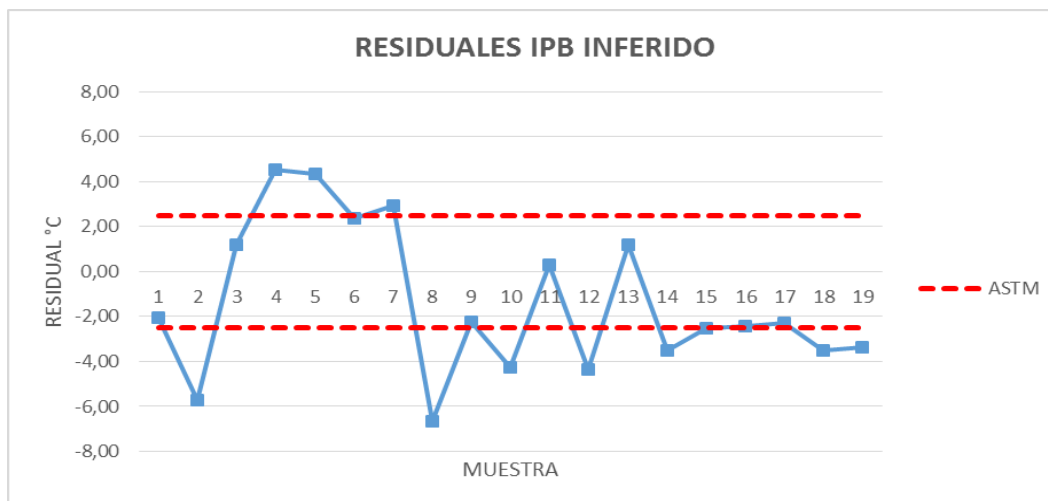
En la figura 29 se observa el resultado de la validación del modelo para el IBP, el color azul representa el conjunto de muestras de la validación del modelo, la línea roja representa los valores de la regresión de validación y la línea verde representa la regresión obtenida con la validación cruzada. En el eje X se ubica los valores medidos por ASTM D7169 y en el eje Y los valores calculados por el modelo, observando una alta dispersión como en el modelo calibración. De hecho, en la figura 30 se observa que ocho muestras se hallan dentro del rango aceptado por la norma, las restantes 11 se ubican por fuera de la reproducibilidad, lo que equivale al 42 % de las muestras utilizadas se encuentran dentro de los límites establecidos por la norma. Asimismo como en el modelo de calibración, el presente modelo no

cumple para establecer la validación en el IBP, probablemente por la pérdida de volátiles.

**Figura 29. Temperatura del IBP inferida versus la determinada por ASTM D7169 de las muestra de validación**



**Figura 30. Residuales de las temperaturas inferidas para el IBP de las muestra de validación**



### 7.3 MODELO PARA EL 5% DESTILADO

Al igual que el punto anterior en la tabla 9, se muestran los parámetros determinados para el modelo del 5% de destilado.

**Tabla 8. Parámetros del modelo del 5% destilado**

VARIABLES LATENTES	VARIANZA EXPLICADA	RMSEC (°C)	RMSEP (°C)	R <sup>2</sup> CALIBRACIÓN	R <sup>2</sup> VALIDACIÓN
8	98.58	4.16342	4.43945	0.937157	0.923754

La construcción del modelo del 5 % de destilado se llevó de manera similar al IBP. Los errores de inferencia y calibración están por debajo de la reproducibilidad de la norma, la cual se ubica en 19,6°C. Asimismo, el coeficiente de calibración y validación son mejores que en el modelo para el IBP. Lo anterior se verifica en la tabla 10 donde se exhibe un error máximo en la predicción de 8,45 °C.

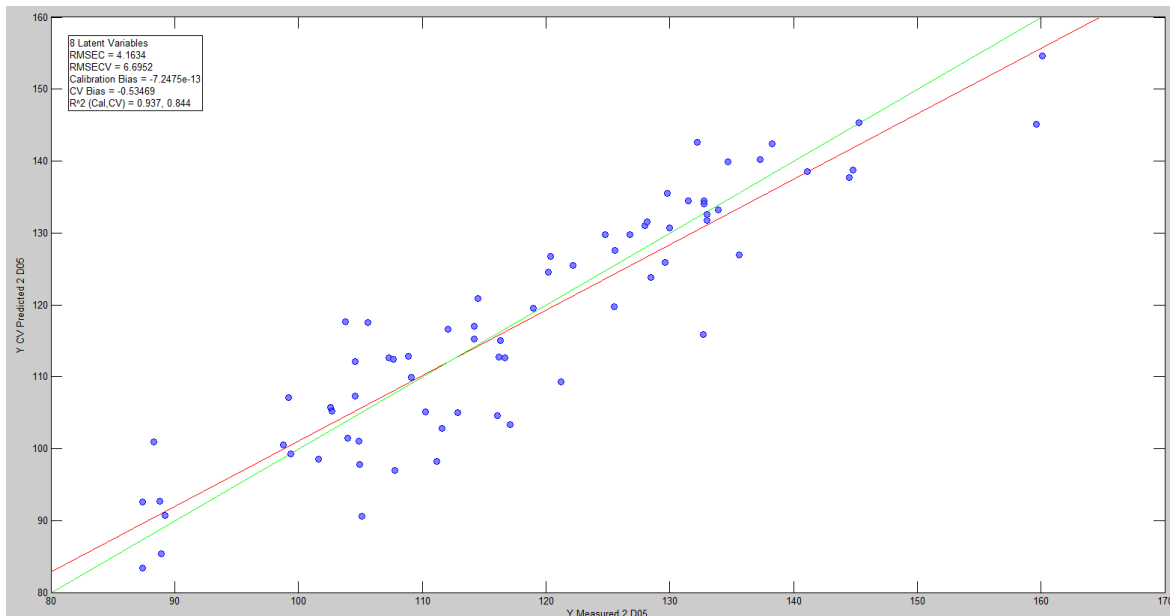
**Tabla 9. Temperaturas inferidas para el 5% destilado de las muestras de validación**

MUESTRA	5% OBTENIDO	5% INFERIDO	RESIDUAL	%ERROR
1	108,7	107,9	0,80	0,74
2	125,8	126,7	-0,86	-0,68

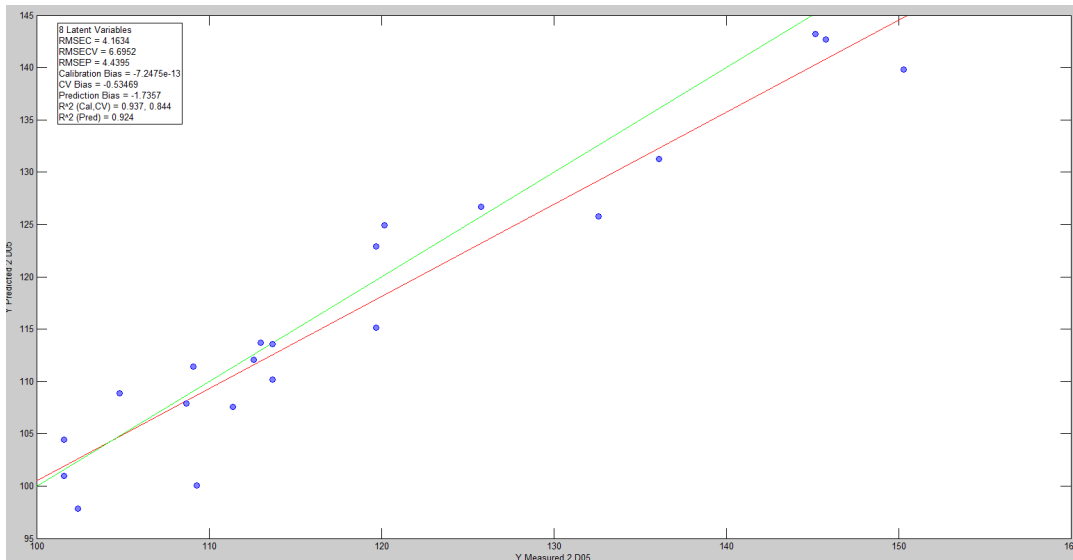
3	104,8	108,9	-4,10	-3,91
4	109,1	111,4	-2,30	-2,11
5	109,3	100,1	9,23	8,45
6	145,8	142,7	3,15	2,16
7	145,2	143,2	2,01	1,39
8	150,3	139,8	10,52	7,00
9	136,1	131,2	4,86	3,57
10	132,6	125,8	6,85	5,17
11	119,7	115,2	4,54	3,79
12	120,2	124,9	-4,72	-3,92
13	113	113,7	-0,70	-0,62
14	102,4	97,8	4,55	4,45
15	101,6	100,9	0,65	0,64
16	113,7	113,6	0,13	0,11
17	101,6	104,5	-2,85	-2,81
18	113,7	110,2	3,54	3,11
19	111,4	107,6	3,81	3,42

En las figura 31 y 32 se observa la relación de los resultados medidos en base a la norma D7169 y los calculados por el modelo para la calibración y la validación, respectivamente. Las convenciones de las gráficas son los mismos para que se utilizaron para el modelo del IBP. La probabilidad estimada es del 95% de confianza

**Figura 31. Temperatura del 5% de destilado inferida versus la determinada por ASTM D7169 de las muestra de calibración**

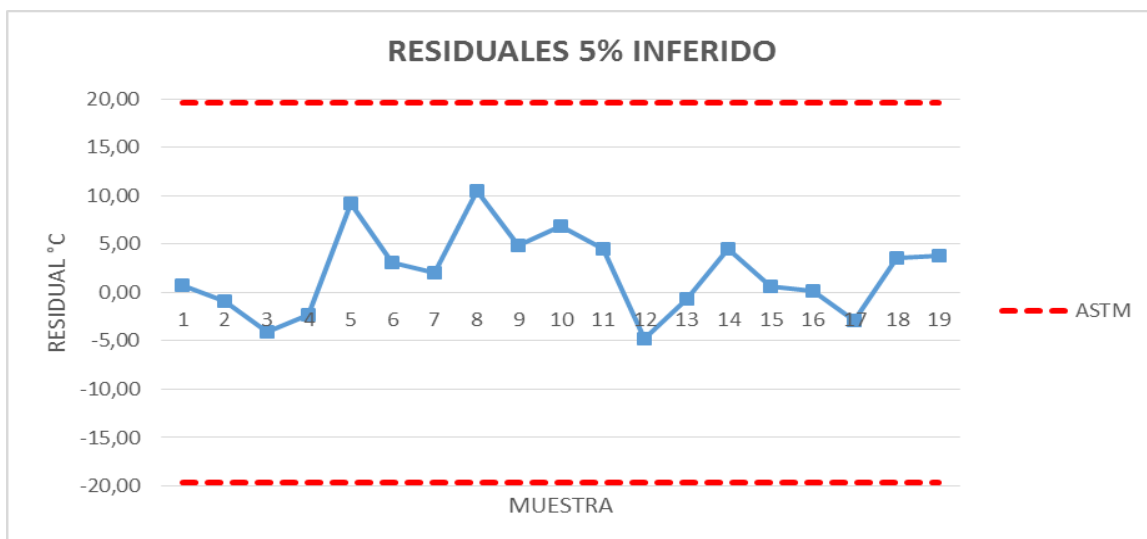


**Figura 32. Temperatura del 5% inferida versus la determinada por ASTM D7169 de las muestra de validación**



De acuerdo a los resultados obtenidos, todas las muestras cumplen con lo establecido en la norma, lo que equivale a decir que todos los resultados de los residuales de la muestras de validación están por debajo de la reproducibilidad del método, revelando que la predicción en ambos modelos (calibración y validación) son concordantes. Lo anterior equivale a que cerca del 100% de las muestras se encuentren en el rango de análisis (figura 33). Lo que indica que el modelo obtenido para el 5% destilado predice el valor dentro de la reproducibilidad del método.

**Figura 33. Residuales de las temperaturas inferidas para el 5% destilado de las muestra de validación**



## 7.4 MODELO PARA EL 10% DESTILADO

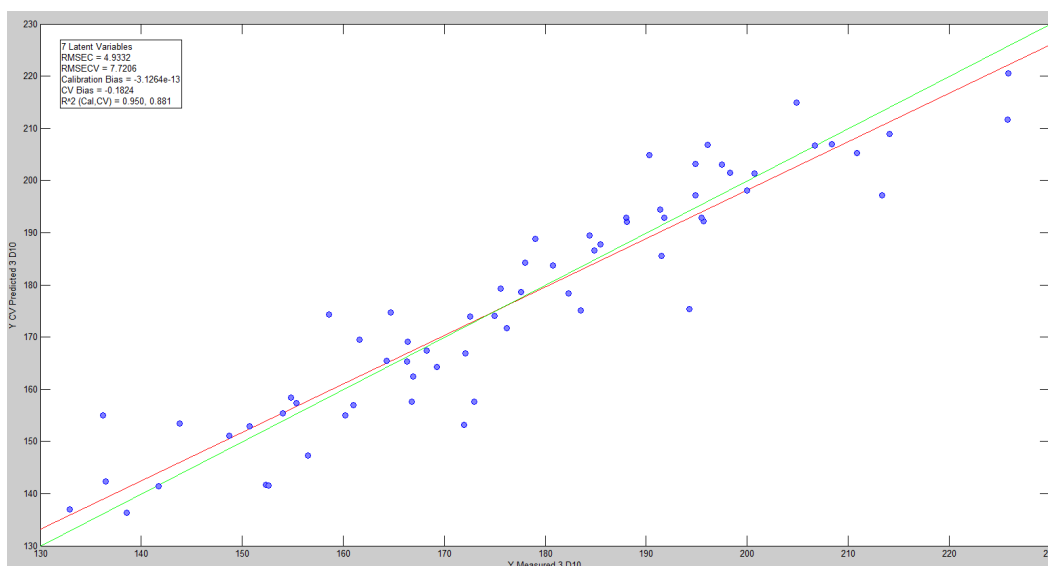
En la tabla 11, se muestran los parámetros determinados para el modelo del 10 % de destilado.

**Tabla 10. Parámetros del modelo del 10 % destilado**

VARIABLES LATENTES	VARIANZA EXPLICADA	RMSEC (°C)	RMSEP (°C)	R <sup>2</sup> CALIBRACIÓN	R <sup>2</sup> PREDICCIÓN
7	98.22	4.9332	7.99244	0.950316	0.903447

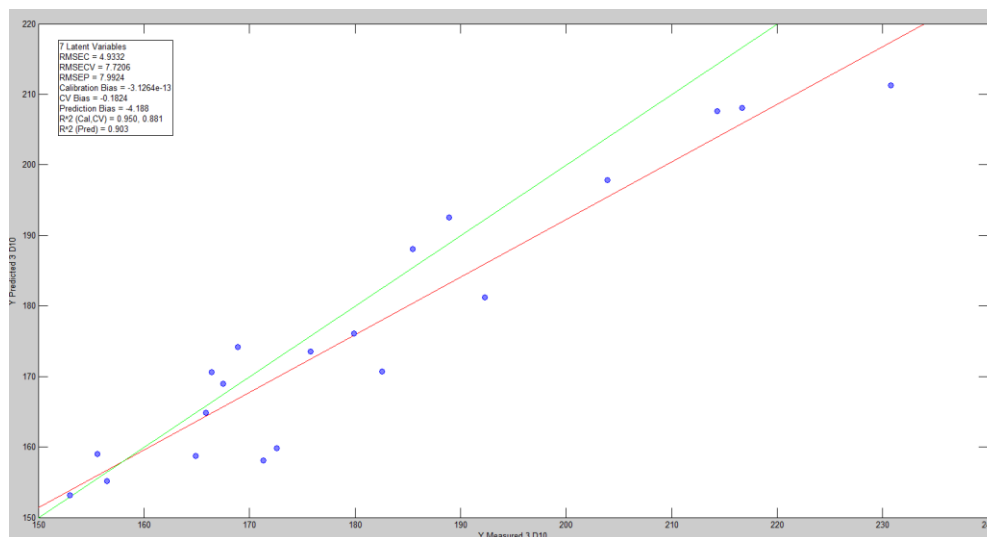
La construcción del modelo del 10 % de destilado se llevó de manera similar al IBP. Los errores de inferencia y calibración están por debajo de la reproducibilidad de la norma, la cual se ubica en 19.5°C. En las figura 34 y 35 se observa la relación entre los valores predichos para las muestras de calibración y de validación respectivamente. Asimismo, las convenciones de las gráficas son los mismos para que se utilizaron para el IBP. Este modelo presenta una menor correlación en la validación, comparado con el modelo del 5%.

**Figura 34. Temperatura del 10% de destilado inferida versus la determinada por ASTM D7169 de las muestra de calibración**





**Figura 35. Temperatura del 10% inferida versus la determinada por ASTM D7169 de las muestra de validación**



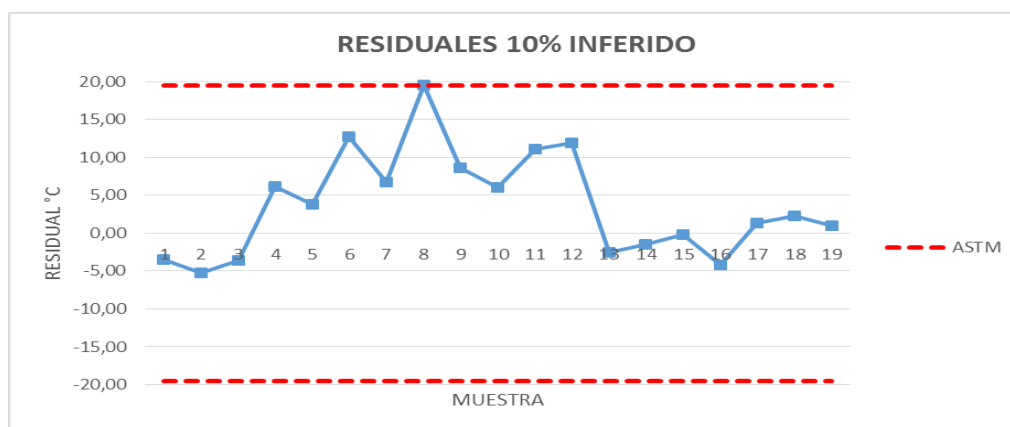
En la tabla 12 se observa que el residual de la muestra 8 se encuentra por encima de 19.5°C. Lo que equivale a que los residuales de 18 muestras están por debajo de la reproducibilidad de la norma. En la figura 36 se observa el comportamiento planteado, encontrando una sola muestra por fuera del rango establecido, de acuerdo a la regresión de la validación el modelo se ajusta para el 20 % de destilado con una probabilidad estimada es del 94% de confianza.

**Tabla 11. Temperaturas inferidas para el 10 % destilado de las muestras de validación**

MUESTRA	10% OBTENIDO	10% INFERIDO	RESIDUAL	%ERROR
1	155,6	159,0	-3,44	-2,21
2	168,9	174,1	-5,25	-3,11
3	188,9	192,5	-3,64	-1,93
4	164,9	158,7	6,15	3,73
5	179,9	176,1	3,83	2,13
6	172,6	159,9	12,73	7,38
7	214,3	207,6	6,72	3,14
8	230,8	211,3	19,51	8,45
9	216,7	208,1	8,64	3,99
10	203,9	197,8	6,07	2,98
11	192,3	181,2	11,12	5,78
12	182,6	170,7	11,90	6,52
13	185,5	188,0	-2,53	-1,36
14	167,5	169,0	-1,50	-0,89
15	153	153,2	-0,17	-0,11

16	166,4	170,6	-4,19	-2,52
17	156,5	155,2	1,32	0,84
18	175,8	173,5	2,28	1,29
19	165,9	164,9	1,03	0,62

**Figura 36. Residuales de las temperaturas inferidas para el 10% destilado de las muestra de validación**



## 7.5 MODELO PARA EL 20% DESTILADO

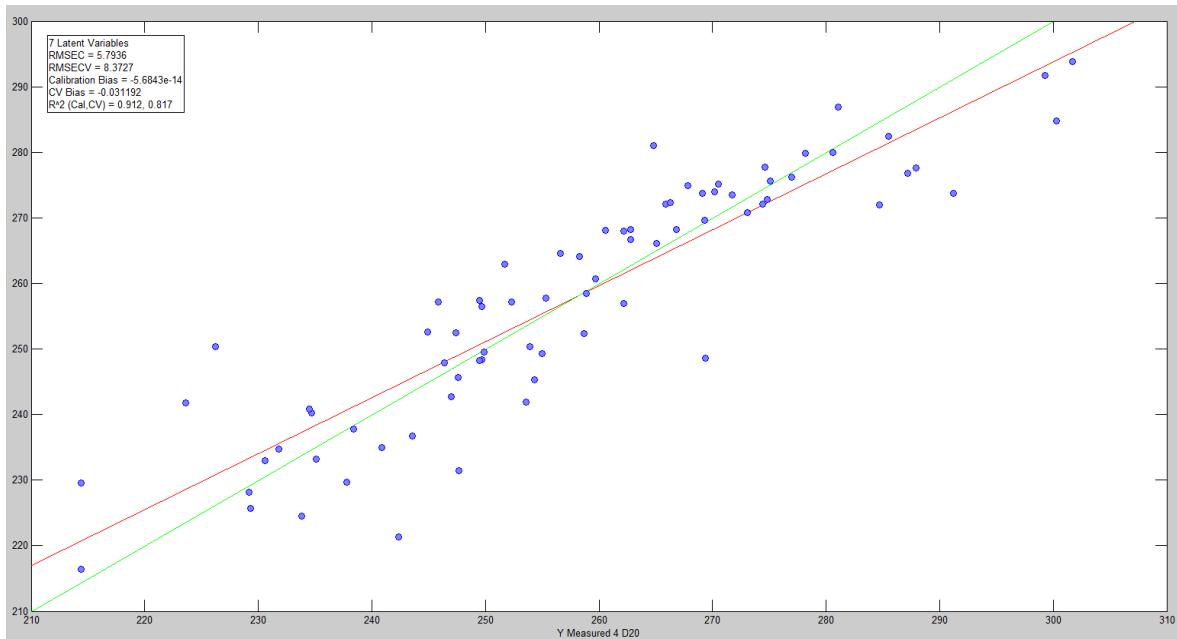
Al igual que en los puntos anteriores en la tabla 13, se muestran los parámetros determinados para el modelo del 20% de destilado.

**Tabla 12. Parámetros del modelo del 20 % destilado**

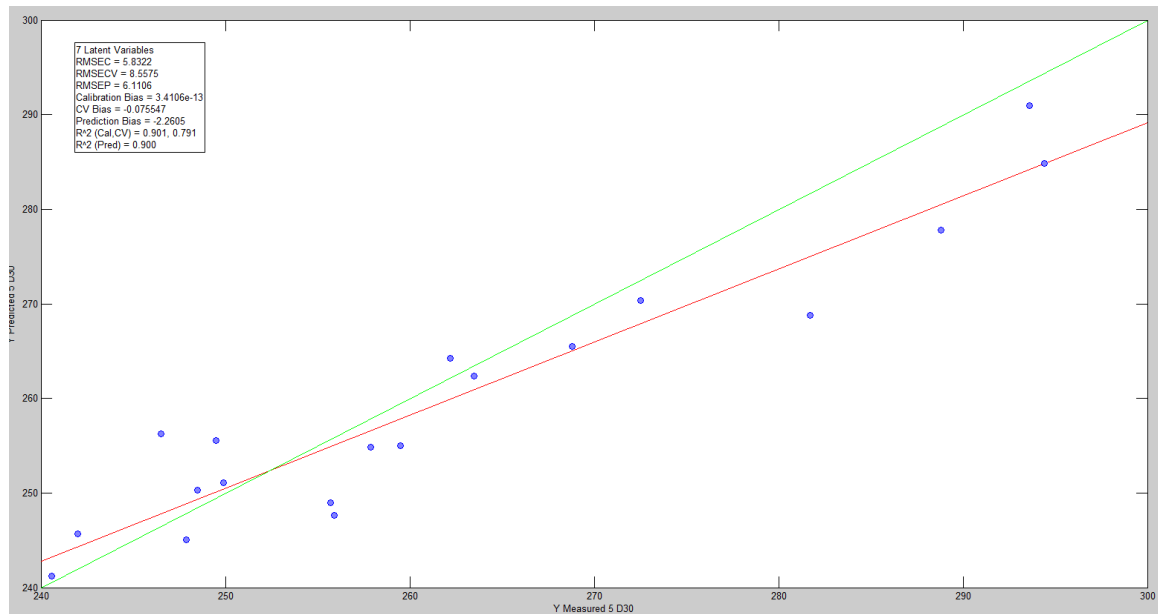
VARIABLES LATENTES	VARIANZA EXPLICADA	RMSEC (°C)	RMSEP (°C)	R <sup>2</sup> CALIBRACIÓN	R <sup>2</sup> PREDICCIÓN
7	98.17	5.79364	6.11065	0.911563	0.900158

La construcción del modelo del 20 % de destilado se llevó de manera similar al IBP, los errores de inferencia y calibración están por debajo de la reproducibilidad de la norma, la cual se ubica en 13.1°C. En las figura 37 y 38 se observa la relación entre los valores predichos para las muestras de calibración y de validación respectivamente. Las convenciones de las gráficas son los mismos para que se utilizaron para el IBP. Este modelo presenta una correlación similar con el 10%.

**Figura 37. Temperatura del 20 % de destilado inferida versus la determinada por ASTM D7169 de las muestra de calibración**



**Figura 38. Temperatura del 20% inferida versus la determinada por ASTM D7169 de las muestra de validación**

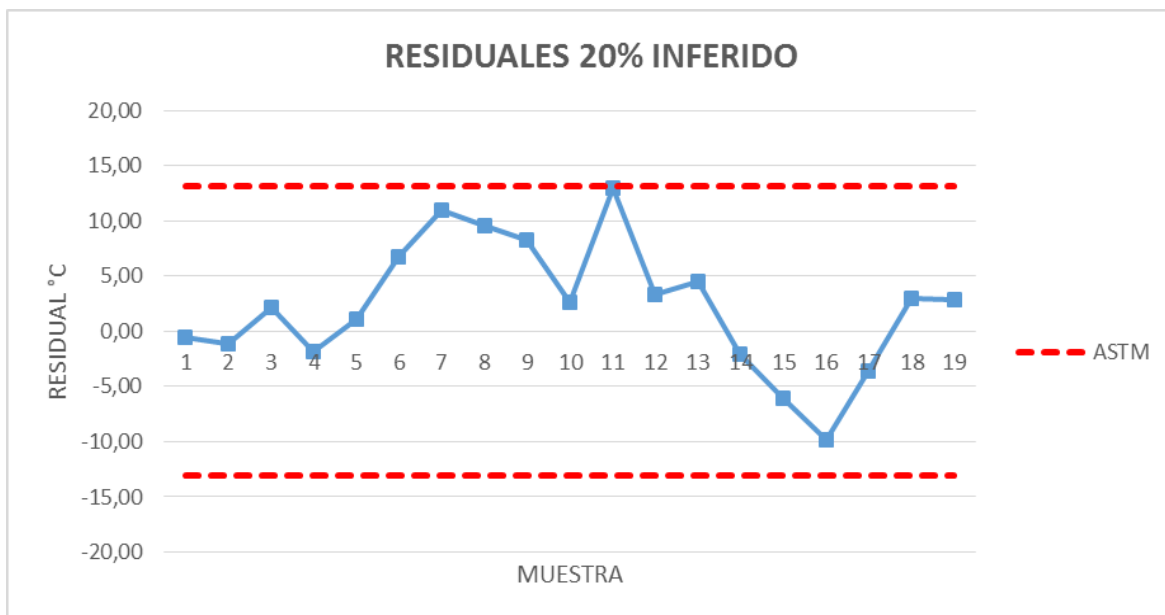


Por otro lado en la tabla 14, se observa que todos los residuales de las 19 muestras están por debajo de la reproducibilidad del método, lo cual indica confiabilidad en la inferencia. En la figura 39 se expone éste comportamiento. Lo anterior concluye que éste modelo predice de manera confiable el 20 % de destilado, con una probabilidad estimada es del 95% de confianza.

**Tabla 13. Temperaturas inferidas para el 20 % destilado de las muestras de validación**

<b>MUESTRA</b>	<b>20% OBTENIDO</b>	<b>20% INFERIDO</b>	<b>RESIDUAL</b>	<b>%ERROR</b>
1	240,6	241,2	-0,60	-0,25
2	249,9	251,0	-1,15	-0,46
3	272,5	270,3	2,15	0,79
4	248,5	250,3	-1,83	-0,74
5	263,5	262,4	1,13	0,43
6	255,7	249,0	6,70	2,62
7	288,8	277,8	11,02	3,82
8	294,4	284,8	9,56	3,25
9	255,9	247,6	8,25	3,22
10	293,6	291,0	2,63	0,89
11	281,7	268,8	12,93	4,59
12	268,8	265,5	3,28	1,22
13	259,5	255,0	4,52	1,74
14	262,2	264,3	-2,08	-0,79
15	249,5	255,6	-6,06	-2,43
16	246,5	256,3	-9,78	-3,97
17	242,0	245,6	-3,64	-1,50
18	257,9	254,9	3,03	1,17
19	247,9	245,0	2,87	1,16

**Figura 39. Residuales de las temperaturas inferidas para el 20% destilado de las muestra de validación**



## 7.6 MODELO PARA EL 30% DESTILADO

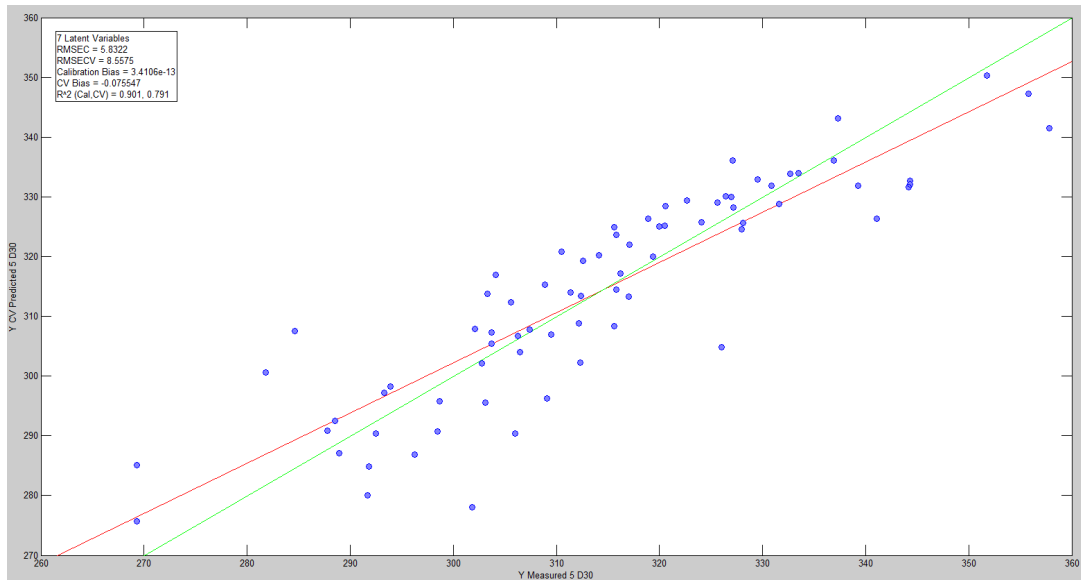
En la tabla 15, se muestran los parámetros determinados para el modelo del 30 % de destilado.

**Tabla 14. Parámetros del modelo del 30 % destilado**

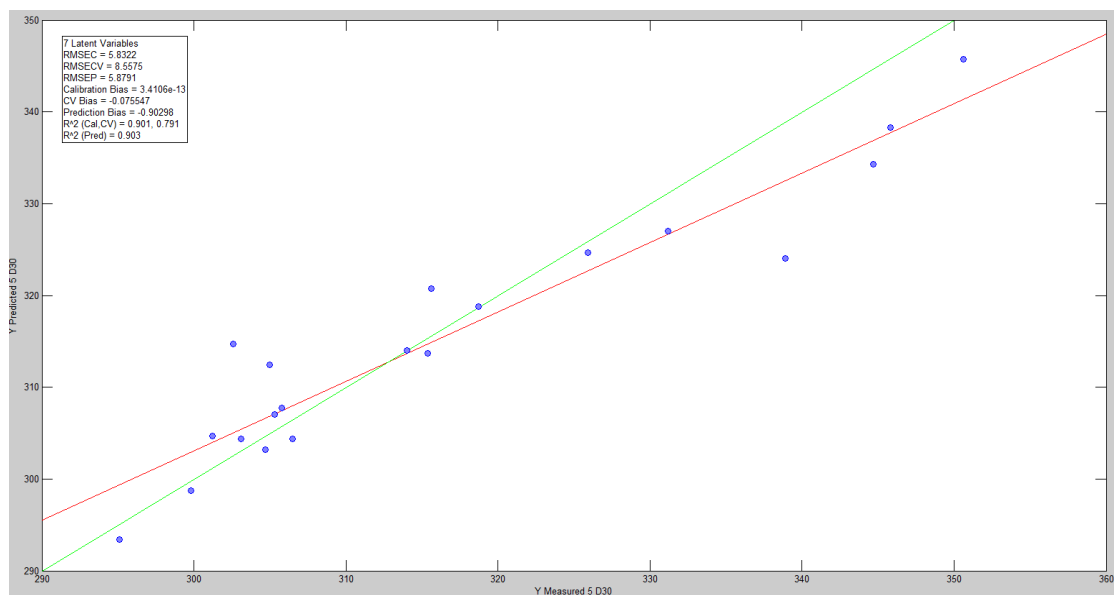
VARIABLES LATENTES	VARIANZA EXPLICADA	RMSE C (°C)	RMSE P (°C)	R <sup>2</sup> CALIBRACIÓN	R <sup>2</sup> PREDICCIÓN
7	98.17	5.8322 3	5.8791 4	0.90134	0.903008

La construcción del modelo del 30 % de destilado se llevó de manera similar al IBP. Los errores de inferencia y calibración están por debajo de la reproducibilidad de la norma, la cual se ubica en 13.1°C. Además, en las figura 40 y 41 se observa la relación entre los valores predichos para las muestras de calibración y de validación respectivamente. Las convenciones de las gráficas son los mismos para que se utilizaron para el IBP. Las correlaciones son similares a los modelos anteriores.

**Figura 40. Temperatura del 30% de destilado inferida versus la determinada por ASTM D7169 de las muestra de calibración**



**Figura 41. Temperatura del 30% inferida versus la determinada por ASTM D7169 de las muestra de validación**



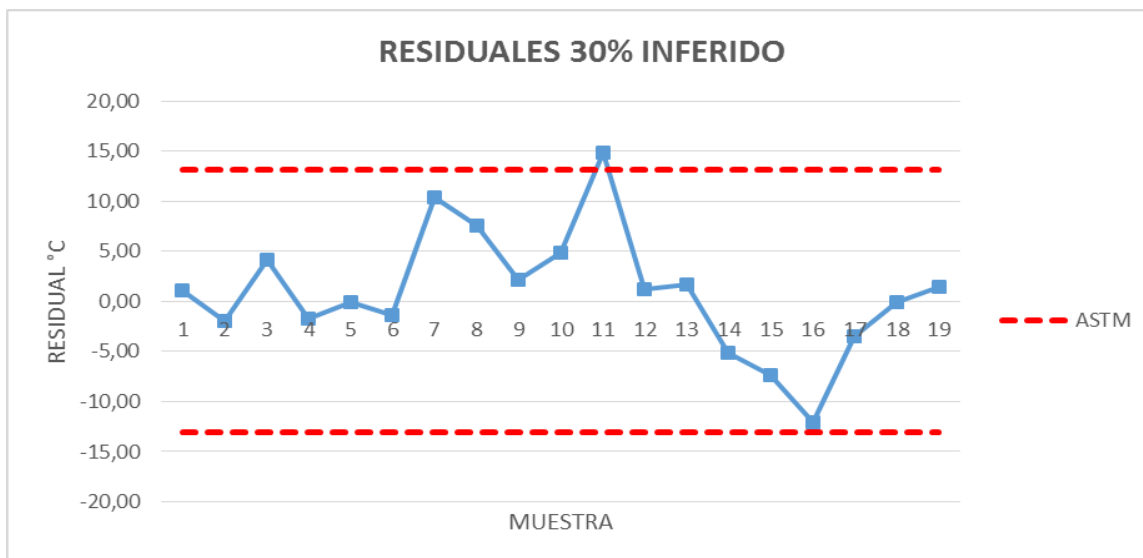
En la tabla 16 se aprecia que solo un residual se encuentra por encima de la reproducibilidad. En la gráfica 42 se observa el punto por fuera de los límites, el cual se encuentra por encima de los 13,1°C. El residual de la muestra por fuera de

la reproducibilidad, que corresponde a la número 11, se ubica en 14,87 °C. Lo anterior concluye que éste modelo predice de manera confiable el 30 % de destilado, con una probabilidad estimada es del 94% de confianza

**Tabla 15. Temperaturas inferidas para el 30% destilado de las muestras de validación**

<b>MUESTRA</b>	<b>30% OBTENIDO</b>	<b>30% INFERIDO</b>	<b>RESIDUAL</b>	<b>%ERROR</b>
1	299,8	298,7	1,08	0,36
2	305,8	307,8	-1,95	-0,64
3	331,2	327,0	4,17	1,26
4	305,3	307,0	-1,71	-0,56
5	318,7	318,8	-0,07	-0,02
6	303,1	304,4	-1,31	-0,43
7	344,7	334,3	10,44	3,03
8	345,8	338,3	7,53	2,18
9	306,5	304,4	2,11	0,69
10	350,6	345,7	4,87	1,39
11	338,9	324,0	14,87	4,39
12	325,9	324,6	1,27	0,39
13	315,4	313,7	1,74	0,55
14	315,6	320,8	-5,18	-1,64
15	305	312,4	-7,41	-2,43
16	302,6	314,7	-12,08	-3,99
17	301,2	304,7	-3,45	-1,15
18	314	314,0	-0,03	-0,01
19	304,7	303,2	1,49	0,49

**Figura 42. Residuales de las temperaturas inferidas para el 30% destilado de las muestra de validación**



### 7.7 MODELO PARA EL 40% DESTILADO

En la tabla 16, se muestran los parámetros determinados para el modelo del 40 % de destilado.

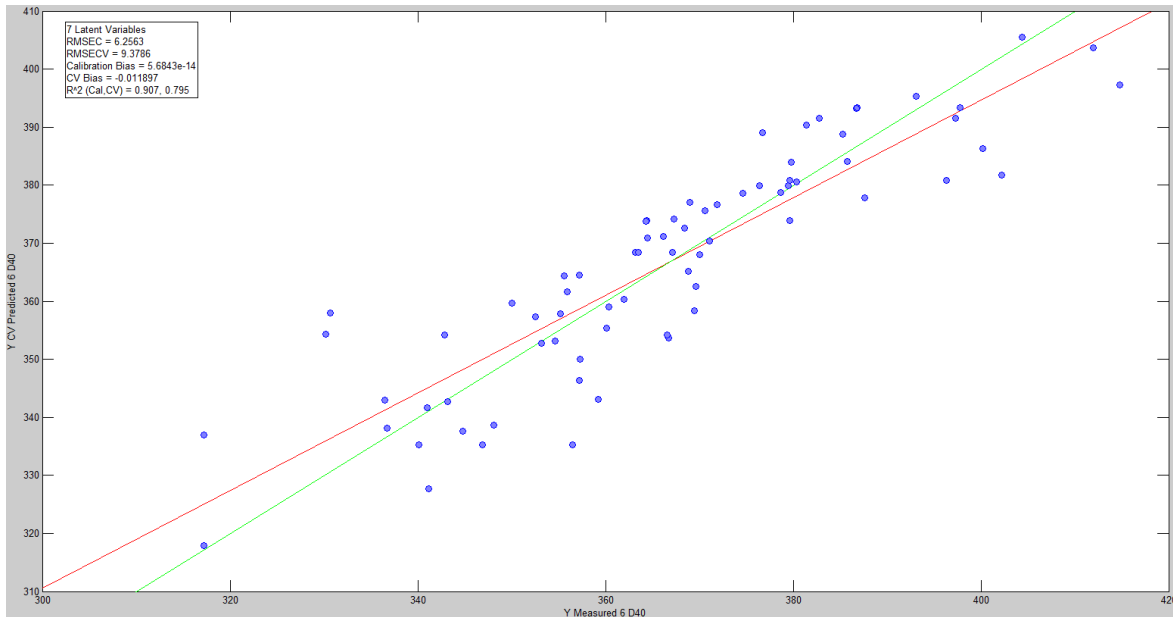
**Tabla 16. Parámetros del modelo del 40 % destilado**

VARIABLES LATENTES	VARIANZA EXPLICADA	RMSE C (°C)	RMSE P (°C)	R <sup>2</sup> CALIBRACIÓN	R <sup>2</sup> PREDICCIÓN
7	98.27	6.25632	4.82756	0.907479	0.912068

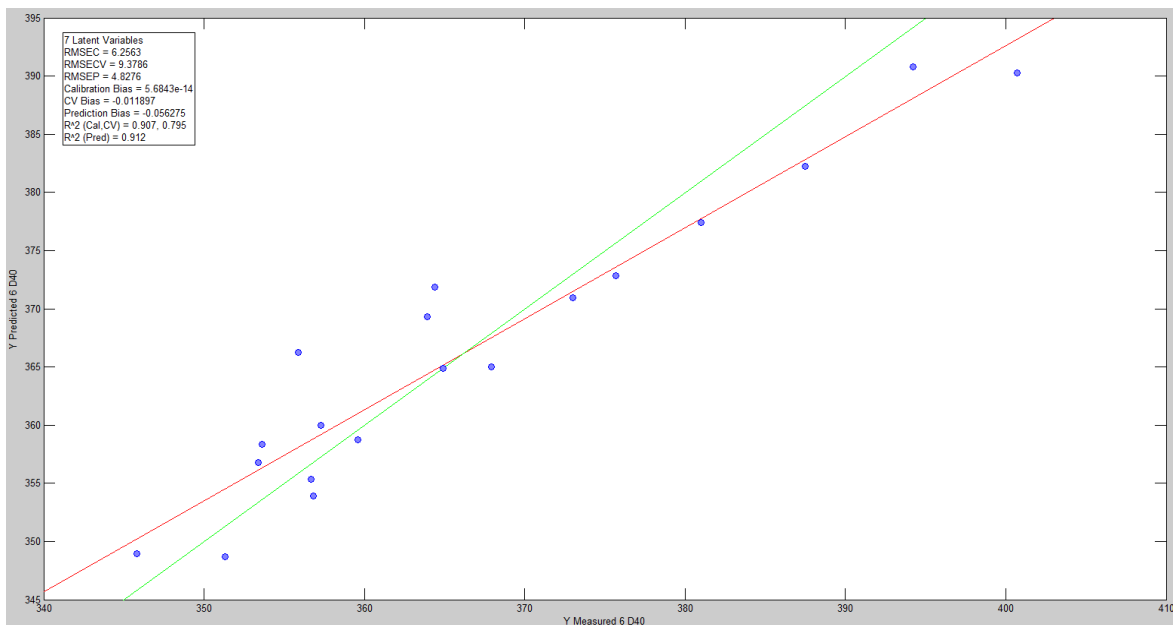
La construcción del modelo del 40 % de destilado se llevó de manera similar al IBP. Los errores de inferencia y calibración están por debajo de la reproducibilidad de la norma, la cual se ubica en 14.9°C. Para ése punto, se encontró que con siete variables latentes se ubicaba el menor RMSEC. De igual manera, en las figura 43 y 44, se observa la relación entre los valores predichos para las muestras de calibración y de validación respectivamente. Las convenciones de las gráficas son los mismos para que se utilizaron para el IBP. La regresión en la validación de éste modelo fue más alta que la del 30%.

**Figura 43. Temperatura del 40% de destilado inferida versus la determinada por ASTM D7169 de las muestra de calibración**





**Figura 44. Temperatura del 40% inferida versus la determinada por ASTM D7169 de las muestra de validación**

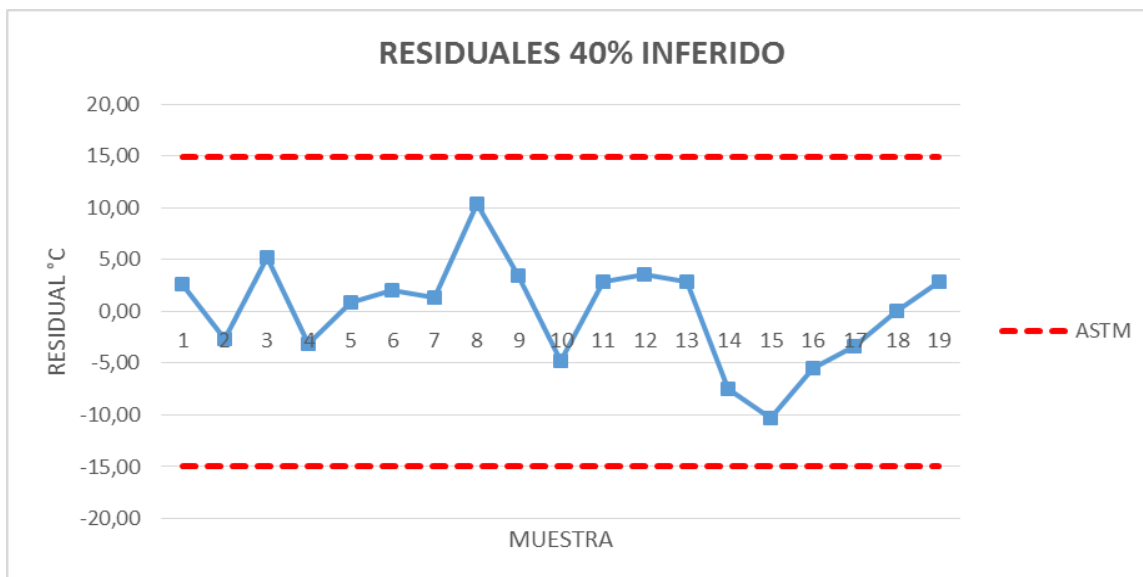


De acuerdo a los residuales de la tabla 18, todas las muestras para el 40% destilado, están por debajo de la reproducibilidad, lo que indica que el total de las muestras fueron inferidas con un residual menor a lo establecido en el método. En la figura 45 se observa como todos los puntos se ubican dentro de los límites de la norma, lo cual se ajusta a lo esperado. Lo anterior concluye que éste modelo predice de manera confiable el 30 % de destilado, con una probabilidad estimada es del 95% de confianza.

**Tabla 17. Temperaturas inferidas para el 40 % destilado de las muestras de validación**

<b>MUESTRA</b>	<b>40% OBTENIDO</b>	<b>40% INFERIDO</b>	<b>RESIDUAL</b>	<b>%ERROR</b>
1	351,3	348,7	2,62	0,75
2	357,3	360,0	-2,69	-0,75
3	387,5	382,2	5,27	1,36
4	345,8	349,0	-3,17	-0,92
5	359,6	358,8	0,84	0,23
6	373	371,0	2,03	0,54
7	356,7	355,3	1,39	0,39
8	400,7	390,3	10,42	2,60
9	394,2	390,8	3,42	0,87
10	353,6	358,3	-4,73	-1,34
11	375,7	372,8	2,87	0,76
12	381	377,4	3,59	0,94
13	367,9	365,0	2,92	0,79
14	364,4	371,8	-7,44	-2,04
15	355,9	366,3	-10,35	-2,91
16	363,9	369,3	-5,44	-1,50
17	353,4	356,8	-3,37	-0,95
18	364,9	364,9	0,02	0,01
19	356,8	353,9	2,86	0,80

**Figura 45. Residuales de las temperaturas inferidas para el 40% destilado de la muestra de validación**



## 7.8 MODELO PARA EL 50% DESTILADO

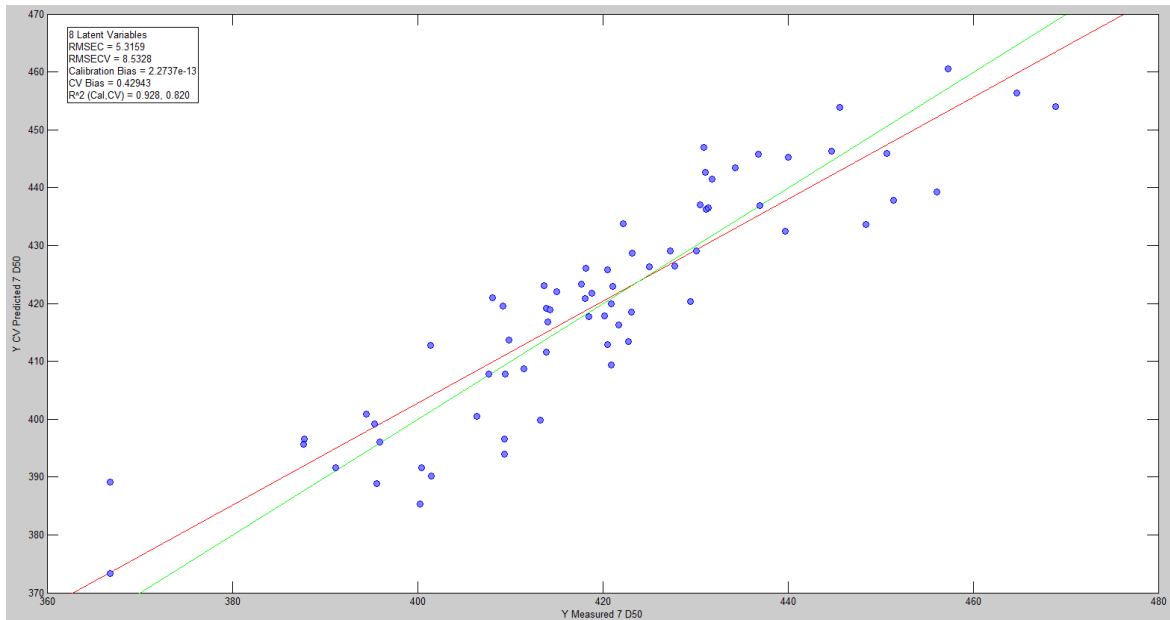
En la tabla 19, se muestran los parámetros determinados para el modelo del 50 % de destilado.

**Tabla 18. Parámetros del modelo del 50 % destilado**

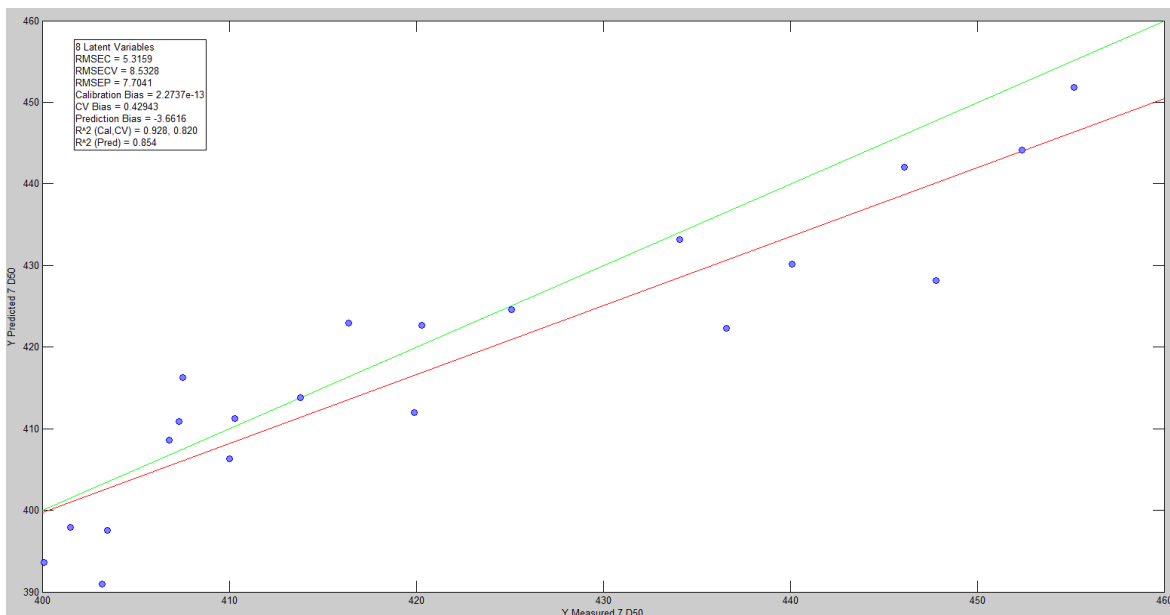
VARIABLE S LATENTES	VARIANZA EXPLICADA	RMSE C (°C)	RMSE P (°C)	R <sup>2</sup> CALIBRACIÓN	R <sup>2</sup> PREDICCIÓN
8	98.66	5.3158 7	7.7040 7	0.928322	0.8541

La construcción del modelo del 50 % de destilado se llevó de manera similar al IBP. Los errores de inferencia y calibración están por debajo de la reproducibilidad de la norma, la cual se ubica en 16.4°C. En las figura 46 y 47 se observa la relación entre los valores predichos para las muestras de calibración y de validación respectivamente. Las convenciones de las gráficas son los mismos para que se utilizaron para el IBP. La correlación en la validación es menor que la obtenida en el modelo para el 40%.

**Figura 46. Temperatura del 50% de destilado inferida versus la determinada por ASTM D7169 de las muestra de calibración**



**Figura 47. Temperatura del 50% inferida versus la determinada por ASTM D7169 de las muestra de validación**

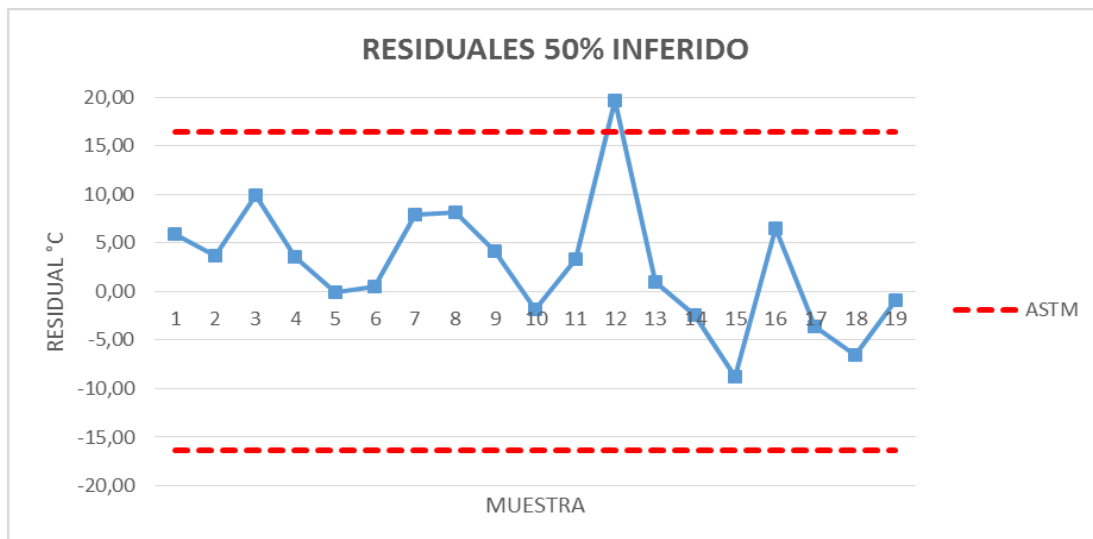


Según los resultados de la tabla 20, el residual de la muestra 12 está por encima de la norma. En la gráfica 47 se observa el punto fuera de los límites, superando la reproducibilidad de la norma la cual se ubica en 16,4°C. Lo anterior concluye que éste modelo predice de manera confiable el 20 % de destilado, con una probabilidad estimada es del 94% de confianza.

**Tabla 19. Temperaturas inferidas para el 50 % destilado de las muestras de validación**

MUESTRA	50% OBTENIDO	50% INFERIDO	RESIDUAL	%ERROR
1	403,5	397,5	5,95	1,48
2	410,0	406,3	3,71	0,90
3	440,1	430,1	9,98	2,27
4	401,5	397,9	3,60	0,90
5	413,8	413,8	-0,02	-0,01
6	425,1	424,6	0,50	0,12
7	419,9	412,0	7,94	1,89
8	452,4	444,2	8,21	1,82
9	446,1	442,0	4,10	0,92
10	406,8	408,6	-1,81	-0,45
11	455,2	451,8	3,37	0,74
12	447,8	428,2	19,64	4,38
13	434,1	433,2	0,94	0,22
14	420,3	422,7	-2,41	-0,57
15	407,5	416,3	-8,81	-2,16
16	400,1	393,6	6,50	1,63
17	407,3	410,9	-3,56	-0,87
18	416,4	422,9	-6,54	-1,57
19	410,3	411,2	-0,92	-0,23

**Figura 48. Residuales de las temperaturas inferidas para el 50% destilado de las muestra de validación**



## 7.9 MODELO PARA EL 60% DESTILADO

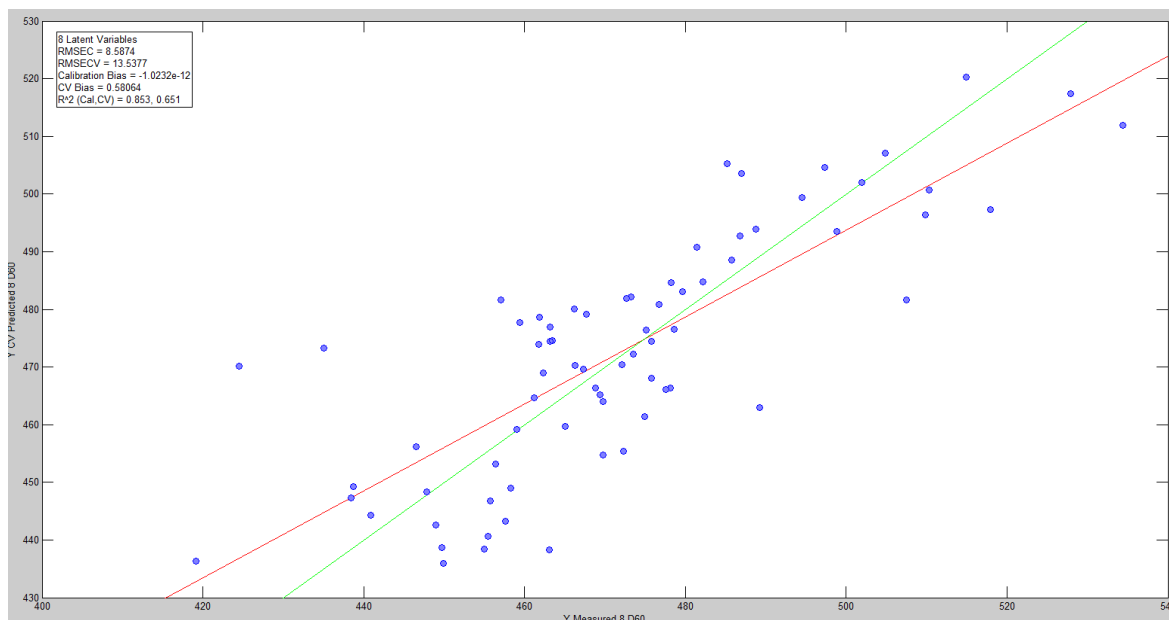
En la tabla 21, se muestran los parámetros determinados para el modelo del 60 % de destilado.

**Tabla 20. Parámetros del modelo del 60 % destilado**

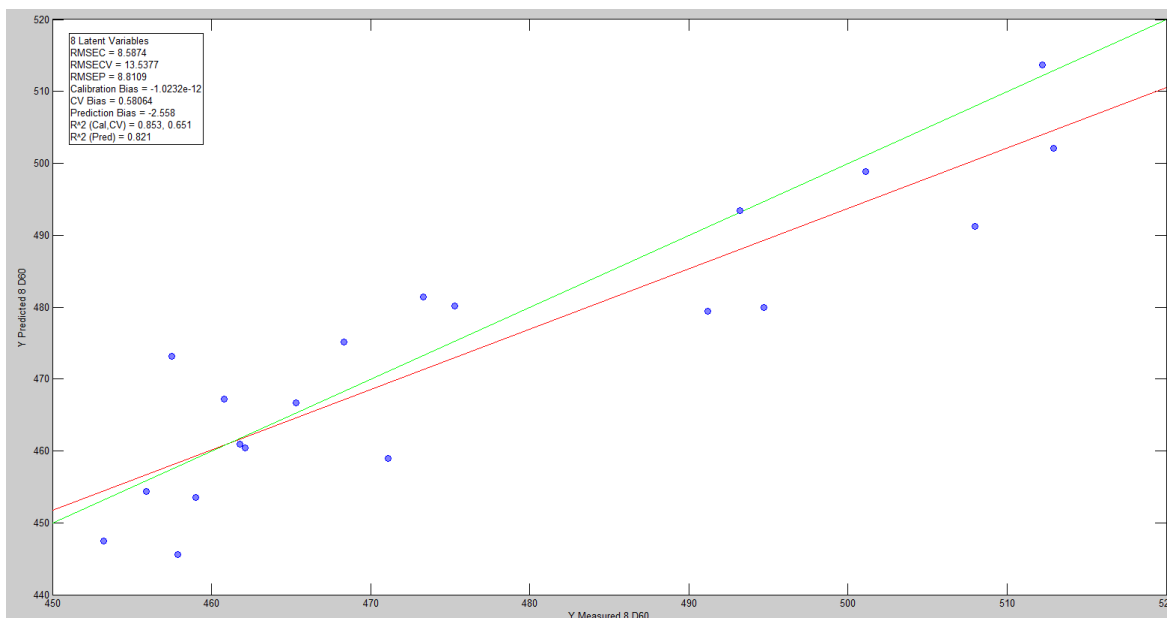
VARIABLES LATENTES	VARIANZA EXPLICADA	RMSEC (°C)	RMSEP (°C)	R <sup>2</sup> CALIBRACIÓN	R <sup>2</sup> PREDICCIÓN
8	98.66	8.5874	8.81087	0.852983	0.820635

La construcción del modelo del 60 % de destilado se llevó de manera similar al IBP. Los errores de inferencia y calibración están por debajo de la reproducibilidad de la norma, la cual se ubica en 21.5°C. En las figura 49 y 50 se observa la relación entre los valores predichos para las muestras de calibración y de validación respectivamente. Las convenciones de las gráficas son los mismos para que se utilizaron para el IBP. La correlación de la validación presenta disminución con respecto a los modelos anteriores.

**Figura 49. Temperatura del 60% de destilado inferida versus la determinada por ASTM D7169 de las muestra de calibración**



**Figura 50. Temperatura del 60% inferida versus la determinada por ASTM D7169 de las muestra de validación**



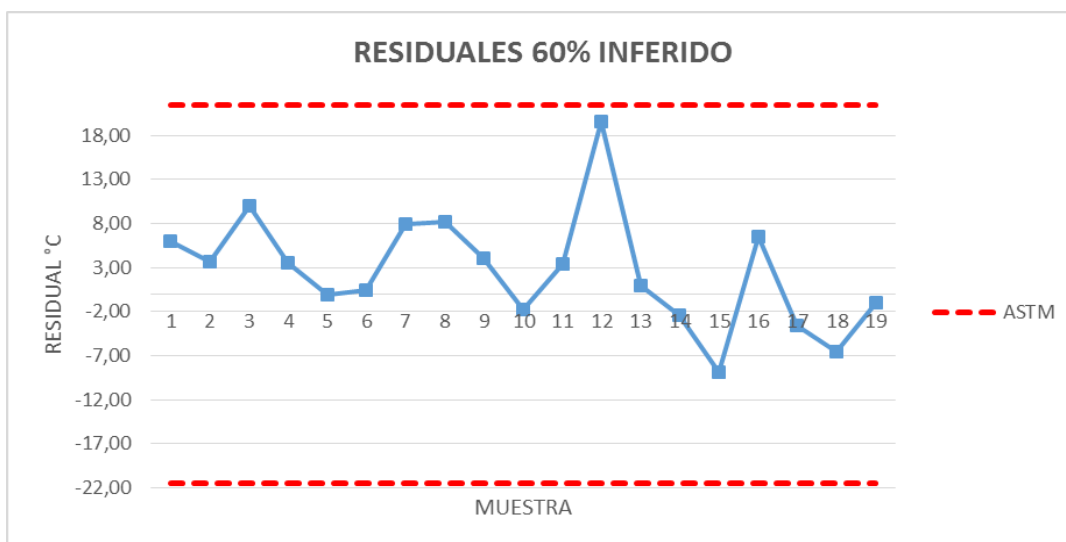
En la tabla 22 se observa que todos los residuales de las muestras cumplen con la reproducibilidad del método. Por su parte, en la gráfica 51 se observa que el residual de la muestra 12 se acerca al límite superior de la reproducibilidad pero no la supera. Aunque los residuales están por debajo de la reproducibilidad del método, estos presentan grandes diferencias, lo cual no hace confiable éste modelo para el 60% destilado.

**Tabla 21. Temperaturas inferidas para el 60 % destilado de las muestras de validación**

MUESTRA	60% OBTENIDO	60% INFERIDO	RESIDUAL	%ERROR
1	453,2	447,5	5,69	1,26
2	494,7	479,9	14,78	2,99
3	455,9	454,4	1,52	0,33
4	465,3	466,7	-1,37	-0,30
5	475,3	480,2	-4,88	-1,03
6	471,1	459,0	12,13	2,58
7	512,9	502,1	10,80	2,11
8	501,1	498,8	2,28	0,45
9	462,1	460,4	1,70	0,37
10	491,2	479,4	11,77	2,40
11	512,2	513,7	-1,48	-0,29
12	508,0	491,2	16,82	3,31
13	493,2	493,4	-0,21	-0,04

14	473,3	481,4	-8,10	-1,71
15	457,5	473,1	-15,63	-3,42
16	457,9	445,6	12,29	2,68
17	460,8	467,2	-6,36	-1,38
18	468,3	475,2	-6,85	-1,46
19	461,8	461,0	0,83	0,18

**Figura 51. Residuales de las temperaturas inferidas para el 60% destilado de la muestra de validación**



### 7.10 MODELO PARA EL 70% DESTILADO

En la tabla 23, se muestran los parámetros determinados para el modelo del 70 % de destilado.

**Tabla 22. Parámetros del modelo del 70% destilado**

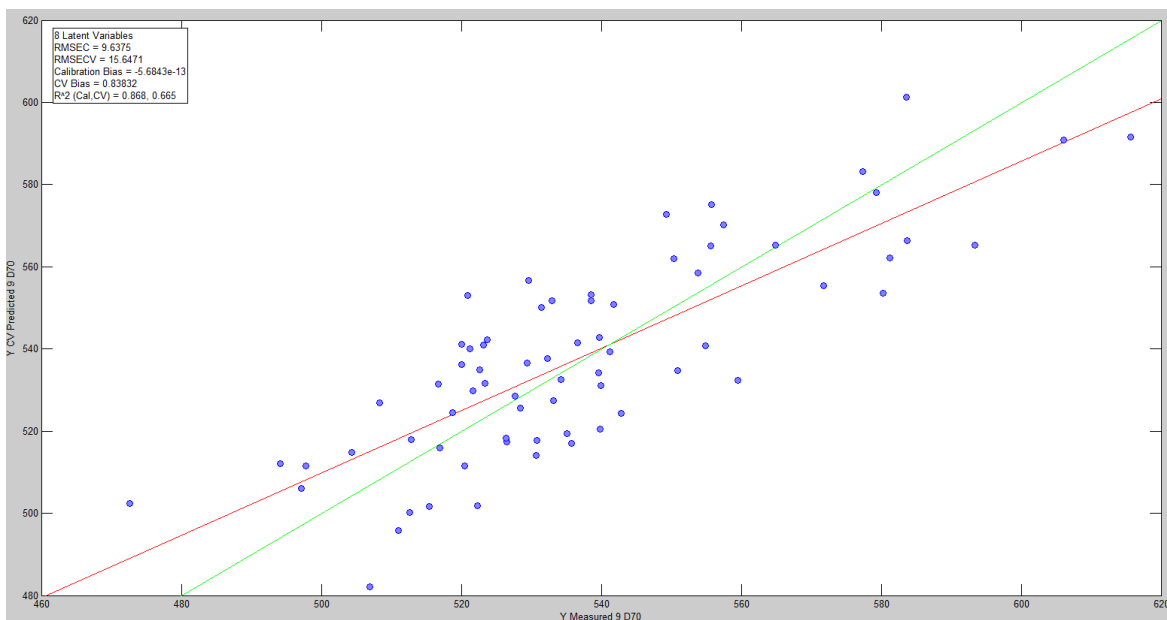
VARIABLES LATENTES	VARIANZA EXPLICADA	RMSE C (°C)	RMSE P (°C)	R <sup>2</sup> CALIBRACIÓN	R <sup>2</sup> PREDICCIÓN
8	98.67	9.63747	11.8521	0.867829	0.795353

La construcción del modelo del 70 % de destilado se llevó de manera similar al IBP. Los errores de inferencia y calibración están por debajo de la reproducibilidad de la norma, la cual se ubica en 21.2°C. En este punto se presenta el mayor error de predicción. En las figura 52 y 53 se observa la relación entre los valores predichos

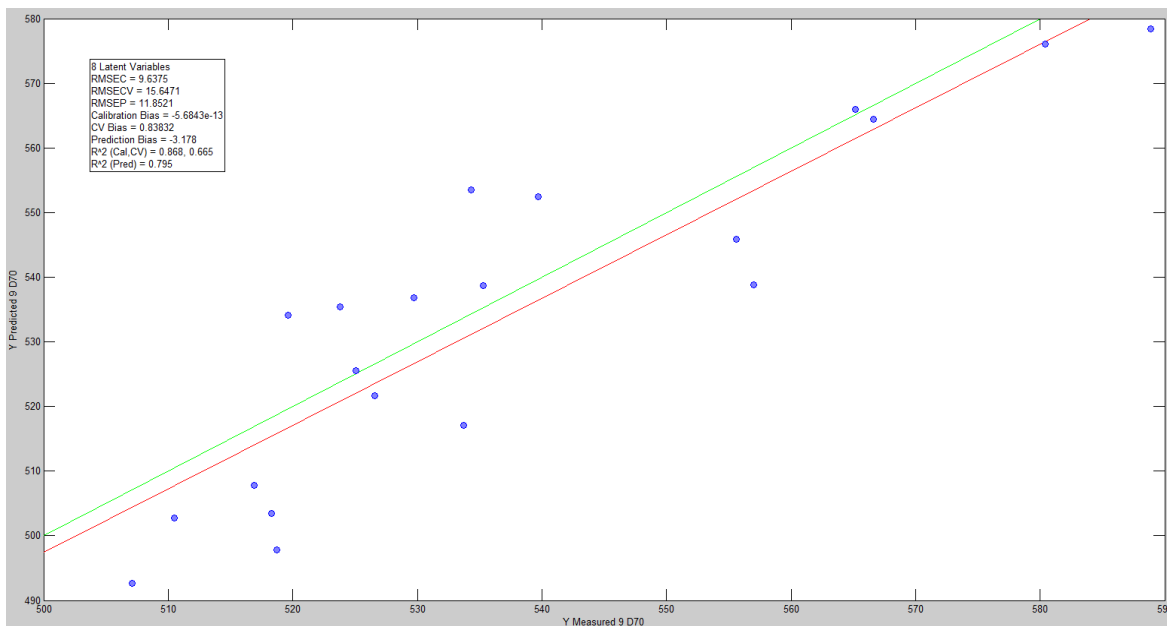


para las muestras de calibración y de validación respectivamente. Las convenciones de las gráficas son los mismos para que se utilizaron para el IBP. La correlación tanto en la calibración y validación son bajas, comparadas con los modelos anteriores.

**Figura 52. Temperatura del 70% de destilado inferida versus la determinada por ASTM D7169 de las muestra de calibración**



**Figura 53. Temperatura del 70% inferida versus la determinada por ASTM D7169 de las muestra de validación**

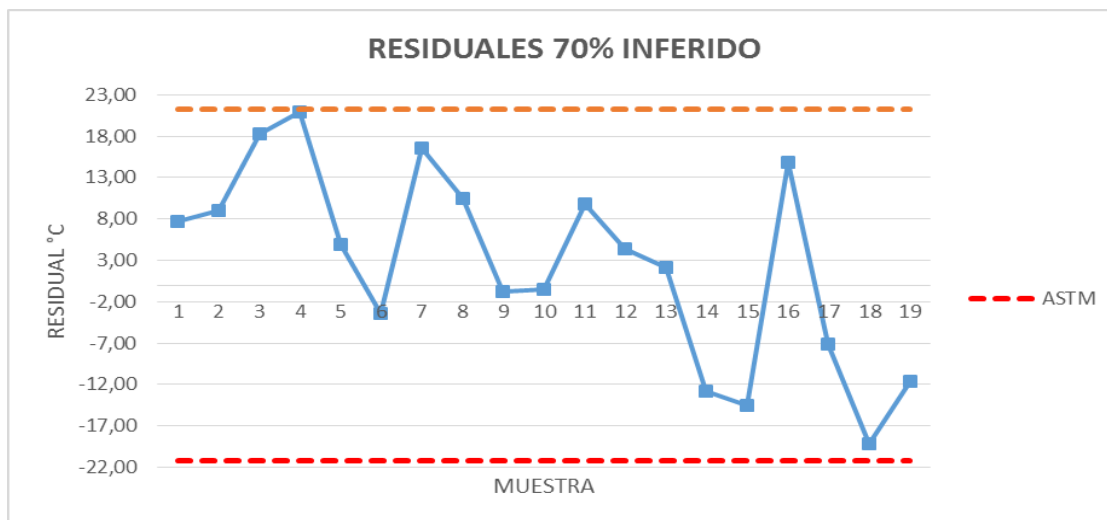


De la tabla 24 se deduce que todas las muestras cumplen con la norma, pero el error de predicción junto con el modelo del IBP, es alto. Lo que resulta en una gran variación de los resultados inferidos, según se observa en la figura 54, cercanos a los límites de reproducibilidad de la norma. Las predicciones caen dentro de reproducibilidad, pero a la vez, presentan altos residuales, de manera similar al 60%. Lo anterior no hace confiable a éste modelo.

**Tabla 23. Temperaturas inferidas para el 70 % destilado de las muestras de validación**

<b>MUESTRA</b>	<b>70% OBTENIDO</b>	<b>70% INFERIDO</b>	<b>RESIDUAL</b>	<b>%ERROR</b>
1	510,5	502,8	7,71	1,51
2	516,9	507,8	9,07	1,76
3	557	538,8	18,22	3,27
4	518,7	497,8	20,89	4,03
5	526,6	521,7	4,95	0,94
6	535,3	538,7	-3,44	-0,64
7	533,7	517,1	16,62	3,11
8	588,9	578,5	10,44	1,77
9	565,2	566,0	-0,81	-0,14
10	525,1	525,6	-0,47	-0,09
11	555,6	545,8	9,77	1,76
12	580,4	576,0	4,39	0,76
13	566,6	564,4	2,16	0,38
14	539,7	552,5	-12,75	-2,36
15	519,6	534,1	-14,49	-2,79
16	518,3	503,4	14,87	2,87
17	529,7	536,9	-7,17	-1,35
18	534,3	553,5	-19,17	-3,59
19	523,8	535,5	-11,66	-2,23

**Figura 54. Residuales de las temperaturas inferidas para el 70% destilado de las muestras de validación**



## 7.11 COMPARACIÓN DE LOS MODELOS OBTENIDOS

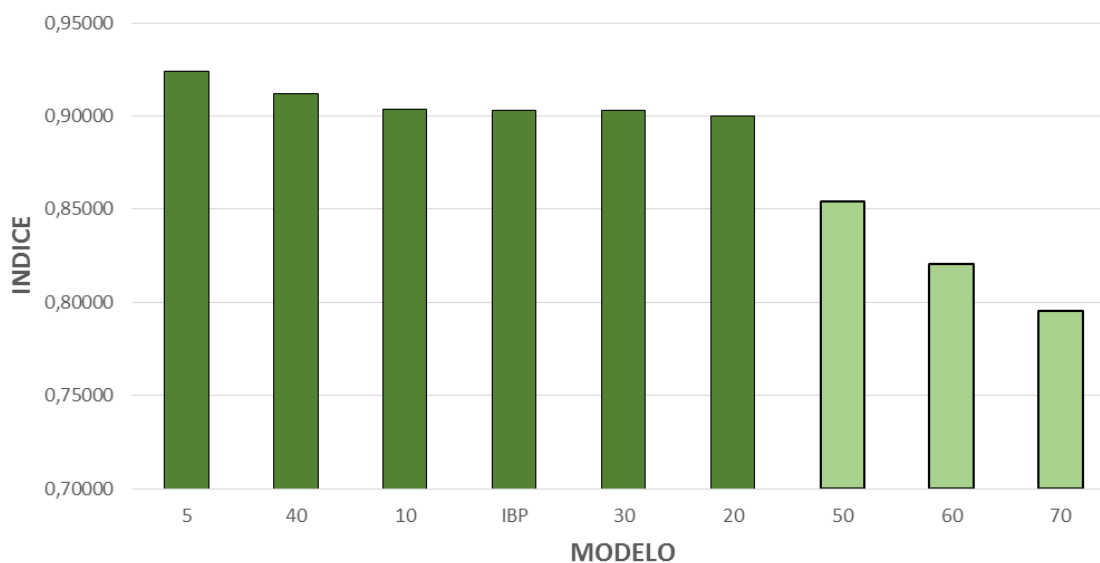
En la tabla 25 se consolida toda la información de cada uno de los modelos calculados. Se incluye la columna rango de calibración que refiere los intervalos de temperatura que presentaban todas las muestras analizadas. En los anexos 3 se tabulan los resultados de los valores tanto obtenidos como predichos, en las pruebas de validación. En el anexo 3 se muestran las comparaciones gráficas entre la curva de destilación obtenida y la predicha.

Tabla 24. Parámetros obtenidos de los modelos calculados

MODELO	RMSEC (°C)	RMSEP (°C)	ASTM*	R <sup>2</sup> CALIBRACIÓN	R <sup>2</sup> PREDICCIÓN	Rango de Calibración °C	Muestras validación que cumplen
IBP	2,15228	3,62015	2,49	0,934569	0,903243	15,7-46,2	8
5	4,16342	4,43945	19,6	0,937157	0,923754	69,1-165,9	19
10	4,9332	7,99244	19,5	0,950316	0,903447	119,1-238,1	18
20	5,79364	6,11065	13,1	0,911563	0,900158	214,4-301,7	19
30	5,83223	5,87914	13,1	0,901340	0,903008	269,3-357,8	18
40	6,25632	4,82756	14,9	0,907479	0,912068	317,2-414,8	19
50	5,31587	7,70407	16,4	0,928322	0,854100	317,2-414,8	18
60	8,5874	8,81087	21,5	0,852983	0,820635	422,9-517,9	19
70	9,63747	11,8521	21,2	0,867829	0,795353	472,6-593,4	19

\*Reproducibilidad de la Norma (°C) ASTM D7169.

Figura 55. Comparación entre los índices de regresión de predicción



Se observa que tanto los RMSEC y RMSEP, de todos los modelos, se encuentran dentro de la reproducibilidad de la norma, a excepción del IBP. También se observa que los coeficientes de correlación en la predicción, disminuyen al aumentar el porcentaje de destilado. Lo anterior se observa mejor en la figura 55, donde los coeficientes para los modelos de 50 a 70 % de destilado se encuentra por debajo de 0.9, siendo el modelo para el 70%, el coeficiente de predicción más bajo con un valor de 0.7953. Mientras que los coeficientes de los modelos entre el 50 y el IBP, son iguales o superiores a 0.9. No obstante, el modelo del IBP reporta un coeficiente de regresión para las predicciones de 0.903243, lo que indica alta correlación entre variables, pero de las 19 muestras utilizadas en la validación del modelo sólo 8 se encuentran dentro del rango permitido dentro de la norma ASTM D7169. Lo anterior se traduce en que solo el 42 por ciento de las muestras inferidas cumplen con la norma, lo cual hace al modelo calculado para el IBP, poco confiable para el presente estudio. La baja correlación en las temperaturas de 50 a 70°C, puede ser debida a un craqueo térmico de las especies o moléculas de alto peso molecular, lo que lleva a una deficiente destilación del crudo dentro de la columna cromatográfica.

De acuerdo al análisis de la información y mostrado en la figura 55, los modelos más confiables que cumplen con la reproducibilidad de la norma y por presentar un índice de correlación en la predicción mayor a 0.9 son los modelos del 5 al 40% de destilado. Mientras que los otros puntos restantes presentan baja confiabilidad, lo que plantea corregir estos modelos.

## 8. CONCLUSIONES

- El punto inicial de destilación, está directamente relacionado con las especies volátiles en el crudo, lo que hace que este parámetro no sea determinado con la mejor exactitud por el método estándar. Aunque los errores de predicción y calibración, obtenidos durante el desarrollo de este trabajo, están bajos, la gráfica de los resultados inferidos y obtenidos muestra una dispersión mayor.
- El desarrollo del presente estudio comprobó que el empleo de técnicas quimiométricas de análisis, permite el desarrollo de un método alternativo para inferir las temperaturas de la curva de destilación de los crudos cargados a la refinería de Barrancabermeja, a partir de su espectro de absorción FTIR.
- La regresión por mínimos cuadrados (PLS) es un método quimiométrico que mostró un buen desempeño en el conjunto de muestras para predecir las temperaturas de la curva de destilación, los modelos construidos utilizaron entre siete y ocho variables latentes con una varianza explicada del 98%, con coeficientes de correlación de 0,9 desde el punto inicial de ebullición hasta el 50 % de destilado.
- Las inferencias de las temperaturas demostraron estar dentro de la reproducibilidad del método estándar ASTM D7169, en la mayoría de los casos, para los volúmenes destilados estudiados. Aunque para el 60 y 70 % de destilado los coeficientes de correlación obtenidos estuvieron por debajo de 0.9, los resultados inferidos estuvieron dentro del rango reproducible de la norma.
- La regresión por mínimos cuadrados PLS combinada con la espectroscopia FTIR, demostró ser un método alternativo de análisis del petróleo crudo de carga a la refinería de corto tiempo, confiable, amigable con el medio ambiente, comparado con el método estándar. El método propuesto de caracterización por espectroscopia FTIR proporciona la curva de destilación de crudos en menos de cinco minutos y con mínima cantidad y preparación de muestra.

## 9. RECOMENDACIONES

- Aunque los resultados de la validación de los modelos de inferencia muestran un buen desempeño, se recomienda que éstos sean revisados regularmente y actualizados con nueva muestras, o mezclas del proceso.
- Los modelos obtenidos deben ser aplicados a crudos de carga refinera de Barrancabermeja, con características similares a las muestras utilizadas en la calibración. Así mismo, los espectros FTIR deben ser adquiridos bajo las mismas condiciones y parámetros experimentales. La aplicación de los modelos predictivos a otro tipo de crudos puede generar resultados inesperados.

**BIBLIOGRAFÍA**

- ADAMS, M. (1995). *Chemometrics in Analytical Spectroscopy*. Cambridge: Bookcraft.
- BEEBE, K., PELL, R., & SEASHOLTZ, M. (1998). "Chemometrics: a practical guide,". A Wiley - Intersci. Publ.
- BHARGAVA, R., & LEVIN, I. (2005). *Spectrochemical Analysis using Infrared Multichannel Detectors*. Urbana: Blackwell.
- BLANCO, M. A. (2009). Multivariate calibration for quantitative analysis. En D. (. Sun, *Infrared spectroscopy for food quality analysis and control*. (págs. 51-82). New York: Academic Press, Elsevier.
- BOHÁCS, G. (1998). Prediction of Gasoline Properties with near Infrared Spectroscopy. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, Vol 6, Issue 1, 1998.
- BRETERON, R. (2003). *Chemometrics: Data Analysis for the Laboratory and Chemical Plant*. Bristol: Wiley.
- BRETERON, R. (2007). *Applied Chemometrics for Scientists*. Bristol: Wiley.
- BRETERON, R. (2009). *Chemometrics for Pattern Recognition*. Bristol: John Wiley & Sons Ltd.
- BURNS, D. (2008). *Handbook of Near-Infrared Analysis*. Boca Ratón: CRC Press.
- CASTRO, G., & MACÍAS, C. (2004). *Estudio del Comportamiento de las Propiedades Físicoquímicas y Reológicas de Mezcla de Crudos y su Relación con la Compatibilidad*. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander.
- CHAU, F. T. (2004). *Chemometrics: from basics to wavelent transform*. New Jersey: John Wiley & Sons.
- CHUNG, H. (2001). Determination of research octane number using NIR spectral data and ridge regression. *Bull. Korean Chem. Soc*, 37-42.
- CHUNG, H., CHOI, S., & CHOO, J. (2004). Investigation of partial least squares (pls) calibration performance based on different resolutions of near infrared spectra. *Bull. Korean Chem. Soc*, 647-651.
- CIURCZAK, E. (2001). *Handbook of near-infrared analysis*. New York: Taylor & Francis Group.
- CIURCZAK, E., & BENOÎT, I. (2015). *Pharmaceutical and Medical Applications of Near-Infrared Spectroscopy*. Boca Ratón: CRC Press.



- DAVIES, T. (1998). The history of near infrared spectroscopic analysis: past, present and future. *Analisis*, Vol 26, N°4.
- DE LEVIE, R. (2004). *excel in analytical chemistry*. Cambridge: Cambridge University Press.
- DEMING, S., & MORGAN, S. (1993). *Experimental design: a chemometric approach*. Amsterdam,: Elsevier.
- Esbensen, K. (s.f.). *Multivariate data analysis – in practice*. Oslo: Camo.
- EVANSS A. (1951). Determination of Carbon-Hydrogen Groups in High Molecular Weight Hydrocarbons by Near-Infrared Absorption. *Anal. Chem*, 1604-1610.
- FERREIRA , M., & ANTUNES, A. (1999). Quimiometria I: calibração multivariada, um tutorial. *Quim. Nova*, 724.
- GARCIA, P. (2014). *Desarrollo de nuevas metodologías espectrales para el control analítico de productos y procesos petroquímicos y farmacéuticos*. Tesis doctoral. Universidad Autónoma de Barcelona. . Bellaterra,.
- GEMPERLINE, P. (2006). *Practical guide to chemometrics*. New York:: Taylor & Francis Group.
- HANNISDAL, A., & HEMMINGSEN, P. (2005). Group-type analysis of heavy crude oils using vibrational spectroscopy in combination with multivariate analysis. *Ind. Eng. Chem. Res*, 1349-1357.
- HANNISDAL, A., HEMMINGSEN, P., & SJÖBLOM, J. (2005). Group-Type Analysis of Heavy Crude Oils Using Vibrational Spectroscopy in Combination with Multivariate Analysis. *Ind. Eng. Chem*, 1349-1357.
- HIDAJAT, K., & CHONG, S. (2000). Quality Characterisation of Crude Oils by Partial Least Square Calibration of NIR Spectral Profiles. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 53-59.
- KERKER, M. ( 1969). *The Scattering of Light: and Other Electromagnetic Radiation*. New York: Academic Press.
- MACHO APARICIO, S. (2012). *Metodologías analíticas basadas en espectroscopia de infrarrojo y calibración multivariante: Aplicación a la industria petroquímica*. Tesis doctoral. Tarragona.
- MARTENS, H., & NAES, T. (1996). *Multivariate Calibration*. John Wiley Sons.
- Miller, J. N. (2002). *Estadística y Quimiometría para química analítica*. Madrid: Prentice Hall.
- NAEZ, T. (2004). *Multivariate Calibration and Classification*. Chichester: NIR Publications.

- OTTO, M. (2017). *Chemometrics: Statistics and Computer Application in Analytical Chemistry*. Leipzig: Wiley-VCH.
- PASQUINI, C., & FERREIRA, A. (2007). Characterization of petroleum using near-infrared spectroscopy: Quantitative modeling for the true boiling point curve and specific gravity. *Fuel*, 1927-1934.
- PERALTA, P., & CORNEJO, L. (1997). Alternativas quimiométricas para a resolução de problemas analíticos clássicos. Determinação espectrofotométrica de misturas de zircônio e háfnio. *Quim. Nova*, 469.
- POMERANTSEV, A. (2014). *Chemometrics in Excel*. Hoboken: Wiley.
- ROENNINGSSEN, P., & SKJEVRAK, I. (1990). Characterization of North Sea petroleum fractions: aromatic ring class distribution. *Energy & fuels*, 608-626.
- Rovira, U. (8 de julio de 2017). *Tarragona, Grupo de Quimiometría y Cualimetría Quimiometria en espectroscopia NIR*. Obtenido de <http://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/3127/marg3de9.pdf>
- ROVIRA, U. (8 de julio de 2017). *Tarragona, Grupo de Quimiometría y Cualimetría Quimiometria en espectroscopia NIR*. Obtenido de <http://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/3127/marg3de9.pdf>
- SAVITSKY, S. &. (1964). Smoothing and differentiation of data by simplified . *Analytical Chemistry*, 36, 1627-1639.
- SAVITZKY, A., & GOLAY, M. (1964). Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures. *Anal. Chim.*, vol. 36, 1627-1639.
- SEKULIC, S., & SEASHOLTZ, M. (1993). Nonlinear multivariate calibration methods in analytical chemistry. *Anal. Chim*, 835– 845.
- SIMOES, S. (2008). *Desenvolvimento de métodos validados para a determinação de captopril usando espectrometria NIR e calibração multivariada*. Universidade de Pernambuco.
- V., M., R., M., & J., M. (1987). Identificación de petróleos crudos por cromatografía gaseosa de alta resolución. *CENIC Ciencias Químicas*.
- VARMUZA, K. (2012). *Chemometrics In Practical Applications*. Rijeka: InTech.
- VARMUZA, K., & FILZMOSER, P. (2008). *Multivariate Statistical Analysis in Chemometrics*. Boca Raton,: CRC Press.
- WAUQUIER, J. P. (2004). *El Refino Del Petróleo: Petróleo Crudo, Productos Petrolíferos, Esquemas de fabricación*. Diaz santos.

- WIKSTROM, W. (s.f.). Multivariate process and quality monitoring applied to an electrolysis: Process supervision with multivariate control charts. *Chemometr. Intell.*
- WINEFORDNER, J. (2004). *CHEMICAL ANALYSIS:FROM BASICS TO WAVELET TRANSFORM*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- WORKMAN, J., & KOCH, M. (2005). Process analytical chemistry. *Anal. Chim.*, 3789–3806.
- WORKMAN, J., & WEYER, L. (2008). *Practical Guide to Interpretive Near-Infrared Spectroscopy*. Boca Raton: CRC Press.
- WUITHIER, P., & PERRET, J. (1971). *El petróleo: Refino y tratamiento químico. Publicaciones del Instituto Francés del Petróleo*. Espana: Cepsa.

## ANEXO 1

## Resultados de la destilación simulada de los crudos obtenidos por ASTM D7169

No.	IBP	D05%	D10%	D20%	D30%	D40%	D50%	D60%	D70%
1	23.3	101.6	148.7	231.8	288.5	336.7	387.7	438.7	497.8
2	25.3	102.6	150.7	230.6	287.8	336.5	387.8	438.4	494.1
3	25.0	104.6	161.6	247.4	303.7	355.2	407.7	458.3	520.5
4	22.9	104.0	154.0	234.7	293.9	342.9	395.4	446.5	504.4
5	21.4	102.7	154.8	235.1	292.5	341.0	391.2	440.9	497.1
6	24.8	114.2	166.4	247.6	302.8	354.6	406.4	455.7	512.6
7	23.0	110.3	160.2	240.9	298.5	348.1	400.3	449.9	506.9
8	23.9	114.2	168.3	249.7	305.6	357.2	409.9	459.0	516.9
9	33.0	126.8	188.0	265.9	318.9	369.0	417.7	463.2	516.7
10	26.3	116.1	172.0	253.6	309.1	359.2	409.4	455.5	511.0
11	35.5	144.8	214.1	285.5	336.9	386.7	434.3	482.2	538.6
12	32.8	132.8	195.7	273.1	328.0	379.6	429.5	478.1	535.1
13	30.4	125.6	184.9	265.1	319.4	371.1	421.7	469.8	526.5
14	28.1	120.4	178.0	258.3	314.1	364.5	415.0	463.2	520.1
15	32.5	122.2	177.6	256.6	312.6	363.2	414.1	462.3	518.8
16	34.4	125.5	182.3	262.2	317.0	368.8	420.2	469.4	527.7
17	34.9	132.8	191.8	269.3	324.1	376.4	427.3	476.7	534.2
18	33.8	133.0	194.9	271.7	327.2	379.5	430.1	479.6	536.6
19	36.2	141.1	208.4	280.6	332.7	382.8	431.1	478.2	533.0
20	36.1	137.3	200.7	274.8	328.1	378.7	427.8	475.8	532.3
21	36.4	133.0	191.5	266.8	320.0	370.6	420.5	467.7	523.2
22	33.5	124.8	180.8	260.6	315.8	367.3	418.1	466.2	522.6
23	36.2	130.0	184.4	262.8	317.1	368.4	418.8	466.3	521.7
24	32.9	128.0	188.1	267.8	322.7	374.6	425.0	473.2	529.4
25	34.5	133.9	197.5	274.6	329.5	381.4	431.8	481.4	538.5
26	32.6	116.2	175.0	258.7	315.6	369.5	422.8	474.9	539.8
27	31.4	128.5	198.3	278.2	333.5	386.8	436.8	488.8	550.4
28	29.7	107.3	172.6	255.3	312.4	367.1	420.9	472.1	533.2
29	23.3	116.7	176.2	258.9	315.8	369.6	423.2	475.8	539.7
30	23.5	116.3	175.6	259.7	316.2	370.0	423.1	475.1	539.9
31	22.8	119.0	179.0	262.8	320.5	376.7	430.9	485.2	549.3
32	45.4	159.6	225.8	300.3	357.8	414.8	458.9	517.9	615.6
33	41.5	69.1	164.8	264.8	327.1	385.3	440.0	501.9	579.3
34	38.1	107.8	156.9	238.4	298.7	353.2	411.5	468.8	541.2
35	36.8	135.6	200.0	275.1	330.9	385.8	437.0	494.5	564.9
36	33.9	165.9	238.1	301.7	351.8	404.4	457.3	514.9	583.6
37	42.0	121.2	176.9	249.9	302.1	350.0	401.4	457.1	520.1
38	34.6	114.5	183.5	277.0	339.3	397.8	450.7	510.3	583.7
39	37.0	129.6	195.5	274.4	331.6	387.6	439.7	498.8	571.8
40	39.2	162.8	219.8	291.2	344.2	397.3	444.7	497.3	557.5
41	36.9	131.5	194.9	270.2	327.0	380.4	431.4	487.0	555.8
42	36.3	129.8	191.4	269.1	325.6	379.8	431.2	486.8	555.6
43	36.3	117.1	173.0	253.9	312.2	366.6	420.9	477.6	550.9
44	36.5	138.3	204.9	281.1	337.3	393.1	445.6	504.9	577.4
45	36.7	132.7	194.3	269.4	326.0	380.4	432.4	489.2	559.5
46	36.6	145.3	210.9	287.2	344.3	402.2	456.1	516.1	593.4
47	36.8	128.2	190.3	266.3	320.6	371.9	422.2	473.2	535.4
48	36.4	132.2	196.1	270.5	326.4	379.6	430.5	485.8	553.8
49	44.8	140.7	209.3	285.1	340.1	393.5	443.2	499.1	564.9
50	36.2	120.2	185.5	262.2	315.6	364.4	413.7	461.8	521.2
51	31.7	134.7	206.7	284.7	341.1	396.3	448.4	507.5	580.3
52	35.8	115.1	181.0	266.8	326.7	381.9	434.6	490.6	556.7
53	35.9	88.9	138.6	229.3	291.8	344.8	401.5	457.6	530.7
54	36.7	99.4	156.5	243.6	303.1	357.2	413.3	469.8	542.8
55	36.6	88.8	136.5	227.6	290.6	344.1	400.6	456.4	528.4
56	35.8	105.6	164.3	252.3	311.4	366.2	421.1	478.6	554.9
57	34.6	104.9	161.0	247.0	303.7	355.9	409.2	461.9	529.6
58	35.3	112.9	166.9	249.5	307.4	360.4	414.3	467.3	531.5
59	36.5	103.8	164.7	251.7	310.5	364.3	418.2	472.7	541.8
60	36.9	112.1	166.3	249.5	308.9	363.5	418.5	473.5	539.6
61	33.4	99.2	150.7	233.8	291.7	341.2	395.6	449.7	512.8
62	32.8	72.8	134.1	226.2	284.6	330.7	377.7	424.5	475.2
63	46.2	114.5	160.8	247.7	306.0	356.5	409.4	463.1	530.8
64	33.0	98.8	143.8	234.5	293.3	343.2	395.9	449.0	515.4
65	36.5	104.9	152.3	237.8	296.2	346.9	400.4	455.0	522.3
66	33.2	87.4	132.9	214.4	269.3	317.2	376.8	422.9	472.6
67	36.0	108.9	158.6	245.9	304.1	355.6	408.1	459.4	520.9
68	39.6	107.7	154.2	244.9	303.3	352.5	402.3	451.4	505.7
69	44.4	105.1	152.6	242.4	301.8	352.4	404.7	456.7	518.9
70	33.2	69.2	119.1	243.2	306.2	359.7	412.7	463.3	524.4

71	27,1	108,7	155,6	240,6	299,8	351,3	403,5	453,2	510,5
72	25,1	125,8	168,9	249,9	305,8	357,3	410	494,7	516,9
73	25,2	104,8	188,9	272,5	331,2	387,5	440,1	455,9	557
74	20,6	109,1	164,9	248,5	305,3	345,8	401,5	465,3	518,7
75	20,8	109,3	179,9	263,5	318,7	359,6	413,8	475,3	526,6
76	23,7	145,8	172,6	255,7	303,1	373	425,1	471,1	535,3
77	15,7	145,2	214,3	288,8	344,7	356,7	419,9	512,9	533,7
78	39,5	150,3	230,8	294,4	345,8	400,7	452,4	501,1	588,9
79	43,6	136,1	216,7	255,9	306,5	394,2	446,1	462,1	565,2
80	43,1	132,6	203,9	293,6	350,6	353,6	406,8	491,2	525,1
81	37,3	119,7	192,3	281,7	338,9	375,7	455,2	512,2	555,6
82	38,1	120,2	182,6	268,8	325,9	381	447,8	508	580,4
83	37,1	113	185,5	259,5	315,4	367,9	434,1	493,2	566,6
84	26,1	102,4	167,5	262,2	315,6	364,4	420,3	473,3	539,7
85	30,1	101,6	153	249,5	305	355,9	407,5	457,5	519,6
86	39,1	113,7	166,4	246,5	302,6	363,9	400,1	457,9	518,3
87	36,1	101,6	156,5	242	301,2	353,4	407,3	460,8	529,7
88	39,1	113,7	175,8	257,9	314	364,9	416,4	468,3	534,3
89	36,1	111,4	165,9	247,9	304,7	356,8	410,3	461,8	523,8

## ANEXO 2

### Comparación de resultados inferidos y obtenidos por la norma ASTM D7169, de las muestras de validación de los modelos

No.	IBP		5		10%		20%		30%		40%		50%		60%		70%	
	T	I	T	I	T	I	T	I	T	I	T	I	T	I	T	I	T	I
1	27,1	29,2	108,7	107,9	155,6	159,0	240,6	241,2	299,8	298,7	351,3	348,7	403,5	397,5	453,2	447,5	510,5	502,8
2	25,1	30,8	125,8	126,7	168,9	174,1	249,9	251,0	305,8	307,8	357,3	360,0	410	406,3	494,7	479,9	516,9	507,8
3	25,2	24,0	104,8	108,9	188,9	192,5	272,5	270,3	331,2	327,0	387,5	382,2	440,1	430,1	455,9	454,4	557	538,8
4	20,6	16,1	109,1	111,4	164,9	158,7	248,5	250,3	305,3	307,0	345,8	349,0	401,5	397,9	465,3	466,7	518,7	497,8
5	20,8	16,4	109,3	100,1	179,9	176,1	263,5	262,4	318,7	318,8	359,6	358,8	413,8	413,8	475,3	480,2	526,6	521,7
6	23,7	21,3	145,8	142,7	172,6	159,9	255,7	249,0	303,1	304,4	373	371,0	425,1	424,6	471,1	459,0	535,3	538,7
7	15,7	12,7	145,2	143,2	214,3	207,6	288,8	277,8	344,7	334,3	356,7	355,3	419,9	412,0	512,9	502,1	533,7	517,1
8	39,5	46,2	150,3	139,8	230,8	211,3	294,4	284,8	345,8	338,3	400,7	390,3	452,4	444,2	501,1	498,8	588,9	578,5
9	43,6	45,9	136,1	131,2	216,7	208,1	255,9	247,6	306,5	304,4	394,2	390,8	446,1	442,0	462,1	460,4	565,2	566,0
10	43,1	47,4	132,6	125,8	203,9	197,8	293,6	291,0	350,6	345,7	353,6	358,3	406,8	408,6	491,2	479,4	525,1	525,6
11	37,3	37,0	119,7	115,2	192,3	181,2	281,7	268,8	338,9	324,0	375,7	372,8	455,2	451,8	512,2	513,7	555,6	545,8
12	38,1	42,4	120,2	124,9	182,6	170,7	268,8	265,5	325,9	324,6	381	377,4	447,8	428,2	508	491,2	580,4	576,0
13	37,1	35,9	113	113,7	185,5	188,0	259,5	255,0	315,4	313,7	367,9	365,0	434,1	433,2	493,2	493,4	566,6	564,4
14	26,1	29,6	102,4	97,8	167,5	169,0	262,2	264,3	315,6	320,8	364,4	371,8	420,3	422,7	473,3	481,4	539,7	552,5
15	30,1	32,6	101,6	100,9	153	153,2	249,5	255,6	305	312,4	355,9	366,3	407,5	416,3	457,5	473,1	519,6	534,1
16	39,1	41,5	113,7	113,6	166,4	170,6	246,5	256,3	302,6	314,7	363,9	369,3	400,1	393,6	457,9	445,6	518,3	503,4
17	36,1	38,4	101,6	104,5	156,5	155,2	242	245,6	301,2	304,7	353,4	356,8	407,3	410,9	460,8	467,2	529,7	536,9
18	39,1	42,6	113,7	110,2	175,8	173,5	257,9	254,9	314	314,0	364,9	364,9	416,4	422,9	468,3	475,2	534,3	553,5
19	36,1	39,5	111,4	107,6	165,9	164,9	247,9	245,0	304,7	303,2	356,8	353,9	410,3	411,2	461,8	461,0	523,8	535,5

## ANEXO 3

## Comparación de resultados inferidos y obtenidos por la norma ASTM D7169, de las muestras de validación de los modelos

