

**CARACTERIZACIÓN DE CORRIENTES DE LA PLANTA DE AROMÁTICOS DE
LA GCB MEDIANTE ESPECTROSCOPIA NIR Y MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS
DE ANÁLISIS**

ALEXIS BUENO VELANDIA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2008**

**CARACTERIZACIÓN DE CORRIENTES DE LA PLANTA DE AROMÁTICOS DE
LA GCB MEDIANTE ESPECTROSCOPIA NIR Y MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS
DE ANÁLISIS**

ALEXIS BUENO VELANDIA

Trabajo de Grado presentado como
Requisito parcial para optar al título
de Magíster en Química

Directores: Daniel Ricardo Molina Velasco. Químico M.Sc.
Carlos Alberto Baldrich Ferrer. Químico M.Sc.

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2008**

A mi familia.....mis padres y mis hermanos

A mi nueva familia.....Magda e Isabela

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo de investigación fue realizado gracias al apoyo suministrado por el Instituto Colombiano del Petróleo (ICP) mediante los convenios de cooperación tecnológica que sostiene con la Universidad Industrial de Santander. Quiero expresar mi más sincera gratitud a los doctores Carlos Alberto Baldrich Ferrer y Daniel Ricardo Molina Velasco por la oportunidad brindada y la confianza depositada para llevar a término este trabajo.

También quiero agradecer a los técnicos de los laboratorios de cromatografía y espectroscopía del Instituto Colombiano del Petróleo, así como al personal del laboratorio de control de calidad, operadores e ingenieros de la Planta de Aromáticos de la Refinería de Barrancabermeja por su valiosa colaboración.

Así mismo, quiero agradecer a todas las personas que de una u otra forma estuvieron involucradas en el desarrollo de este trabajo.

CONTENIDO

1.	INTRODUCCIÓN.....	1
2.	CONSIDERACIONES TEÓRICAS.....	3
2.1	NAFTA.....	3
2.1.1	Generalidades	3
2.1.2	Naturaleza química.....	4
2.2	PROCESAMIENTO DE NAFTAS EN LA GCB.....	5
2.2.1	Unidad de procesos catalíticos (U-1300)	6
2.2.2	Unidad Sulfolane (U-1400)	9
2.2.3	Unidad de fraccionamiento (U-1500)	9
2.2.4	Unidad Hydeal (U-1600)	9
2.2.5	Unidad Hydrar (U-1700)	9
2.3	CONTROL OPERACIONAL DE LA UNIDAD U-1300	10
2.3.1	Cromatografía de gases	10
2.4	ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CERCANA (NIR)	12
2.4.1	Desarrollo histórico ^[9]	12
2.4.2	Teoría de absorción.....	13
2.4.3	Análisis espectral.....	15
2.5	QUIMIOMETRÍA	17
2.5.1	Calibración multivariable.....	17
2.5.2	Clasificación de los métodos de calibración multivariable	17
2.5.3	Construcción de modelos de calibración multivariable.....	18
2.6	APLICACIONES DE LA ESPECTROSCOPÍA NIR A DERIVADOS DEL PETRÓLEO	24
3.	METODOLOGÍA Y RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	26
3.1	SELECCIÓN DE MUESTRAS.....	26
3.2	CARACTERIZACIÓN POR CROMATOGRAFÍA DE GASES	28
3.3	CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA NIR	30
3.3.1	Instrumentación	30

3.3.2	Verificación del espectrómetro.....	31
3.3.3	Adquisición de espectros NIR.....	32
3.4	ANÁLISIS QUIMIOMÉTRICO DE DATOS	36
3.4.1	Análisis exploratorio de datos espectrales	36
3.4.2	Desarrollo de modelos PLS	38
4.	RESULTADOS EN EL DESARROLLO DE MODELOS DE PREDICCIÓN.....	46
4.1	MODELO PLS PARA PREDICCIÓN DE AROMÁTICOS	46
4.2	MODELO PLS PARA PREDICCIÓN DE NAFTENOS.....	48
4.3	MODELO PLS PARA PREDICCIÓN DE ISOPARAFINAS.....	51
4.4	POTENCIAL DE LA ESPECTROSCOPIA NIR PARA DETERMINAR LA DISTRIBUCIÓN DE HIDROCARBUROS POR ÁTOMOS DE CARBONO	54
5.	CONCLUSIONES	56
6.	RECOMENDACIONES.....	58
7.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	59
	ANEXOS.....	63

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Especificaciones técnicas de la nafta virgen	3
Tabla 2. Isómeros en función del número de átomos de carbono	4
Tabla 3. Regiones de absorción en el infrarrojo	13
Tabla 4. Frecuencias de absorción de algunos grupos funcionales en la región NIR ^[14] ..	16
Tabla 5. Análisis PIANO de las muestras de calibración	28
Tabla 6. Varianza de los componentes principales generados para NIR.....	37
Tabla 7. Parámetros estadísticos de los modelos generados para la predicción de parafinas.....	42
Tabla 8. Validación del modelo de predicción de parafinas PLS-R1 con cuatro componentes principales.	43
Tabla 9. Prueba de repetibilidad del modelo de predicción de parafinas PLS-R1 con cuatro componentes principales.	45
Tabla 10. Prueba de repetibilidad del modelo de predicción de aromáticos PLS-R1 con cinco componentes principales.	48
Tabla 11. Prueba de repetibilidad del modelo de predicción de naftenos PLS-R1 con cuatro componentes principales.	50
Tabla 12. Prueba de repetibilidad del modelo de predicción de isoparafinas PLS-R1 con cinco componentes principales.	53
Tabla 13. Modelos de predicción de composición en función del número de carbonos...	54

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Compuestos azufrados típicos en naftas	5
Figura 2. Compuestos nitrogenados típicos en naftas.....	5
Figura 3. Esquema simplificado de la Planta de Aromáticos de la GCB.....	6
Figura 4. Principales reacciones en el reformado catalítico de naftas	8
Figura 5. Esquema de herramienta VISUAL EPOS	10
Figura 6. Fragmento de un cromatograma típico de una gasolina.....	11
Figura 7. Perfil de energía potencial según el modelo del oscilador (a). armónico, (b). anarmónico ^[11]	14
Figura 8. Bandas de absorción observadas en un espectro NIR de gasolina ¹²	15
Figura 9. Deducción gráfica del primer componente principal	20
Figura 10. Componentes principales en un espacio tridimensional.....	21
Figura 11. Notación matricial para la descomposición por componentes principales	22
Figura 12. Notación matricial extendida para la descomposición por componentes principales	22
Figura 13. Descripción gráfica del método de regresión PLS.....	23
Figura 14. Esquema de la Unidad 1300	26
Figura 15. Composición histórica de las corrientes de la U-1300.....	27
Figura 16. Composición PIANO promedio de las muestra de calibración.....	29
Figura 17. Distribución por átomos de carbono para las corrientes de la U-1300.....	30
Figura 18. Sistema de caracterización NIR	31
Figura 19. Prueba de repetibilidad del espectrómetro NIR	32
Figura 20. Prueba de desplazamiento del tolueno en el espectrómetro NIR	32
Figura 21. Espectros NIR típicos de las corrientes en estudio	33
Figura 22. Comparación de espectros NIR de naftas con hidrocarburos puros.....	34
Figura 23. Espectros NIR de las muestras de calibración (92 muestras)	36
Figura 24. Descomposición por componentes principales de la información espectral ...	37
Figura 25. Descomposición de la información espectral en el espacio tridimensional.....	38
Figura 26. Varianza explicada en el modelo PLS-RT de parafinas.....	39

Figura 27. Error calculado en función del número de componentes para el modelo PLS-RT de parafinas	40
Figura 28. Coeficientes de regresión para el primer componente principal del modelo PLS-RT de parafinas.	41
Figura 29. Error calculado en función de los componentes principales para la predicción de parafinas con diferentes regiones espectrales	42
Figura 30. Distribución de residuales en las muestras de validación del modelo PLS-R1 para predicción de parafinas.....	44
Figura 31. Validación externa del modelo PLS-R1 con cuatro componentes principales para predicción de parafinas.....	44
Figura 32. SECV en función de los componentes principales para diferentes modelos de predicción de aromáticos	46
Figura 33. Descripción gráfica del modelo PLS-R1 con cinco componentes principales para la predicción del contenido de aromáticos.	47
Figura 34. Validación externa del modelo PLS-R1 con cinco componentes principales para predicción de aromáticos.	48
Figura 35. SECV en función de los componentes principales para diferentes modelos de predicción de naftenos.....	49
Figura 36. Descripción gráfica del modelo PLS-R1 con cuatro componentes principales para la predicción del contenido de naftenos.	50
Figura 37. Validación externa del modelo PLS-R1 con cuatro componentes principales para predicción de naftenos.....	51
Figura 38. SECV en función de los componentes principales para diferentes modelos de predicción de isoparafinas	51
Figura 39. Descripción gráfica del modelo PLS-R1 con cinco componentes principales para la predicción del contenido de isoparafinas.....	52
Figura 40. Validación externa del modelo PLS-R1 con cinco componentes principales para predicción de isoparafinas.	53

LISTA DE ANEXOS

Anexo A. Composición por grupo de hidrocarburo para las muestras de calibración.	64
Anexo B. Distribución por átomo de carbono para las muestras de calibración.	67
Anexo C. Composición por grupo de hidrocarburo para las muestras de validación.	71
Anexo D. Distribución por átomo de carbono para las muestras de validación.	73

ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS

ASTM:	American Society for Testing and Materials (Sociedad Americana de Pruebas y Materiales)
GRB:	Gerencia Regional Barrancabermeja
HR-GC:	High Resolution Gas Chromatography (Cromatografía de Gases de Alta Resolución)
NIR:	Near Infrared (Infrarrojo Cercano)
NIRS:	Near Infrared Spectroscopy (Espectroscopia de Infrarrojo Cercano)
PCA:	Principal Component Analysis (Análisis de Componentes Principales)
PE:	Punto de ebullición
PIANO:	Parafinas, Isoparafinas, Aromáticos, Naftenos, Olefinas
PLS:	Partial Least Squares (Mínimos Cuadrados Parciales)
R ² :	Coeficiente de determinación
RMSEC:	Root Mean Square Error of Calibration (Raíz Cuadrada Media del Error de Calibración)
RMSEP:	Root Mean Square Error of Prediction (Raíz Cuadrada Media del Error de Predicción)
RMSEV:	Root Mean Square Error of Validation (Raíz Cuadrada Media del Error de Validación)
SEC:	Standard Error of Calibration (Error Estándar de Calibración)
SECV:	Standard Error of Cross Validation (Error Estándar de Validación)
SEP:	Standard Error of Prediction (Error Estándar de Predicción)

RESUMEN

TITULO: Caracterización de corrientes de la planta de aromáticos de la GCB mediante espectroscopia NIR y métodos quimiométricos de análisis*

Autor: Alexis Bueno Velandia**

Palabras Claves: Nafta; Reformado Catalítico; Espectroscopía; Infrarrojo; NIR; Quimiometría; PCA; PLS.

En el presente trabajo se desarrolló un método analítico para la caracterización química de corrientes de proceso de una unidad de reformado catalítico mediante espectroscopia en la región del infrarrojo cercano (NIR). Las muestras para este estudio fueron obtenidas en la Unidad de Procesos Catalíticos de la Gerencia Complejo Barrancabermeja (GCB). Todas las muestras fueron caracterizadas por espectroscopia NIR y su señal espectral fue correlacionada, mediante análisis por componentes principales (PCA) y regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS), con la información de composición química por grupo y la distribución por átomos de carbono obtenida por cromatografía de gases de alta resolución (HR-GC).

Los mejores modelos de predicción fueron desarrollados empleando el rango espectral de 4000 a 4800cm⁻¹. La validación mostró resultados satisfactorios para la predicción del contenido de hidrocarburos parafínicos, isoparafínicos, aromáticos y nafténicos en las corrientes de interés. Para cada uno de ellos, se obtuvieron errores estándar de predicción (SEP) de 0.37, 1.06, 0.83 y 1.27 respectivamente. En todos los casos el coeficiente de determinación (R^2) entre los valores de referencia y predichos por los modelos fue superior a 0.93. También se desarrollaron modelos para evaluar el potencial de la espectroscopia NIR para determinar la distribución por átomos de carbono en cada familia de hidrocarburos. Los modelos de mejor desempeño fueron los desarrollados para isoparafinas y naftenos de 6 y 7 átomos de carbono, parafinas de 7 y 8 átomos de carbono, y aromáticos de 6 a 8 átomos de carbono.

La metodología de caracterización propuesta por espectroscopia NIR requiere menos de cinco minutos análisis y su instrumentación permite acoplarla en línea al proceso. Lo anterior es una gran ventaja en comparación con el método estándar de análisis por HR-GC, el cual tiene un tiempo de respuesta estimado de cuatro horas y un mayor costo de análisis.

* Trabajo de investigación

** Facultad de Ciencias. Postgrado en Química. Directores: Daniel Ricardo Molina Velasco (Universidad Industrial de Santander), Carlos Alberto Baldrich Ferrer (Instituto Colombiano del Petróleo)

SUMMARY

TITLE: Characterization of catalytic reforming streams by NIR spectroscopy and chemometric techniques of analysis.*

Author: Alexis Bueno Velandia**

Keywords: Naphtha; Catalytic Reforming; NIR Spectroscopy; Chemometrics; PCA; PLS.

This work shows the development of an analytical methodology for the chemical characterization of different process streams of a catalytic reforming unit by near infrared (NIR) spectroscopy. Samples from the Catalytic Process Unit of ECO PETROL refinery were used in this study. All samples were characterized by NIR spectroscopy and their spectra were correlated with chemical composition obtained by a high resolution gas chromatography (HR-GC) method. Principal component analysis (PCA) and partial least squares (PLS) were employed for develop models.

The best prediction models were developed using the spectral range of 4000 to 4800cm⁻¹. Validation results were successful for predicting paraffinic, isoparaffinic, aromatic and naphthenic hydrocarbons content. Standard errors of prediction (SEP) were 0.37, 1.06, 0.83 and 1.27 respectively. Multiple determination coefficients (R²) for GC and NIR values were higher than 0.93 for all of the models. There were also developed models to evaluate NIR spectroscopy potential for prediction of individual carbon number composition in each hydrocarbon family. C6 and C7 isoparaffins and naphthenes, C7 and C8 paraffins and C6 to C8 aromatic hydrocarbons were the best performance models in external validation stage.

The proposed methodology by NIR spectroscopy takes less than five minutes to perform and it can be used for online process control. Besides, it is faster than the standard method, which takes about four hours. The results showed a high repeatability and a good correlation with the HR-GC data.

* Research work

** Science Faculty. Graduated Chemistry School. Directed by: Daniel Ricardo Molina Velasco (Industrial University of Santander), Carlos Alberto Baldrich Ferrer (Colombian Petroleum Institute)

1. INTRODUCCIÓN

El desarrollo de metodologías analíticas de caracterización química que permitan generar respuestas rápidas y confiables ha despertado recientemente un gran interés en el sector industrial por la creciente necesidad de contar con información detallada, en tiempo real, para el seguimiento, control y optimización de procesos. La industria de la refinación del petróleo no es ajena a este tipo de requerimiento y destina buena parte de su recurso económico y humano en el desarrollo de la química analítica enfocada a sus procesos y productos.

Tradicionalmente los métodos de caracterización empleados por la industria del petróleo siguen procedimientos estándar de análisis los cuales, frecuentemente, requieren ciertas condiciones específicas para su aplicación como una gran experticia del analista, una infraestructura mínima que garantice calidad en los resultados y un seguimiento riguroso del procedimiento establecido. En algunos casos dichos procedimientos de caracterización presentan, adicionalmente, elevados tiempos de respuesta y pueden no suministrar información detallada sobre su naturaleza y composición química. Todo lo anterior trae como consecuencia que muchos de estos métodos sean poco prácticos y atractivos para emplearlos como herramientas en el control de procesos. De aquí la importancia de contar con métodos alternos de caracterización para superar los inconvenientes mencionados.

Dentro de las técnicas de análisis químico instrumental empleadas en la industria, la espectroscopia infrarroja en la región cercana (NIR) ocupa un lugar preferencial para el desarrollo de metodologías de caracterización. Su velocidad de respuesta, su instrumentación relativamente sencilla y de bajo costo comparado con otros sistemas analíticos, la facilidad de operación y la posibilidad de acoplarla en línea para el control de procesos son algunos de sus principales atractivos. El tratamiento de la señal NIR con técnicas multivariadas se ha empleado con éxito en el desarrollo de aplicaciones en productos derivados del petróleo a nivel cuantitativo, como la predicción de propiedades fisicoquímicas y cuantificación de componentes específicos, y a nivel cualitativo, para la

identificación y clasificación de productos. Tales aplicaciones tienen, como objetivo final, controlar y optimizar los procesos de refinación con base en propiedades medibles de las corrientes intermedias y de los productos involucrados.

A nivel nacional, ECOPETROL ha implementado exitosamente la tecnología NIR como herramienta de control y monitoreo, en tiempo real, de ciertas operaciones como el mezclado de corrientes y transporte de hidrocarburos generando beneficios económicos y operacionales para la empresa. Tales resultados son el punto de partida para el desarrollo de nuevas aplicaciones enfocadas al control y optimización de diversas etapas de la refinación del petróleo. Debido a la situación actual de las reservas de crudo en Colombia, es indudable el impacto positivo del desarrollo e implementación de metodologías alternas de caracterización a nivel de proceso.

La transformación química de naftas de bajo octanaje provenientes de las unidades de destilación atmosférica en la Unidad de Procesos Catalíticos de la Planta de Aromáticos de la Gerencia Complejo Barrancabermeja (GCB) se tomó como caso base en este estudio. A partir del espectro de absorción NIR de ciertas corrientes de proceso, se desarrolló una metodología para la predicción de la composición química como una alternativa al método tradicional de caracterización basado en cromatografía de gases. Adicionalmente se evaluó el potencial de la espectroscopia NIR para determinar la distribución de los hidrocarburos presentes en cada una de estas familias en función del número de átomos de carbono.

El desarrollo propuesto pretende ser una herramienta alternativa de caracterización y control de las corrientes de proceso con bajos tiempos de respuesta, que permita operar en condiciones menos estrictas que los procedimientos estándar a un menor costo de análisis. Aunque no está dentro de los alcances del presente trabajo, se espera que en el mediano plazo esta herramienta pueda ser adaptada y empleada a nivel industrial para evaluar el impacto operacional y económico sobre el mismo.

2. CONSIDERACIONES TEÓRICAS

2.1 NAFTA

2.1.1 Generalidades

La nafta es un producto líquido derivado del petróleo que, generalmente, constituye entre 15 a 30% en peso de éste. Considerada como una mezcla compleja de estructuras hidrocarbonadas con presencia de ciertos heteroátomos, su composición química depende de la naturaleza del crudo de origen, del rango de ebullición de la nafta y del proceso de obtención empleado. La nafta obtenida por destilación atmosférica del crudo en el rango de 30°C a 200°C se denomina nafta virgen (*straight run naphtha* o *full range naphtha*) y está conformada por hidrocarburos desde 5 hasta 12 átomos de carbono.^[1] Éste producto usualmente se emplea en la generación de componentes de alto octanaje y compuestos aromáticos de alta pureza. La nafta también puede ser extraída de residuos o fracciones más pesadas del crudo por procesos de craqueo catalítico y viscorreducción que generan un producto con altos contenidos de olefinas. La tabla 1 muestra las especificaciones técnicas de la nafta virgen producida por ECOPETROL.^[2]

Tabla 1. Especificaciones técnicas de la nafta virgen

Especificación	Método	Mínimo	Máximo
Gravedad API a 60 °F	D-287	55	65
Presión de vapor RVP a 37,8 °C (100 °F) - kPa	D-5191		50
Número de octano - RON	D-2699	48	
Parafinas (% peso)	UOP-273		65
Olefinas (% peso)	D-1319		2
Nafténicos (% peso)	UOP-273	38	
Aromáticos (% peso)	D-1319	4	
Destilación (°C) - Punto inicial de ebullición (PIE)	D-86	35	
Destilación (°C) - 10% volumen evaporado	D-86	Reportar	
Destilación (°C) - 50% volumen evaporado	D-86	Reportar	
Destilación (°C) - Punto final de ebullición (PFE)	D-86		210
Color Saybolt	D-156	+20	
Contenido total de azufre (% peso)	D-4294		0,05
Corrosión al cobre (3 hrs a 50 °C/122 °F)	D-130		1

2.1.2 Naturaleza química

La nafta está constituida por un gran número de compuestos (200 en promedio) que presentan en su estructura principalmente carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre. También es posible encontrar oxígeno y elementos metálicos dependiendo de la naturaleza de la nafta, aunque en baja proporción. Normalmente la composición química de la nafta se da en función de la distribución de hidrocarburos saturados lineales (parafinas), hidrocarburos saturados ramificados (isoparafinas), hidrocarburos saturados cíclicos (naftenos), hidrocarburos insaturados (olefinas) e hidrocarburos aromáticos.^[3] Típicamente una nafta virgen contiene de 40 a 70% de parafinas, 20 a 50% de naftenos, 5 a 20% de aromáticos y menos del 2% de olefinas.

En términos generales el carácter parafínico de la nafta decrece a medida que aumenta su punto de ebullición. Al mismo tiempo la complejidad en composición química es mayor ya que el número de posibles isómeros incrementa exponencialmente con el número de átomos de carbono^[4] (Tabla 2). De 100 a 300 componentes pueden ser detectados en naftas vírgenes mediante cromatografía de gases.

Tabla 2. Isómeros en función del número de átomos de carbono

Átomos de Carbono	Número de Isómeros
1	1
2	1
3	1
4	2
5	3
6	5
7	9
8	18
9	35
10	75
15	4,347
20	366,319
25	36,797,588
30	4,111,846,763
40	62,491,178,805,831

En la fracción de nafta el azufre está presente en estructuras tales como tiofenos, mercaptanos no cíclicos y sulfuros (figura 1). El nitrógeno está presente en compuestos clasificados como básicos, derivados de la piridina y piperidina, y como no básicos,

derivados del pirrol (figura 2). Generalmente los contenidos de azufre y nitrógeno se encuentran por debajo de los 100ppm.^[5]

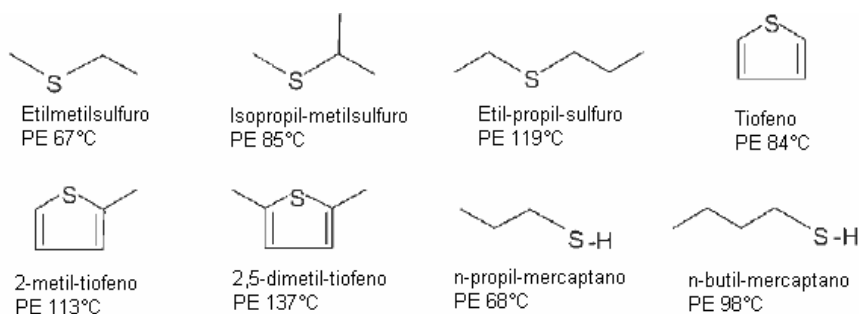


Figura 1. Compuestos azufrados típicos en naftas

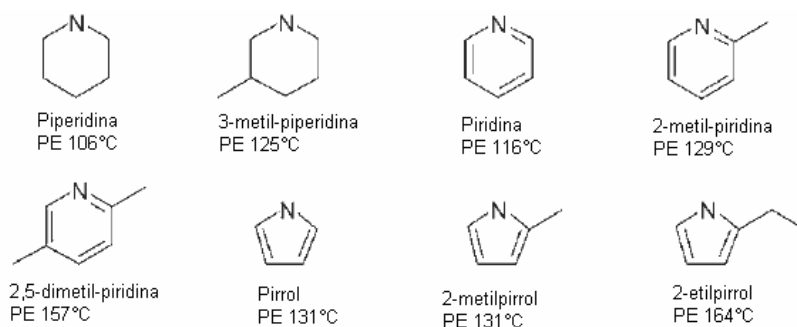


Figura 2. Compuestos nitrogenados típicos en naftas

2.2 PROCESAMIENTO DE NAFTAS EN LA GCB

Las naftas obtenidas por la destilación atmosférica del crudo son, casi en su totalidad, transformadas químicamente para obtener productos con alto número de octano y ricos en componentes aromáticos sin cambiar el rango de ebullición de la nafta virgen. Estas transformaciones ocurren en la Planta de Aromáticos de la GCB (figura 3), que tiene como función principal producir compuestos aromáticos de alta pureza mediante la transformación de la Nafta Virgen de bajo octanaje en una serie de productos y subproductos de tipo aromático y no aromático respectivamente.^[6]

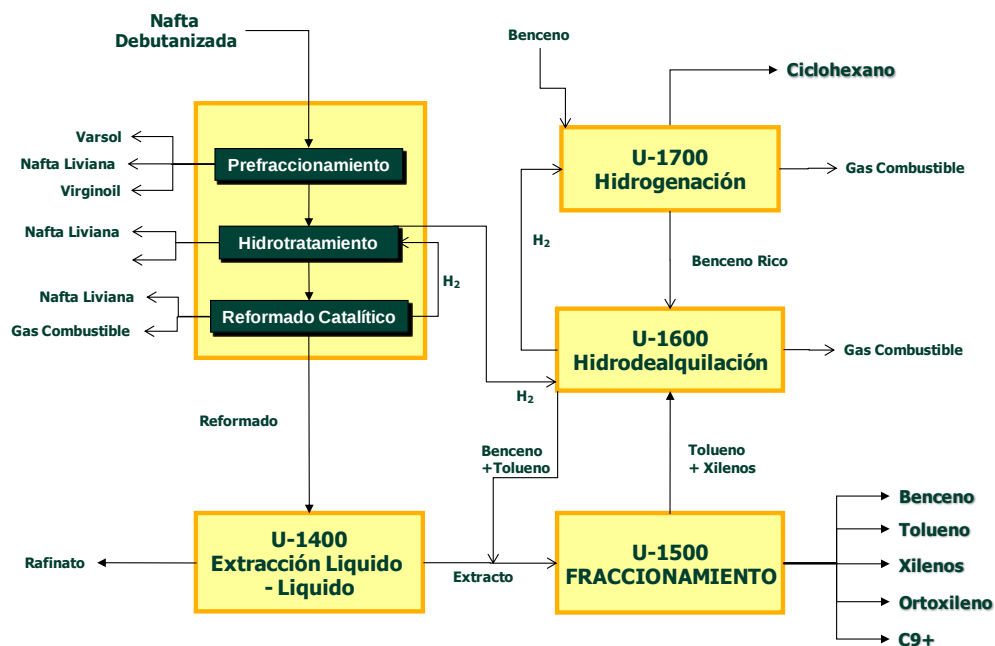


Figura 3. Esquema simplificado de la Planta de Aromáticos de la GCB

Esta planta procesa diariamente 9500 barriles de nafta virgen que ha sido previamente sometida a un proceso de debutanización para retirar los hidrocarburos menores de 4 átomos de carbono. A continuación se describe de manera general la función de cada una de las unidades de proceso que conforman la planta de aromáticos de la GRB.

2.2.1 Unidad de procesos catalíticos (U-1300)

En esta unidad ocurren las principales transformaciones químicas de la nafta debutanizada para generar una corriente con alto contenido de componentes aromáticos, conocida como platformado, mediante tres operaciones básicas realizadas en el siguiente orden:

Prefraccionamiento: proceso que realiza un corte a la nafta debutanizada para retirar los hidrocarburos livianos menores de 6 carbonos y pesados mayores de 9 carbonos para dejar libre el corte intermedio, el cual es la materia prima apropiada para la extracción de aromáticos. La nafta empleada como punto de partida para el proceso se encuentra en el rango de ebullición de 50 a 200°C y es reducida a un producto que destila en el intervalo

de temperatura de 80 a 150°C aproximadamente. Como subproductos se obtienen varsol y virginoil, que son comúnmente empleados como disolventes.

Hidrotratamiento o unifining: tratamiento con hidrógeno de la nafta producto del prefraccionamiento a través de un lecho catalítico para retirar contaminantes tales como metales, azufre, nitrógeno y oxígeno, entre otros, con el objeto de proteger el catalizador utilizado posteriormente en el reformado catalítico. En esta etapa el azufre es eliminado como sulfuro de hidrógeno, el nitrógeno es convertido a amoníaco, el oxígeno a vapor de agua y los metales son depositados en el catalizador. Ya que las condiciones del hidrotratamiento son muy selectivas para la remoción de contaminantes, los cambios en composición química entre las corrientes de carga y producto en esta operación son mínimos.

Reformado catalítico o platforming: proceso de conversión catalítica de la nafta producto de *unifining*, sobre un catalizador a base de platino y renio, en una corriente de alto octanaje por reacciones específicas de generación de componentes aromáticos. En esta etapa, los hidrocarburos aromáticos pasan esencialmente sin cambiar; la mayoría de los hidrocarburos nafténicos reaccionan rápidamente y de manera eficiente a compuestos aromáticos, en tanto que las parafinas son los compuestos más difíciles de convertir. En la mayoría de las aplicaciones de baja severidad, existe solamente una pequeña cantidad de conversión de parafinas a aromáticos. En aplicaciones de alta severidad, la conversión de parafinas es más alta, pero aún ineficiente. Básicamente, las reacciones que ocurren en el proceso de reformado dependen de la severidad de operación, la calidad de la carga y el tipo de catalizador. Las siguientes son las principales reacciones de conversión de esta etapa (figura 4):

- Deshidrogenación de Naftenos: los naftenos son, obviamente, los componentes de la carga más deseables puesto que la reacción de deshidrogenación es fácil de promover y se produce hidrógeno como subproducto. La reacción es promovida por una función metal de catalizador y esta favorecida por alta temperatura de reacción y baja presión. Es una reacción es muy endotérmica, extremadamente rápida y esencialmente cuantitativa.

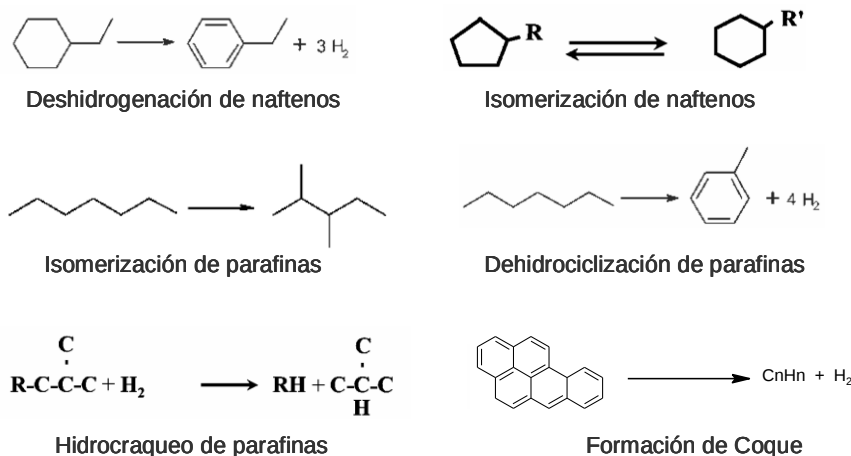


Figura 4. Principales reacciones en el reformado catalítico de naftas

- Isomerización de naftenos y parafinas: la isomerización de naftenos involucra el reordenamiento del anillo como un primer paso para la generación de componentes aromáticos. Ya que la probabilidad de abertura del anillo nafténico para formar una parafina es bastante alta, la reacción no es cuantitativa y depende casi completamente de las condiciones de proceso. La isomerización de parafinas genera hidrocarburos de cadena ramificada o isoparafinas que contribuyen al mejoramiento del octanaje de la nafta. Esta última reacción es rápida y puede ser controlada termodinámicamente.
- Dehidrociclización de Parafinas: es una de las reacciones más difíciles de promover durante el reformado catalítico y consiste en el reordenamiento molecular de una parafina para generar una estructura aromática. La reacción es favorecida por el incremento en el peso molecular de la parafina, debido a la mayor probabilidad estadística para la formación de un nafteno, por la baja presión y las altas temperaturas.
- Hidro craqueo: reacción de rompimiento de enlaces carbono-carbono para generar parafinas de bajo peso molecular. El hidro craqueo de parafinas es relativamente rápido y se ve favorecido a presiones y temperaturas elevadas.
- Formación de coque: reacción inevitable e indeseable de formación de carbono que reduce la actividad del catalizador por su deposición sobre los sitios activos del mismo.

Generalmente, los hidrocarburos aromáticos policíclicos son los precursores directos del coque. Afortunadamente, la velocidad de formación natural de coque sobre el catalizador es muy lenta a las condiciones rutinarias de operación del reformado catalítico.

2.2.2 Unidad Sulfolane (U-1400)

En esta unidad se realiza un proceso de extracción líquido-líquido, empleando un solvente desarrollado por la compañía Shell, sobre la corriente de platformado obtenida como producto de la unidad U-1300 para separar los componentes aromáticos (extracto) de los no aromáticos (refinato). La unidad está diseñada para procesar 4704 barriles por día (BPD) de platformado con un contenido de aromáticos que puede fluctuar entre 50 y 70%.

2.2.3 Unidad de fraccionamiento (U-1500)

Unidad que realiza el fraccionamiento por destilación del extracto aromático, obtenido en la unidad U-1400, para producir hidrocarburos aromáticos puros específicamente benceno, tolueno, xileno y ortoxileno. Previo a la destilación del extracto se hace un proceso de adsorción para eliminar las diolefinas y así estabilizar los productos, con el fin de evitar que por oxidación se dañe el color de los mismos. Como subproducto genera una corriente de compuestos aromáticos mezclados, tolueno y xilenos, que no puede ser separada eficientemente en las torres de destilación de la unidad.

2.2.4 Unidad Hydeal (U-1600)

Esta unidad realiza una dealquilación térmica a la corriente de aromáticos mezclados generada en la unidad U-1500 para generar benceno como producto principal. En operación normal la unidad logra porcentajes de conversión en el rango de 60 a 65%.

2.2.5 Unidad Hydrar (U-1700)

Unidad que realiza un proceso hidrogenación catalítica del benceno, producido en la unidad U-1600, para la producción de ciclohexano de alta pureza. La reacción se lleva a cabo en fase líquida utilizando un catalizador a base de platino y en presencia de hidrógeno.

2.3 CONTROL OPERACIONAL DE LA UNIDAD U-1300

El control de las transformaciones químicas que ocurren dentro de la Unidad de Procesos Catalíticos es esencial para el funcionamiento de la Planta de Aromáticos de la GCB. En la actualidad, la unidad U-1300 emplea una herramienta para el monitoreo, control y optimización del proceso llamada *VISUAL EPOS* (Evaluation Platforming Operation Summary). Dicha herramienta requiere una caracterización fisicoquímica detallada de las corrientes de proceso, así como condiciones operacionales, para suministrar información en función de balances de masa de la unidad, desempeño del catalizador y propiedades del platformado obtenido como producto, entre otras propiedades ^[7] (figura 5).

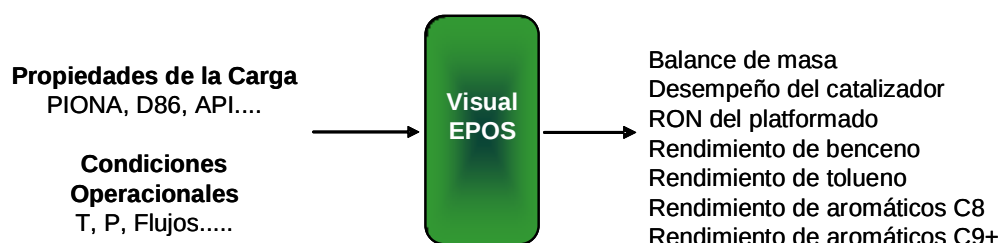


Figura 5. Esquema de herramienta VISUAL EPOS

El desempeño de la herramienta se ve limitado por la cantidad, la calidad y oportunidad de la información que se le suministre como variables de entrada. VISUAL EPOS emplea la caracterización química de las corrientes por cromatografía de gases como una de tales variables.

2.3.1 Cromatografía de gases

La cromatografía de gases es una eficiente técnica de separación que permite identificar y cuantificar componentes volátiles individuales en una mezcla, cuando estos son conocidos. Es una de las técnicas preferidas en la industria del petróleo para la caracterización de hidrocarburos gaseosos y líquidos de bajo peso molecular que pueden ser volatilizados sin descomposición. En el caso de las corrientes de la unidad U-1300, este análisis se realiza siguiendo la norma ASTM D 6729^[8] que aplica para productos con un punto final de ebullición máximo de 225°C (rango de ebullición de la gasolina).

El procedimiento anteriormente mencionado consiste en la separación de una muestra vaporizada sobre una columna capilar de una fase estacionaria específica

(polidimetilsiloxano), empleando helio como gas de arrastre, y posterior detección de los componentes a medida que salen de la columna mediante un detector de ionización de llama (FID). Cada componente se identifica comparando su tiempo de retención con el obtenido para estándares de referencia bajo las mismas condiciones y se cuantifica a partir del área normalizada de los picos generados y de los factores de respuesta de los componentes en el sistema de detección (figura 6). De esta manera se obtiene una caracterización química de la muestra en función de sus componentes individuales que pueden ser agrupados para proporcionar información cuantitativa por grupo de hidrocarburo (parafinas, isoparafinas, aromáticos naftenos y olefinas) y por estructuras presentes en cada grupo de acuerdo al número de átomos de carbono. Este análisis se conoce como PIANO y se requiere de 3 a 4 horas de tiempo instrumental para la obtención de resultados

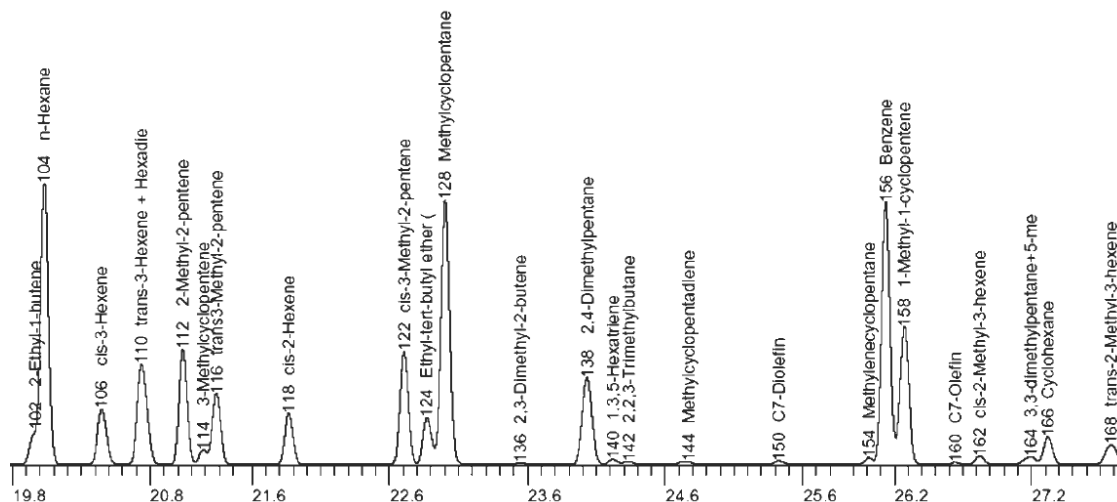


Figura 6. Fragmento de un cromatograma típico de una gasolina

Actualmente, este análisis se realiza a las corrientes de la unidad U-1300 con una periodicidad mensual debido al tiempo instrumental requerido y al costo del mismo. Esto hace que la herramienta de control operacional VISUAL EPOS no cuente con información química oportuna del proceso. Por lo mencionado anteriormente, surgió la necesidad del desarrollo de metodologías de caracterización para obtener información de composición química detallada en menores tiempos de respuesta. Las técnicas espectroscópicas, junto con métodos avanzados de tratamiento de datos, presentan un gran potencial para suplir dicha necesidad.

2.4 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CERCANA (NIR)

2.4.1 Desarrollo histórico^[9]

La existencia de radiación en la región del infrarrojo cercano (NIR) fue demostrada hacia el año de 1800 por Sir Fredrick William Herschel, consagrado músico y astrónomo aficionado, cuando trataba de encontrar la contribución de cada una de las frecuencias que componen la luz blanca en el incremento de la temperatura de una sustancia expuesta a ella. Herschel observó experimentalmente que, al dispersar un haz de luz blanca por un prisma, el efecto de calentamiento relativo era mayor al desplazarse del color azul al rojo. Sorpresivamente encontró que la región más allá del color rojo, invisible para el ojo humano, presentaba un mayor efecto sobre el incremento de la temperatura de una sustancia que las demás regiones del haz de luz dispersado. Sin saberlo, Herschel había descubierto la radiación NIR a la cual se refirió, inicialmente, como la región de rayos caloríficos.

Aunque la existencia de la radiación NIR se demostró muchos años antes que la radiación en la región del infrarrojo medio (M-IR), fue esta última región la que recibió el mayor interés para su desarrollo teórico e instrumental por los primeros espectroscopistas gracias a la utilidad mostrada en la identificación de grupos funcionales en sustancias orgánicas. Las bandas anchas, débiles y superpuestas hacían creer a los espectroscopistas de la época que la región NIR no contenía ningún tipo de información valiosa para el análisis químico.

Sin embargo, hacia el año de 1938 se publican las primeras aplicaciones de la espectroscopia NIR mediante la identificación de una simple longitud de onda que obedeciera la Ley de Beer para el desarrollo de aplicaciones cuantitativas en diversas áreas. Tal vez uno de los primeros aportes, y más valiosos en esta área, fue el realizado en el año de 1965 por Karl Norris en el desarrollo un método para determinar la humedad en productos agrícolas. Su trabajo describe, por primera vez, la generación de un modelo con dos longitudes de onda para correlacionar, al mismo tiempo, los datos espectrales y la concentración del analito, dejando de lado la aplicación de la ley de Beer como un requisito para el análisis cuantitativo. A partir de este momento, el número de aplicaciones desarrolladas por espectroscopia NIR crecieron exponencialmente.

2.4.2 Teoría de absorción

La región infrarroja cubre las radiaciones en el intervalo de 780 nm a 1.000 μm (o en unidades de número de onda de 12.800 cm^{-1} a 10 cm^{-1}), la cual se divide en tres áreas más pequeñas identificables debido a su interacción con la materia (tabla 3).

Tabla 3. Regiones de absorción en el infrarrojo

Región Infrarroja	Longitud de onda	Número de onda, (cm^{-1})	Transición característica
Cercana (NIR)	780 a 2500 nm	12800 a 4000	Sobretonos y Combinaciones
Medio (MIR)	2.5 a 50 μm	4000 a 200	Vibraciones fundamentales
Lejano (FIR)	50 a 1000 μm	200 a 10	Rotaciones

La espectroscopia NIR, es una clase de espectroscopia vibracional que emplea fotones de energía en el rango de 2.65×10^{-19} a 7.96×10^{-20} Julios (J) correspondientes al rango de frecuencias mostrado en la tabla 3. Esta energía es mayor que la necesaria para promover las moléculas a su primer estado vibracional excitado y menor que la requerida para una llevar a cabo una excitación electrónica. Solo las 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.^[10]

Matemáticamente la energía de los estados vibracionales en una molécula diatómica se puede describir por el modelo del oscilador armónico (figura 7a) mediante la ecuación 1.

$$E_{vib} = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{Ecuación 1})$$

donde ν es el número cuántico vibracional, h es la constante de Planck, k es la constante de fuerza y μ es la masa reducida del sistema. Este modelo permite únicamente las transiciones entre niveles energéticos adyacentes ($\Delta\nu = \pm 1$) y asume que los niveles energéticos se encuentran igualmente espaciados siendo su diferencia en energía siempre la misma. Esta diferencia energética puede ser calculada por la ecuación 2.

$$\Delta\nu = E_{\nu_2} - E_{\nu_1} = \Delta\nu h \nu \quad (\text{Ecuación 2})$$

donde ν es la frecuencia de vibración fundamental del enlace que produce una banda de absorción en la región del infrarrojo medio.

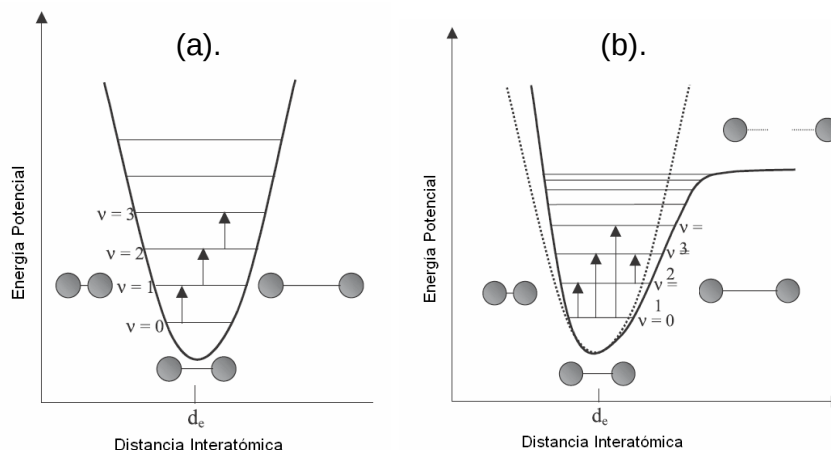


Figura 7. Perfil de energía potencial según el modelo del oscilador (a). armónico, (b). anarmónico^[11]

Aunque el modelo del oscilador armónico es una buena aproximación, no explica muchos aspectos sobre el comportamiento molecular. El modelo del oscilador anarmónico representa de manera más aproximada estos aspectos y asume que los niveles energéticos no se encuentran igualmente espaciados (figura 7b). De esta manera la diferencia energética disminuye a medida que aumenta ν , y se puede calcular por medio de la ecuación 3.

$$\Delta E_{vib} = h\nu \left[1 - \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \gamma \right] \quad (\text{Ecuación 3})$$

donde “ γ ” es el factor de anharmonicidad. Esta anharmonicidad permite las transiciones entre estados de energía vibracional no consecutivos, ($\Delta\nu = \pm 2, \pm 3, \dots$), generando las bandas de absorción conocidas como sobretonos las cuales son, aproximadamente, múltiplos de las frecuencias fundamentales de vibración aunque su intensidad es mucho menor. La intensidad de las bandas para el primer sobretono puede ser, dependiendo del enlace, diez a cien veces menor que la frecuencia fundamental. Aunque teóricamente son posibles transiciones entre cualquier par de niveles energéticos, experimentalmente sólo se observan las bandas de absorción correspondientes a las frecuencias de vibración fundamental en el M-IR (ν) y a los dos primeros sobretonos en el NIR ($2\nu, 3\nu$).

Cuando se tienen moléculas poliatómicas, dos o más modos de vibración pueden interactuar para causar cambios simultáneos en energía y generar las llamadas bandas de combinación, cuyas frecuencias corresponden a la suma de múltiplos de cada frecuencia que interactúa ($\nu_{\text{comb}} = n_1\nu_1 \pm n_2\nu_2 \pm \dots$). Estas últimas bandas y los sobretonos son las señales típicamente observadas en la región del infrarrojo cercano (figura 8).

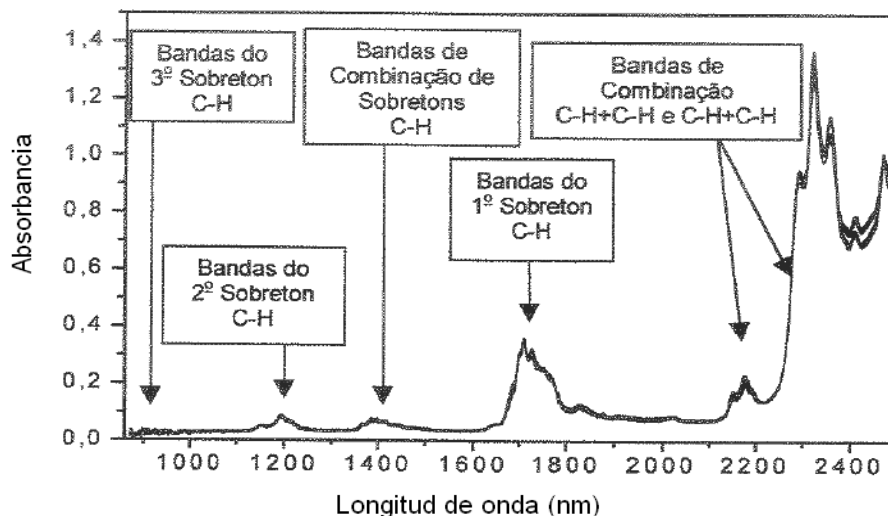


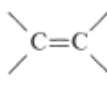
Figura 8. Bandas de absorción observadas en un espectro NIR de gasolina^[12]

Otros fenómenos tales como la resonancia Fermi (interacción entre una banda fundamental y un sobretono con diferencia en energía muy baja) y la resonancia Darling-Dennison (interacción entre dos sobretonos de orden superior y una banda de combinación) pueden generar bandas en la región cercana.^[13]

2.4.3 Análisis espectral

La presencia de bandas de combinación y sobretonos en la región NIR limita su aplicación para la identificación cualitativa de grupos funcionales inorgánicos y orgánicos, en contraste con las señales en la región M-IR donde las bandas de absorción pueden ser fácilmente atribuidas a estructuras específicas. Pese a lo anterior, se han desarrollado tablas de asignación de bandas de absorción a grupos funcionales en la región NIR que pueden ser empleadas, como una primera aproximación, para el análisis cualitativo en muestras orgánicas (tabla 4).

Tabla 4. Frecuencias de absorción de algunos grupos funcionales en la región NIR^[14]

Grupo funcional	Banda cm^{-1}	Comentario
Acetilenos	9800–9430 6580–6400 (1.0)	Sobretono $\equiv\text{CH}$ Estiramiento
Alcoholes	7140–7010 (2.0)	Sobretono 'OH Estiramiento
Aldehidos Alifáticos	4640–4520 (0.5)	Combinación $\text{C}=\text{O}$ y CH Estiramiento
Aromáticos	ca 8000 ca 4525 ca 4445	
Formaldehido	4775–4630 (1.0)	
Alcanos — CH_3	9000–8350 (0.02) 5850–5660 (0.1) 4510–4280 (0.3)	Bandas muy débiles
— CH_2 —	9170–8475 (0.02) 5830–6640 (0.1) 4420–4070 (0.25)	
$\equiv\text{CH}$	8550–8130 7000–6800 5650–5560	
Ciclopropano	6160–6060 4500–4400	
Alquenos  $>\text{C}=\text{CH}_2$ $-\text{CH}=\text{CH}_2$	6850–6370 (1.0) 7580–7300 (0.02) 6140–5980 (0.2) 4760–4700 (1.2)	

*Valores entre paréntesis corresponden a la absorptividad molar

La información presente en un espectro NIR puede ser empleada para estimar 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 lograr esto, es necesario recurrir a diversos métodos multivariados de análisis que se encuentran agrupados en una nueva rama de la química analítica, la 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.

2.5 QUIMIOMETRÍA

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. Sus primeras aplicaciones se dieron por grupos de investigación en el área de química analítica a finales de la década de 1960 con el fin de analizar datos dependientes de más de una variable simultáneamente. Para el caso específico de la espectroscopia NIR, raramente se puede emplear una única longitud de onda (análisis univariado) para fines cuantitativos. En la mayoría de los casos se requiere emplear varias o todas las variables espectrales con el fin de obtener información suficiente para el desarrollo de un procedimiento analítico dado (análisis multivariado).

2.5.1 Calibración multivariable

La calibración multivariable se puede definir como la actividad de encontrar relaciones entre una o más variables de respuesta “**y**” y una matriz de variables predictoras “**x**”, de manera que se cumpla la ecuación 4.^[15]

$$y = g(x) \quad (\text{Ecuación 4})$$

La variable “**y**” puede ser un parámetro cuantitativo o cualitativo que representa una propiedad de interés en el sistema, y la matriz “**x**” contiene información relevante de la muestra determinada por un método de análisis químico. La función “**g(x)**” puede ser difícil de determinar por el número de variables en la matriz “**x**” y por la incertidumbre asociada a la determinación de los parámetros “**y**” y “**x**”. La forma de la función “**g(x)**” depende del método de regresión empleado, por lo cual puede existir más de una posibilidad de ajuste de los datos diferenciándose básicamente en la complejidad de la función y en sus parámetros estadísticos.

2.5.2 Clasificación de los métodos de calibración multivariable

Aunque no existe un criterio unificado de clasificación de los métodos de calibración multivariable, el propuesto por Martens & Naes^[16] ha sido uno de los más aceptados. Su clasificación se basa en los siguientes aspectos fundamentales:

- Según la relación entre las variables dependiente e independiente: ésta relación puede ser descrita mediante un modelo lineal o no lineal.
- Según la forma de encontrar la relación entre las variables: pueden ser métodos directos, donde los parámetros de calibración se calculan directamente a partir de la señal de cada uno de los analitos en forma individual, o métodos indirectos, donde tales parámetros se calculan a partir de las señales analíticas de las mezclas de los componentes
- Según la variable que se defina como dependiente o independiente: si la calibración sigue el criterio directamente relacionado con la ley de Beer donde la señal analítica actúa como variable dependiente y la concentración como variable independiente se tiene un método de calibración directa. En caso contrario se tiene un método de calibración inversa.

Debido a la gran cantidad de métodos multivariantes existentes, la selección y aplicación de un método específico depende del objetivo propuesto, de las características de las muestras y de la complejidad del sistema en estudio.

2.5.3 Construcción de modelos de calibración multivariable

La norma ASTM E-1655^[17] sugiere las siguientes etapas para la construcción de modelos de calibración multivariable a partir de mediciones espectrales sobre el analito de interés:

- Selección de muestras para calibración: se debe contar con muestras altamente representativas que contenga la máxima variabilidad física y química esperada en las muestras para las cuales será aplicado el modelo.
- Caracterización de muestras de calibración: la caracterización se debe realizar por un método de referencia previamente establecido, el cual sea altamente confiable y haya sido evaluado estadísticamente.
- Toma de espectros infrarrojo: incluye la selección de condiciones experimentales óptimas de adquisición espectral y tratamientos previos de acondicionamiento de la muestra.
- Cálculo del modelo matemático: en esta etapa se realizan pretratamientos a la señal espectral y aplicación de técnicas de regresión sobre los datos espectrales. Los pretratamientos incluyen: el suavizado para reducir el ruido en los datos, la

normalización para lograr que los datos estén aproximadamente a la misma escala, la centralización para evitar que ciertos puntos tengan más peso que otros en el modelo y la derivación de diferente orden para extraer información detallada que no puede ser observada en el espectro normal. Dentro de las técnicas de correlación más comunes se tiene la regresión lineal múltiple (MLR), la regresión por componentes principales (PCR), y la regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS).

- Validación del modelo de calibración: la validación se desarrolla aplicando el modelo generado sobre un grupo de muestras y estos resultados son comparados estadísticamente con los valores de referencia. Si se emplean muestras diferentes a las empleadas en la calibración del modelo se tiene el método de validación externa. Si se emplean muestras incluidas en la calibración del modelo se tiene el procedimiento de validación cruzada.
- Implementación del modelo al análisis de muestras desconocidas: en esta etapa final el modelo se instala como herramienta de análisis de rutina y se realizan chequeos periódicos para evaluar su desempeño.

El fundamento matemático para el desarrollo de métodos de calibración multivariable aplicado a técnicas espectroscópicas de análisis instrumental tiene su origen en el álgebra matricial. Si “**S**” espectros de calibración son medidos a “**W**” discretas longitudes de onda (o frecuencias), es posible construir una matriz de datos espectrales “**X**” de dimensiones “**W x S**” que contiene un espectro en columna. De la misma manera es posible construir un vector “**Y**” de dimensión “**S x 1**” que contiene los valores de referencia de las muestras de calibración. El objetivo de la calibración multivariable es calcular un vector “**p**” de dimensión “**W x 1**” que resuelva la ecuación 5.

$$y = X^t p + e \quad (\text{Ecuación 5})$$

donde “**X^t**” es la transpuesta de la matriz “**X**” y “**e**” es un vector de dimensión “**S x 1**”, llamado vector error. Este último vector se calcula como la diferencia entre los valores de referencia y los valores estimados por el modelo. Generalmente el vector “**p**” se estima minimizando la suma de los cuadrados de los errores mediante la ecuación 6.

$$e^t e = / e^2 / = (y - X^t p)^t (y - X^t p) \quad (\text{Ecuación 6})$$

Ya que normalmente “ X ” no es una matriz cuadrada, la ecuación 6 no puede ser resuelta directamente. Una alternativa para solucionar esto es determinar la matriz pseudo-inversa de “ X ”, “ X^+ ”, y calcular el vector de predicción “ p ” mediante la ecuación 7.

$$X^+ y = (XX^t)^{-1} Xy = p \quad (\text{Ecuación 7})$$

Habitualmente los espectros de calibración son medidos sobre un amplio rango de frecuencias (o longitudes de onda). Esto ocasiona que el número de valores de absorbancia por espectro, W , exceda el número de espectros de calibración, S , haciendo laborioso, y en algunos casos imposible, la estimación del vector p . En este caso es necesario reducir la dimensionalidad de la matriz “ X ”, generalmente mediante un análisis por componentes principales (PCA), y realizar posteriormente una regresión multivariable, ya sea por componentes principales (PCR) o por mínimos cuadrados parciales (PLS).

2.5.3.1 Análisis por componentes principales (PCA)

La ASTM define, en su norma E 131^[18], análisis por componentes principales (PCA) como 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, de manera que se puedan detectar fenómenos que a primera vista no parecen evidentes. Desde un punto de vista 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 9).

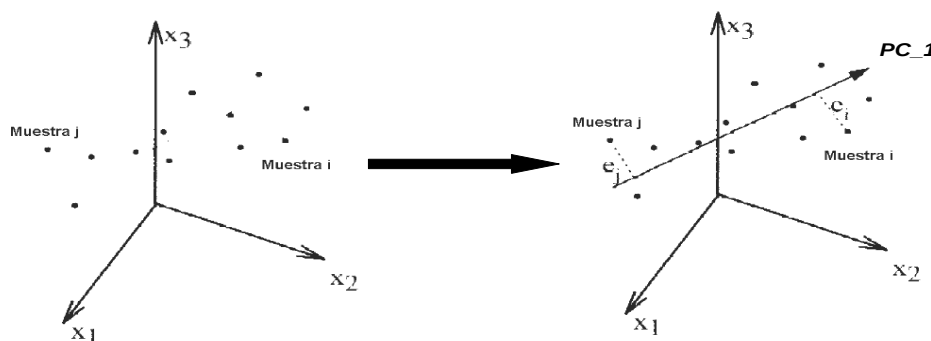


Figura 9. Deducción gráfica del primer componente principal

En algunos casos, después de haber obtenido el primer componente principal, pueden existir una o varias direcciones perpendiculares a la anterior donde la varianza sea máxima (figura 10). Este procedimiento se puede repetir obteniendo nuevos componentes, que serán ortogonales entre sí y todos en la dirección de máxima varianza de cada uno de los residuos obtenidos. El número máximo de componentes principales que pueden derivarse para un sistema dependerá del parámetro que sea menor (muestras o variables) en la matriz de datos. Sin embargo existe un número óptimo de componentes para representar toda la variabilidad de los datos y aislar el ruido de la estructura.

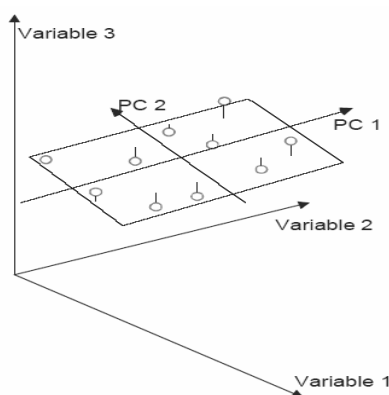


Figura 10. Componentes principales en un espacio tridimensional

Cuando se emplean métodos espectroscópicos, como en este caso, 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 8): la matriz de puntuaciones (*scores*) **T** y la matriz de cargas (*loadings*) **P**.

$$X = TP^T + E \quad (\text{Ecuación 8})$$

donde E es la matriz de residuos de dimensión **S** x **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 está constituida por **A** filas y **W** columnas (figura 11).

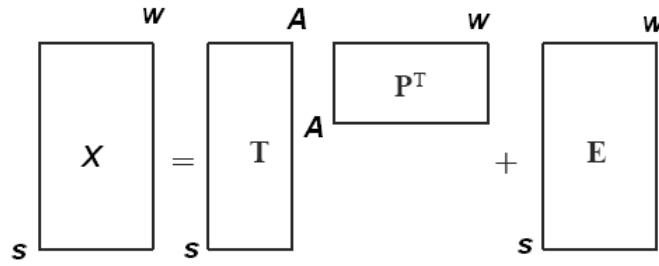


Figura 11. Notación matricial para la descomposición por componentes principales

El producto TP^T se puede representar como la suma de A términos de la forma $t_a p_a^T$ (ecuación 9), que corresponden a cada una de las A columnas y filas de las matrices T y P respectivamente (figura 12). Cada uno de dichos términos se denomina factor o componente principal.

$$X = t_1 p_1^T + t_2 p_2^T + \dots + t_a p_a^T + E \quad (\text{Ecuación 9})$$

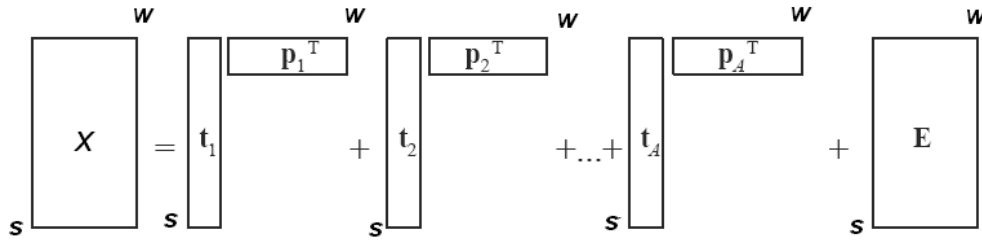


Figura 12. Notación matricial extendida para la descomposición por componentes principales

Los componentes principales se determinan con base en el 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. Los componentes sucesivos explican cada vez menos información de los datos originales. En resumen, el análisis por componentes principales es un método que tiene como objetivo reducir la complejidad de una matriz de datos a partir de combinaciones lineales de las variables originales.

2.5.3.2 Regresión por mínimos cuadrados parciales de estructuras latentes

La regresión por mínimos cuadrados parciales de estructuras latentes (PLS) es un método matemático que modela simultáneamente las matrices $\mathbf{X}$ y $\mathbf{Y}$ para encontrar un conjunto de variables latentes en $\mathbf{X}$ que mejor predicen las variables latentes en $\mathbf{Y}$ (figura 13).^[19]

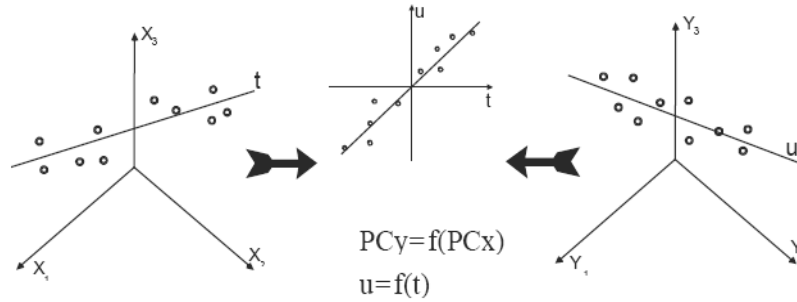


Figura 13. Descripción gráfica del método de regresión PLS

Como en el caso del análisis por componentes principales, estas nuevas variables en $\mathbf{X}$ y $\mathbf{Y}$ se pueden representar como un producto de matrices según se muestra en las ecuaciones 10 y 11.

$$\mathbf{X} = \mathbf{TP}^T + \mathbf{E} = \sum t_a \mathbf{p}_a^T + \mathbf{E} \quad (\text{Ecuación 10})$$

$$\mathbf{Y} = \mathbf{UQ}^T + \mathbf{F} = \sum u_a \mathbf{q}_a^T + \mathbf{F} \quad (\text{Ecuación 11})$$

Donde:

$\mathbf{T}$ y $\mathbf{U}$ son las matrices de puntuación (scores) de $\mathbf{X}$ y $\mathbf{Y}$ respectivamente;

$\mathbf{P}$ y $\mathbf{Q}$ son las matrices de carga (loadings) de $\mathbf{X}$ y $\mathbf{Y}$ respectivamente;

$\mathbf{E}$ y $\mathbf{F}$ son los residuos

Las variables originales $\mathbf{X}$ y $\mathbf{Y}$ se pueden relacionar mediante los scores de cada una de las nuevas variables latentes como lo muestra la ecuación 12.

$$u_a = b_a t_a \quad (\text{Ecuación 12})$$

Donde b_a es el coeficiente de regresión para cada variable latente obtenido a través de la ecuación 13.

$$b_a = \frac{u_a^T t_a}{t_a^T t_a} \quad (\text{Ecuación 13})$$

Los coeficientes b_a hallados para cada componente son agrupados en una matriz diagonal B , que contiene los coeficientes de regresión de los scores U y T de las matrices Y y X respectivamente. De tal manera, la matriz Y puede ser calculada por medio de la ecuación 14.

$$Y = TBQ^T + F \quad (\text{Ecuación 14})$$

2.6 APLICACIONES DE LA ESPECTROSCOPIA NIR A DERIVADOS DEL PETRÓLEO

La espectroscopia NIR se ha convertido en un componente esencial para el análisis de productos derivados del petróleo desde mediados de 1940. Los primeros trabajos se basaron en la asignación de bandas de absorción a grupos funcionales de manera que se establecieron metodologías para la cuantificación de grupos C-H metilo, metileno y aromático en hidrocarburos puros^[20] y en mezclas más complejas como combustibles.^[21] Sin embargo, para esta época la asignación de bandas de absorción en la región NIR era muy controversial comparada con la región M-IR, por lo cual las metodologías desarrolladas en la primera región mencionada fueron de difícil aceptación.

El desarrollo de la estadística multivariada a la par con los computadores y sistemas de manejo de datos e información, facilitó la interpretación del espectro NIR y su correlación para la predicción de parámetros y propiedades fisicoquímicas de interés en una amplia gama de derivados del petróleo. Predicción de propiedades en gasolina,^[22-25] queroseno,^[26] diesel,^[27] gasóleo^[24] bitúmen^[28] y petróleo crudo.^[29] muestran el potencial de la espectroscopia NIR para esta clase de desarrollos analíticos. Otras aplicaciones se han enfocado en la caracterización y cuantificación de especies químicas como los componentes SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos usualmente determinados por cromatografía líquida) en crudos,^[30-31] compuestos oxigenados^[22, 32] y aromáticos^[22] en gasolinas y contenido de azufre en combustible diesel.^[27]

Las diferencias espectrales observadas para los espectros de absorción NIR de hidrocarburos puros^[33] han permitido el desarrollo de métodos cualitativos para la identificación de derivados del petróleo,^[34-35] como herramienta de control para la

clasificación de gasolinas^[36] y para evitar su adulteración con productos de menor valor y calidad.^[37]

Los avances logrados en la transmisión de señales por fibra óptica ha permitido la implementación de la tecnología NIR como herramienta de análisis remoto para el control de procesos en tiempo real. Aplicaciones tales como la determinación del contenido de aceite en corrientes del proceso de desparafinado,^[38] el monitoreo de la composición del vapor condensado durante un proceso de destilación,^[39] y el monitoreo simultáneo de varias unidades de reformado catalítico a escala de planta piloto para la determinación del octanaje y el contenido de compuestos aromáticos de las corrientes involucradas.^[39]

En Colombia, el Instituto Colombiano del Petróleo desarrolló un sistema para la identificación en línea de productos transportados por la red de poliductos de Ecopetrol. Esta tecnología, actualmente implementada en la estación de Yumbo y a futuro en las estaciones de Puerto Salgar, Mansilla y Sebastopol, ha permitido aumentar la eficiencia en el transporte de productos gracias a la optimización de los criterios de corte o separación que permiten disminuir la degradación de productos y reducir las pérdidas en la economía de la operación.^[40]

Las aplicaciones anteriores muestran el potencial de la espectroscopia NIR como herramienta en línea para el control de procesos mediante la predicción de ciertas propiedades fisicoquímicas de interés, aunque en algunos casos esta información no es un indicativo suficiente de lo que ocurre durante el proceso. Por tal razón es necesario el desarrollo de aplicaciones que permitan determinar parámetros referentes a la composición química para llegar a un mejor entendimiento de las transformaciones que se llevan a cabo dentro de las unidades de proceso.

3. METODOLOGÍA Y RESULTADOS EXPERIMENTALES

En este trabajo se tomó como caso de estudio la Unidad de Procesos Catalíticos (U-1300) de la Planta de Aromáticos de la GCB, por ser allí donde ocurren las principales transformaciones químicas de la Nafta Virgen en productos de alto valor agregado.

3.1 SELECCIÓN DE MUESTRAS

La Unidad U-1300 comprende tres operaciones básicas (prefraccionamiento, hidrotratamiento y reformado catalítico) cuya importancia fue discutida en la sección 2.2. La siguiente es la descripción de cada una de las corrientes empleadas en el desarrollo de la investigación (figura 14) y que hacen parte de la operación diaria de la unidad de procesos catalíticos:

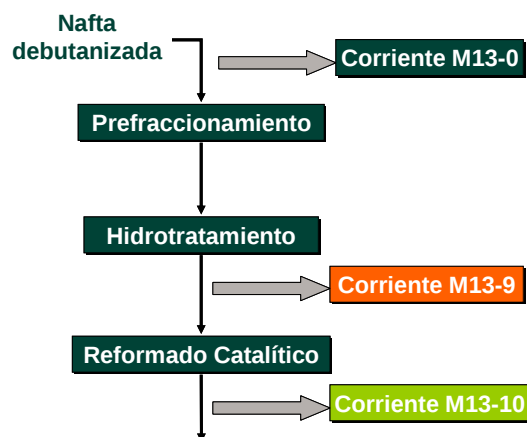


Figura 14. Esquema de la Unidad 1300

- Corriente M13-0: nafta proveniente de las unidades de destilación atmosférica del crudo (U-250/2000) y posteriormente sometida a un proceso de debutanización. Esta nafta se emplea como carga en la operación de prefraccionamiento.
- Corriente M13-9: obtenida como producto en la operación de hidrotratamiento y empleada como carga en la operación de reformado catalítico.

- Corriente M13-10: obtenida como producto en la operación de reformado catalítico y empleada como carga en la unidad de extracción líquido-líquido (U-1400, SULFOLANE).

Un seguimiento mensual realizado a las corrientes anteriormente mencionadas desde enero de 2006 hasta enero de 2007 mostró que su composición química se mantiene prácticamente constante, con pequeños cambios que son considerados como normales dentro de los parámetros de trabajo de la planta (figura 15). También se pueden evidenciar características esenciales en cada una de las corrientes: mientras la corriente producto del reformado catalítico (M 13-10) es rica en componentes aromáticos, la nafta carga al prefraccionamiento (M 13-0) y la corriente de carga al reformado catalítico (M 13-9) son ricas en hidrocarburos isoparafínicos y nafténicos.

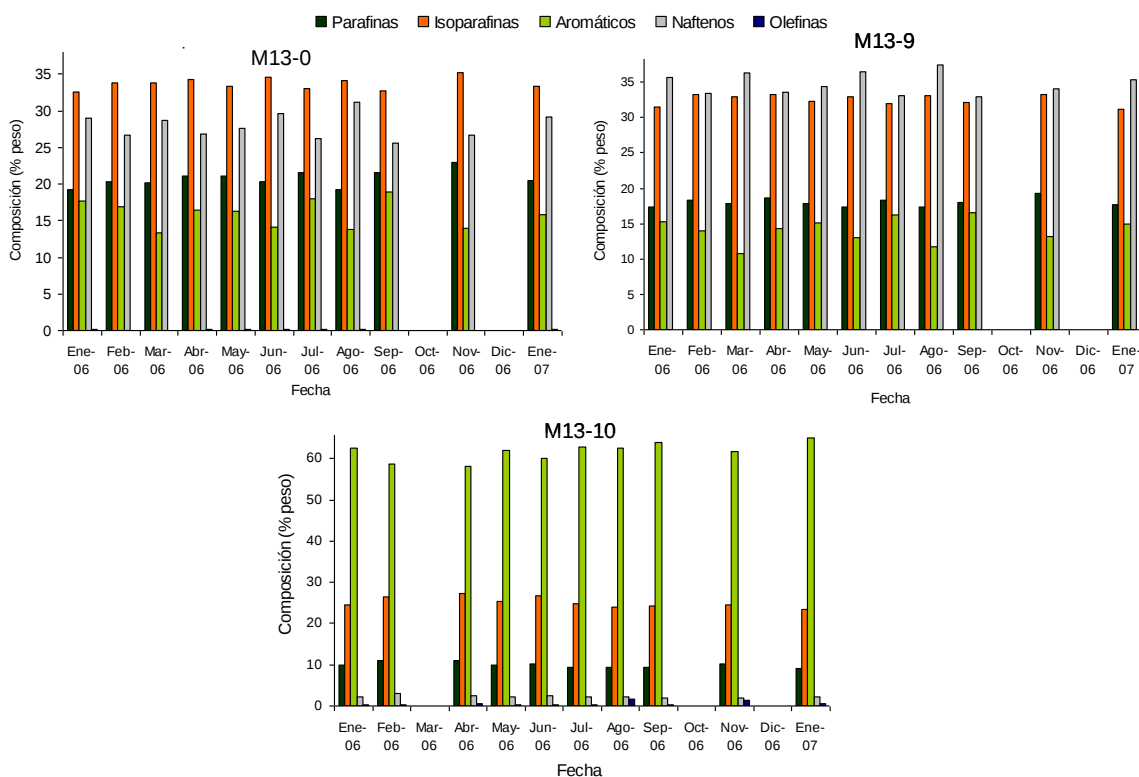


Figura 15. Composición histórica de las corrientes de la U-1300

Aproximadamente 200 ml de las corrientes mencionadas fueron tomadas en los puntos de entrada a cada una de las unidades de proceso e inmediatamente preservadas a una temperatura no mayor a cuatro grados centígrados (4°C). Con el fin de obtener muestras

altamente representativas de la operación diaria de la planta y para cubrir sus posibles cambios en composición química por la variación en la dieta de crudos y condiciones operacionales de la refinería, un primer grupo de 92 muestras, llamadas en adelante muestras de calibración, fueron tomadas en el período comprendido entre los meses de marzo y junio del año 2007 y un segundo grupo de 48 muestras, llamadas muestras de validación, fueron tomadas en los meses de marzo a mayo de 2008.

3.2 CARACTERIZACIÓN POR CROMATOGRAFÍA DE GASES

Todas las muestras fueron caracterizadas por cromatografía de gases (norma ASTM D 6729^[8]) para determinar la composición química en función de cinco grandes familias de hidrocarburos (análisis PIANO) y, adicionalmente, determinar la distribución de especies por número de átomos de carbono en cada una de estas familias. Se empleó un sistema de cromatografía de gases HP 5880, equipado con un sistema de columnas múltiples y un detector de ionización de llama (FID). La tabla 5 y la figura 16 muestran los resultados obtenidos en la caracterización realizada al grupo de 92 muestras de calibración. Información detallada de la caracterización por familia de hidrocarburo para cada muestra de calibración se reporta en el anexo A.

Tabla 5. Análisis PIANO de las muestras de calibración

Corriente	Componente	Máximo (% peso)	Mínimo (% peso)	Promedio (% peso)
M 13-0	Parafinas	21.68	19.08	20.34
	Isoparafinas	35.90	30.65	33.78
	Aromáticos	17.97	12.15	15.12
	Naftenos	31.72	26.16	29.26
	Olefinas	0.17	0.04	0.10
M 13-9	Parafinas	19.86	17.13	18.19
	Isoparafinas	33.86	27.87	31.87
	Aromáticos	16.72	9.89	14.25
	Naftenos	38.16	29.60	35.18
	Olefinas	0.15	0	0.02
M 13-10	Parafinas	9.81	8.80	9.19
	Isoparafinas	23.84	21.65	22.80
	Aromáticos	66.98	63.81	65.36
	Naftenos	2.12	1.62	1.91
	Olefinas	1.51	0.25	0.53

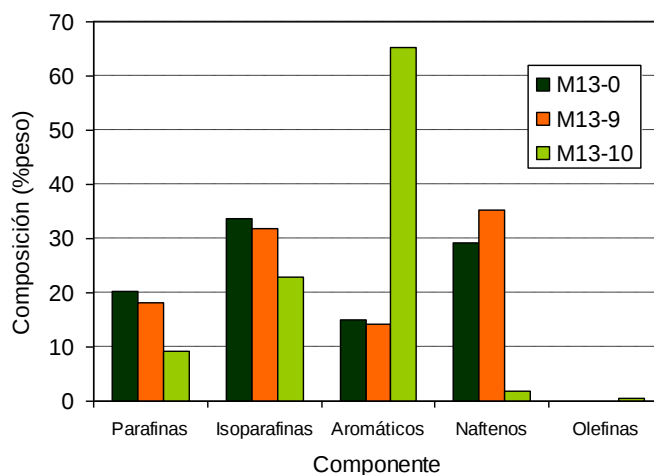


Figura 16. Composición PIANO promedio de las muestra de calibración

Las corrientes M 13-0 y M 13-9 presentan rangos muy similares de variación en composición química, aunque como tendencia general el contenido promedio de hidrocarburos nafténicos en esta última corriente es ligeramente mayor. La corriente M 13-10, gracias a su alto contenido de componentes aromáticos, puede ser identificada sin ambigüedad a partir de su caracterización por cromatografía de gases en contraste con las corrientes M 13-0 y M 13-9 las cuales, por su similitud en composición, no son fácilmente diferenciables. En general, el contenido de olefinas es muy bajo en todas las corrientes y no será tenido en cuenta para el desarrollo de algún modelo en el presente trabajo.

En la distribución por átomos de carbono, se encuentran ciertas características específicas para cada una de las corrientes (figura 17). La corriente M 13-0 presenta, como tendencia general, altos contenidos de hidrocarburos isoparafínicos y nafténicos, siendo los primeros superiores a los segundos excepto para estructuras de 7 átomos de carbono. Los componentes aromáticos presentan su máximo contenido como estructuras de 8 átomos de carbono y las parafinas presentan una tendencia a disminuir a medida que aumenta el número de carbonos. En esta corriente, como en las demás corrientes caracterizadas, el contenido de olefinas es tan bajo que no será tenido en cuenta en el desarrollo de este estudio.

Para la corriente M 13-9 el contenido de hidrocarburos nafténicos es superior a los isoparafínicos en estructuras de 6 y 7 átomos de carbono y presentan la tendencia contraria en estructuras superiores a 8 átomos de carbono. Los hidrocarburos parafínicos y aromáticos presentan una tendencia similar a la descrita para la corriente M 13-0. Por las características del proceso, la corriente M 13-10 presenta las mayores diferencias en composición con las corrientes anteriormente mencionadas. En este caso predominan los componentes aromáticos frente a los demás constituyentes y ocurre una disminución apreciable en el contenido de hidrocarburos nafténicos. La información detallada de la distribución por átomo de carbono para cada muestra de calibración se encuentra en el anexo B.

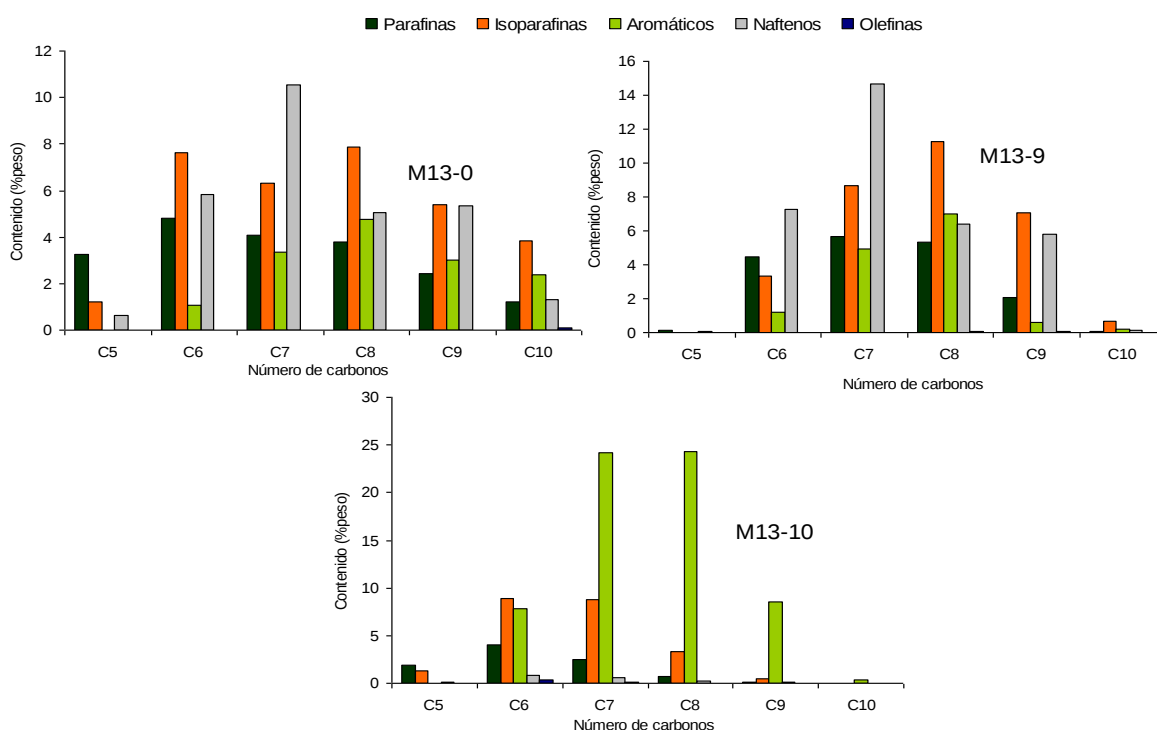


Figura 17. Distribución por átomos de carbono para las corrientes de la U-1300

3.3 CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA NIR

3.3.1 Instrumentación

Se empleó un espectrómetro ABB FTLA2000-154 (figura 18a) equipado con una fuente dual de carburo de silicio (SiC) y un detector de rango extendido de sulfato de triglicerina

deuterado (DTGS) que permite cubrir las regiones del infrarrojo medio y cercano en el rango de 500 a 12000 cm^{-1} . El equipo cuenta, adicionalmente, con un sistema óptico no higroscópico para operar en ambientes sin humedad controlada, un láser interno de helio-neón (He-Ne) para la modulación de frecuencias y una celda de fluoruro de calcio (CaF_2) con paso óptico de 0.5mm (figura 18b). La celda de transmitancia está diseñada específicamente para el análisis de muestras líquidas 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).

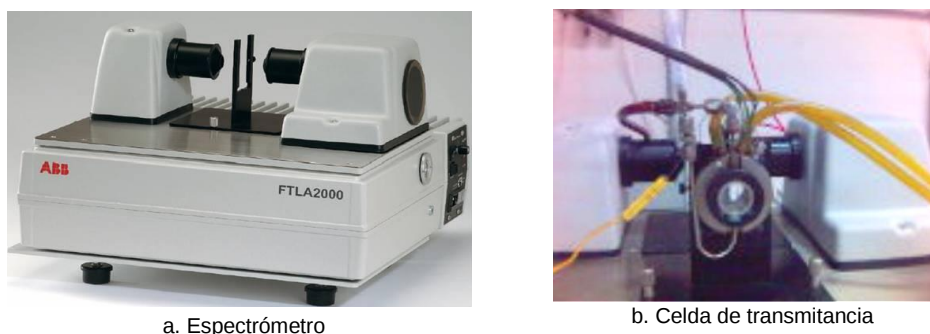


Figura 18. Sistema de caracterización NIR

3.3.2 Verificación del espectrómetro

El desempeño del espectrómetro NIR fue verificado realizando dos pruebas establecidas dentro de los protocolos de funcionamiento del equipo: repetibilidad en las medidas de absorbancia y desplazamiento en la medida de longitud de onda. La repetibilidad del espectrómetro se determinó a partir de las desviaciones estándar calculadas para las absorbancias medidas a 4095 cm^{-1} y 4334 cm^{-1} en 10 espectros adquiridos sobre una muestra de n-hexano (grado analítico) a 25°C. Las desviaciones halladas para cada pico de absorción fueron inferiores a 0.001 (figura 19), asegurando, de esta manera, la repetibilidad de medición del espectrómetro.

El desplazamiento en la medida de longitud de onda del espectrómetro se determinó a partir de las frecuencias de absorción observadas para una banda característica del tolueno en la región de 4500 a 4800 cm^{-1} . Esta banda presenta tres máximos locales de absorción en 4573 cm^{-1} , 4613 cm^{-1} y 4667 cm^{-1} respectivamente. La evaluación de 10 espectros de tolueno, adquiridos bajo las mismas condiciones experimentales, no mostró

diferencias apreciables en las bandas de absorción de esta región (figura 20). Las pruebas anteriores permitieron considerar como satisfactorio el desempeño del espectrómetro.

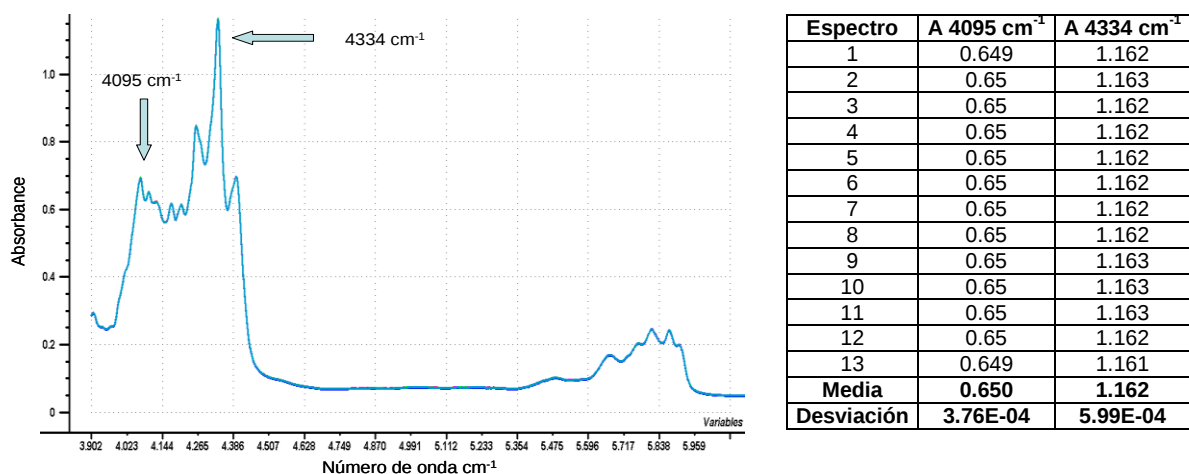


Figura 19. Prueba de repetibilidad del espectrómetro NIR

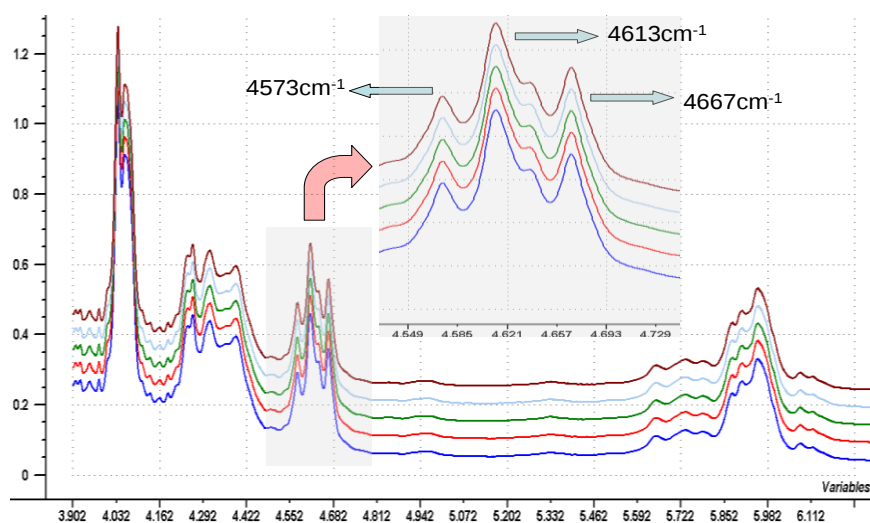


Figura 20. Prueba de desplazamiento del tolueno en el espectrómetro NIR

3.3.3 Adquisición de espectros NIR

Cada espectro fue el resultado de la acumulación de 32 barridos,^[41] realizados en la región del infrarrojo cercano en el rango de 3600 a 8000cm⁻¹, a una resolución de 4cm⁻¹^[42]

y a una temperatura de 25°C. Cinco mililitros de cada muestra fueron inyectados de forma manual en la celda de transmitancia y un tiempo de tres minutos fue dado para permitir el equilibrio térmico de la muestra. La figura 21 muestra los espectros NIR típicos obtenidos para las tres corrientes en estudio.

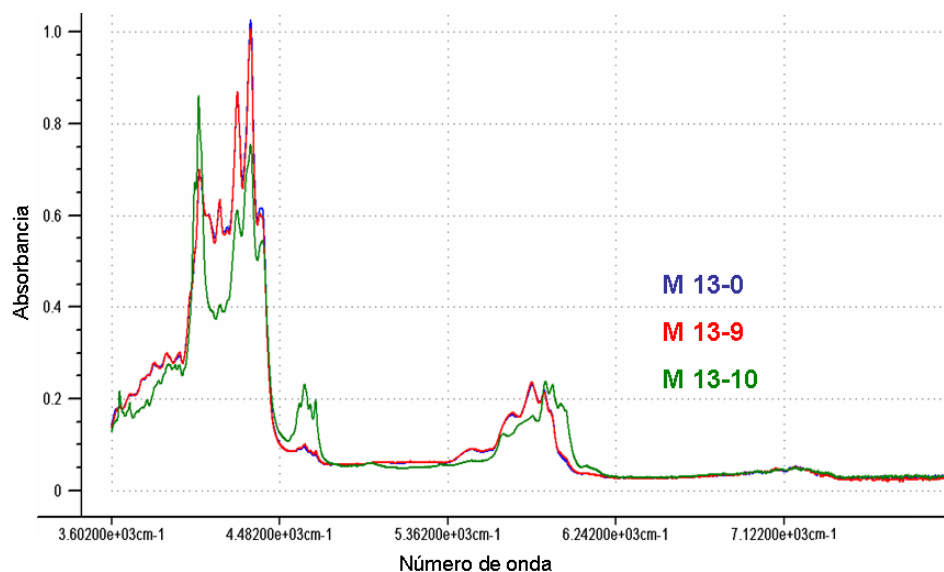


Figura 21. Espectros NIR típicos de las corrientes en estudio

Las corrientes M 13-0 y M 13-9 son prácticamente indistinguibles a partir de una inspección visual de sus espectros NIR debido a su similitud en composición química en concordancia con los resultados del análisis PIANO. La corriente M 13-10 presenta marcadas diferencias con las anteriores debido a su gran diferencia en composición química. Estas diferencias se observan en la banda de absorción en la región de 4500-4600 cm^{-1} , atribuidas a una combinación de vibraciones fundamentales =CH- (3100-3000 cm^{-1}) y C=C (1600-1450 cm^{-1}) en componentes aromáticos. Otras diferencias apreciables se observan en las regiones de 4000-4400 cm^{-1} , donde surgen bandas de combinación de grupos metilo y metileno, y en la región de 5400-6300 cm^{-1} , donde aparecen los primeros sobretonos de vibraciones de estiramiento -CH de grupos metilo, metileno y aromáticos.^[44]

Una comparación con los espectros NIR de hidrocarburos puros confirma las asignaciones anteriores y permite identificar claramente la contribución de grupos estructurales presentes en las muestras de nafta (figura 22).

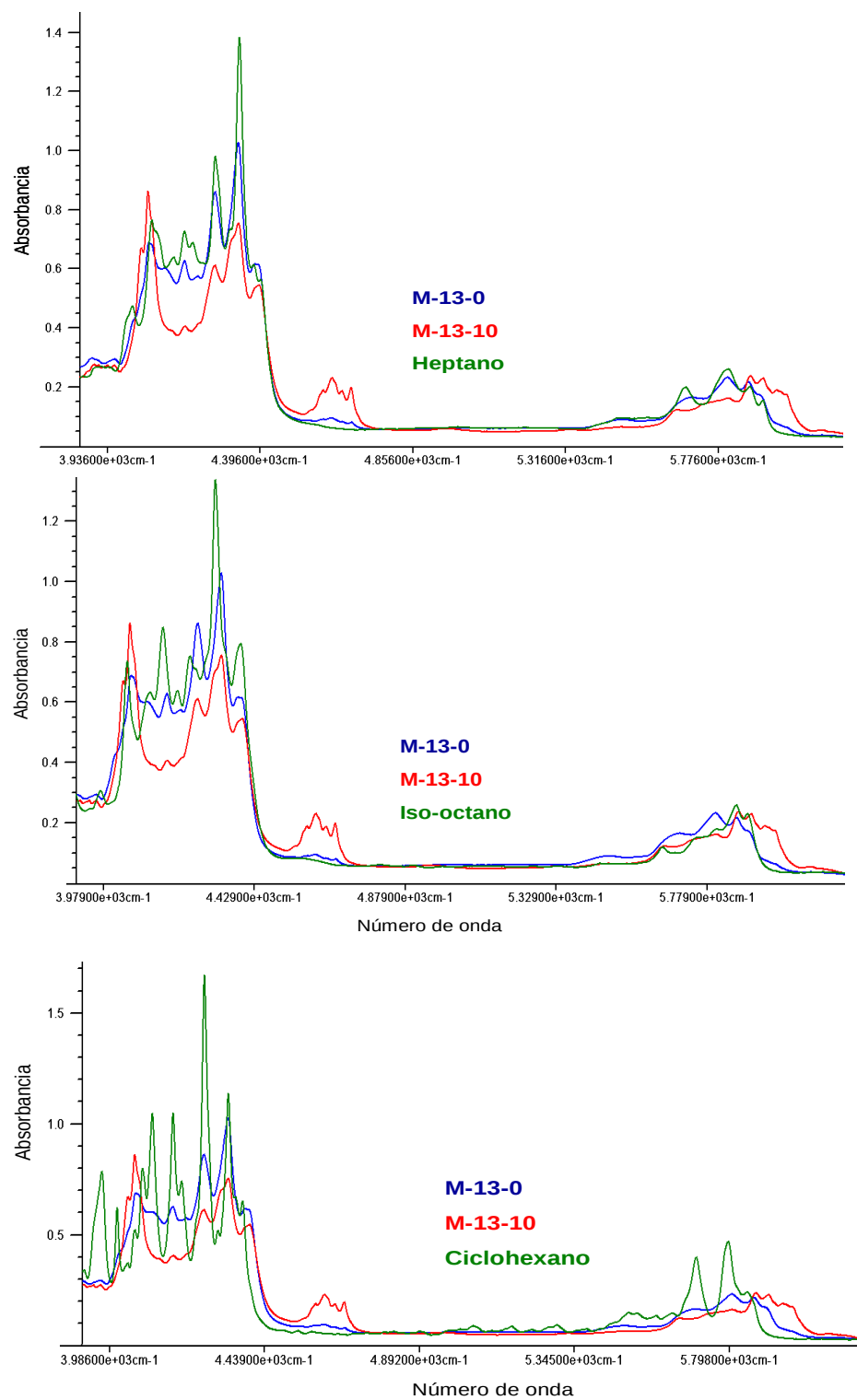


Figura 22. Comparación de espectros NIR de naftas con hidrocarburos puros

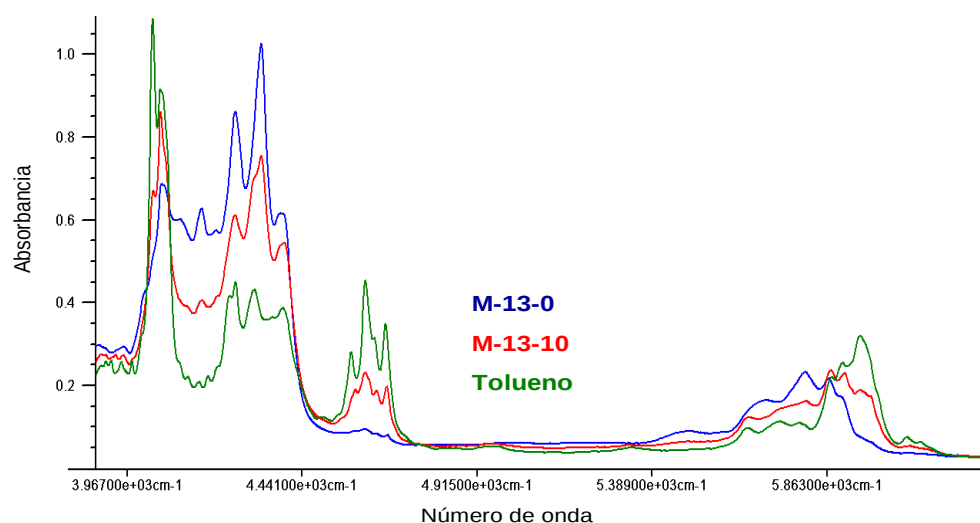


Figura 22. Comparación de espectros NIR de naftas con hidrocarburos puros (Continuación)

Los perfiles de absorbancia del n-heptano y del iso-octano son muy similares a los de las corrientes M 13-0 y M 13-9 en la mayor parte del rango espectral analizado siendo clara la contribución de las vibraciones $-CH$ en esta clase de compuestos. Para el ciclohexano, debido a la presencia de vibraciones $-CH_2$ en su estructura, sus características espectrales fueron considerablemente diferentes de los perfiles de las corrientes de proceso. Sin embargo, su contribución al espectro de la nafta se encuentra en regiones similares a las observadas para las parafinas. El tolueno presenta bandas de absorción características en las regiones de 4500 a 4700 cm^{-1} y de 5900 a 6200 cm^{-1} que concuerdan claramente la alta presencia de componentes aromáticos de la corriente M 13-10.

Una inspección visual del espectro NIR permitió diferenciar el producto del reformado catalítico (corriente M 13-10) de las demás corrientes gracias a las señales de absorción características de especies aromáticas en esta región. Caso contrario ocurrió con las corrientes M 13-0 y M 13-9, en las cuales existen muy pequeñas diferencias espectrales para su identificación.

3.4 ANÁLISIS QUIMIOMÉTRICO DE DATOS

3.4.1 Análisis exploratorio de datos espectrales

Para verificar la calidad de la información espectral obtenida se realizó inicialmente una inspección visual de los espectros NIR para las tres corrientes en estudio (figura 23) con el fin de descartar la presencia de muestras atípicas o la influencia de posibles errores instrumentales y humanos durante la toma de muestras y posterior adquisición de espectros. La desviación estándar observada en las absorbancias medidas para cada familia de espectros fue en todos los casos inferior a 0.025 para el rango de longitudes de onda empleado. Por la baja dispersión en las señales espectrales se decidió excluir cualquier clase de procesamiento previo al análisis matemático de las señales.

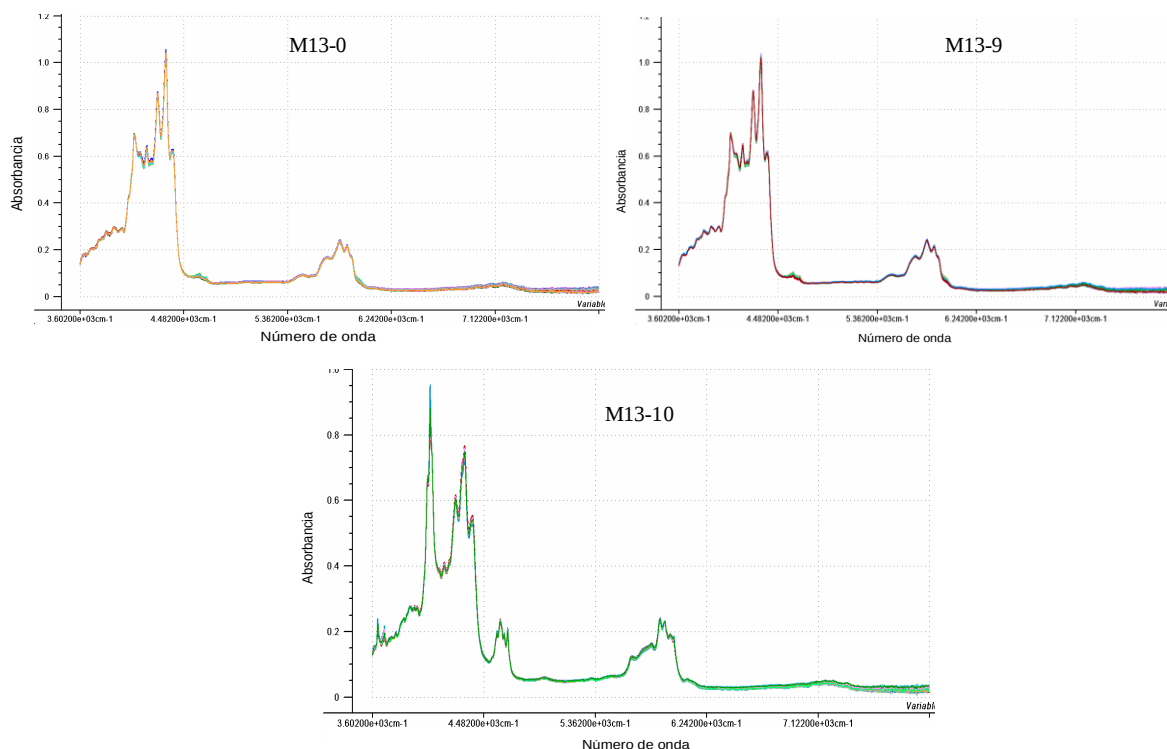


Figura 23. Espectros NIR de las muestras de calibración (92 muestras)

Una descomposición por componentes principales realizada sobre la información espectral permitió identificar claramente las muestras analizadas de acuerdo a su naturaleza química, especialmente en el caso de las corrientes M 13-0 y M 13-9 donde, a simple vista, es casi imposible diferenciarlas a partir de su espectro de absorción NIR.

Empleando las primeras tres componentes principales es posible explicar cerca del 99.7% de la variación en los datos espectrales (tabla 6).

Tabla 6. Varianza de los componentes principales generados para NIR

Componente Principal	Varianza Explicada (%)	Varianza Explicada Acumulada (%)
PC 1	98.09	98.09
PC 2	1.16	99.25
PC 3	0.43	99.68
PC 4	0.07	99.75
PC 5	0.05	99.80
PC 6	0.04	99.84
PC 7	0.03	99.87

A partir del cuarto componente el aumento en la varianza acumulada es mínimo, sugiriendo tres como el número óptimo de componentes para explicar la variación en los datos espectrales. Cada una de estas componentes contiene cierta información que permite la clasificación de las muestras a partir de su espectro NIR (figura 24).

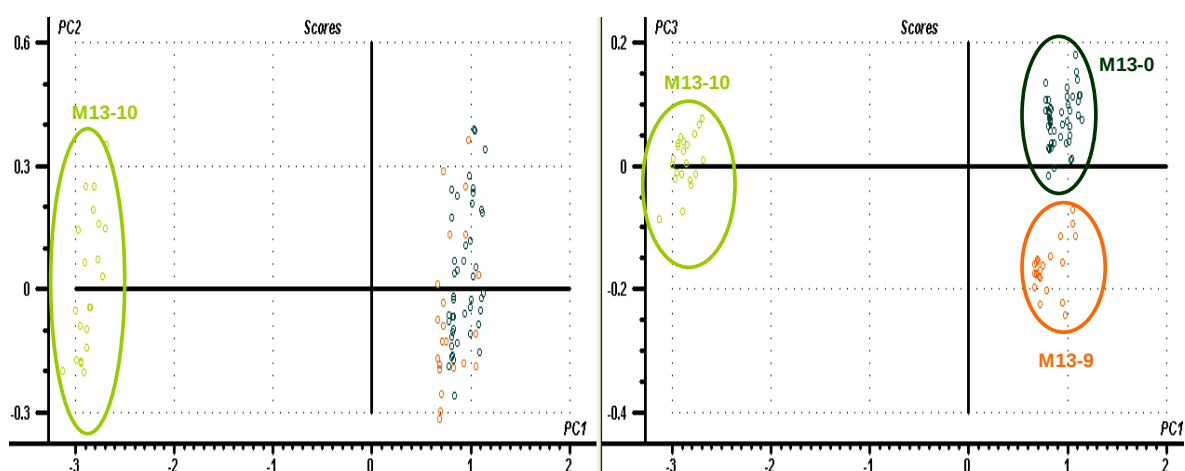


Figura 24. Descomposición por componentes principales de la información espectral

La primera componente contiene información que permite diferenciar las muestras de acuerdo con su contenido de hidrocarburos aromáticos, siendo el valor de esta componente negativo para la corriente M 13-10 y positivo para las demás corrientes. La

segunda componente no presenta un efecto claro sobre la distribución de las muestras y no fue posible asignarlo a un tipo de variación específica en composición química. La tercera componente permitió identificar las corrientes mediante las diferencias espectrales asociadas a su composición química, siendo negativo el valor de esta componente para la corriente M 13-9 y positivo para la corriente M 13-0. Un gráfico simultáneo de las tres componentes principales generadas para los datos de caracterización de espectroscopia NIR (figura 25) muestra que la identificación y clasificación de muestras por este método es altamente eficiente.

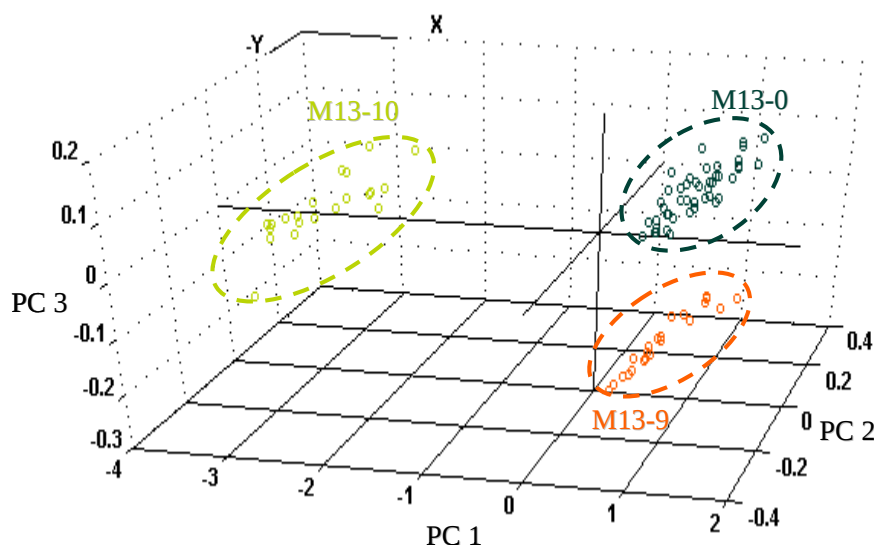


Figura 25. Descomposición de la información espectral en el espacio tridimensional

Mediante la descomposición por componentes se identificó claramente, a partir de sus características espectrales, tres grupos de muestras correspondientes a las tres corrientes analizadas de la planta de aromáticos de la GCB. Este análisis permitió descartar la presencia de muestras atípicas así como de errores instrumentales o humanos en las etapas de toma de muestras y caracterización química, validando la calidad de éstas para ser empleadas en las etapas posteriores del trabajo.

3.4.2 Desarrollo de modelos PLS

Mediante el algoritmo de regresión PLS, y empleando el programa de análisis multivariado THE UNSCRAMBLER^[43] versión 9.7 (CAMO), se evaluó el potencial de la espectroscopia NIR para predecir la composición química, en porcentaje en peso, de las corrientes de proceso de la unidad U-1300 en función del contenido de hidrocarburos parafínicos,

isoparafínicos, nafténicos y aromáticos. Adicionalmente se evaluó la posibilidad de predecir la distribución de especies en función del número de átomos de carbono para cada una de las familias de hidrocarburos mencionadas.

El desarrollo de los modelos de predicción abarcó dos grandes etapas: calibración y validación. A continuación se describe en detalle el procedimiento empleado, tomando como caso de ejemplo el desarrollo del modelo para cuantificar hidrocarburos parafínicos en las corrientes de interés. Para las demás especies de hidrocarburos, así como para su distribución por átomos de carbono, se siguió la misma metodología, por tanto solo serán mostrados sus resultados más relevantes en la sección 4.

3.4.2.1 Calibración del modelo PLS de parafinas

Con el grupo de muestras de calibración se desarrolló un modelo PLS para la predicción del contenido de parafinas en la región espectral total de 4000 a 8000 cm^{-1} (modelo PLS-RT). Para este caso, con un mínimo de cuatro componentes principales es posible explicar más del 99.7% de variación en los datos de contenido de parafinas (variable Y) a partir del espectro NIR (figura 26).

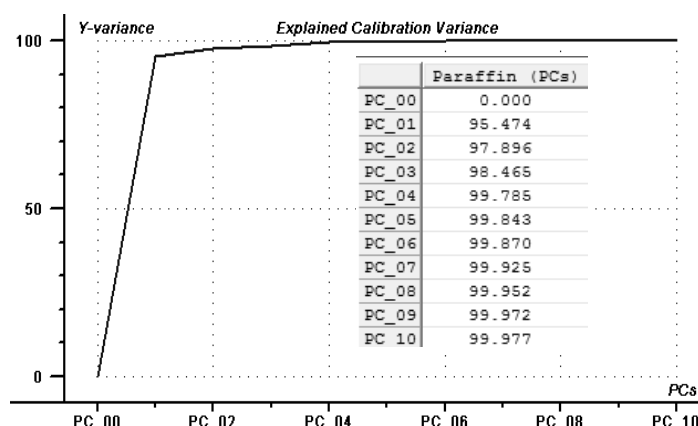


Figura 26. Varianza explicada en el modelo PLS-RT de parafinas

Sin embargo, la selección del número óptimo de componentes requiere evaluar el comportamiento del error estándar de calibración (SEC) y el error estándar de validación cruzada (SECV). El primero de estos parámetros es una medida de la desviación estándar de los residuales obtenidos por la diferencia entre los valores observados y

predichos por el modelo para las muestras 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 lo evalúa sobre las muestras restantes.

En el caso del modelo para parafinas, el SEC disminuye de manera continua a medida que aumenta el número de componentes mostrando un resultado más optimista respecto al desempeño del modelo, en contraste con el SECV que permanece prácticamente constante a partir del quinto componente en un valor de error de 0.221% (figura 27).

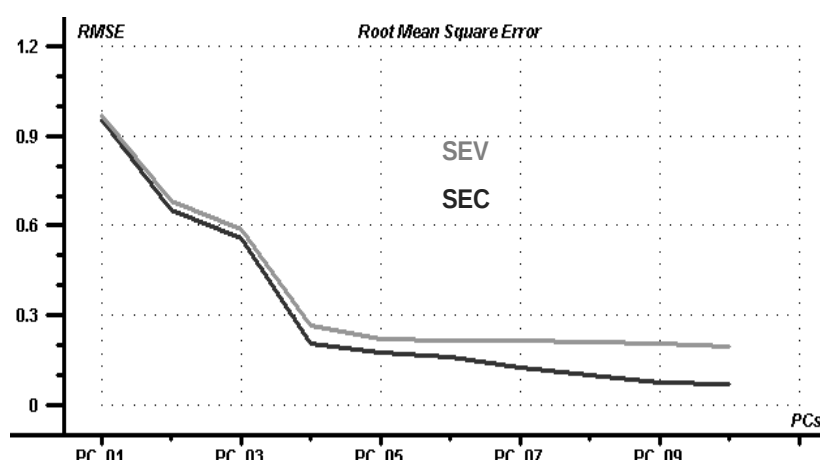


Figura 27. Error calculado en función del número de componentes para el modelo PLS-RT de parafinas

La tendencia anterior sugiere que cinco es el número óptimo de componentes en el modelo PLS-RT para predecir el contenido de parafinas. Cada componente principal es una combinación lineal de las absorbancias medidas en las diferentes frecuencias del rango espectral multiplicadas por un coeficiente de regresión que determina el peso o influencia de tales frecuencias sobre el componente. La figura 28 muestra los coeficientes de regresión hallados para la primera componente principal que explica la mayor variabilidad en los datos.

Claramente se identificaron dos regiones espectrales como las de mayor influencia sobre las componentes principales y que concuerdan con las regiones de mayor absorbancia en

los espectros NIR obtenidos para las muestras de nafta: la región de 3600 a 4800 cm^{-1} (región 1) y la región de 5300 a 6300 cm^{-1} (región 2). Adicionalmente, los coeficientes de regresión permitieron identificar qué frecuencias de absorbancia contribuyen tanto positiva como negativamente a la componente principal y, por ende, a la cuantificación de parafinas. Mientras las regiones de 4080 a 4400 cm^{-1} y de 5300 a 5860 cm^{-1} presentan un marcado efecto positivo sobre la componente principal (absorción debida a grupos CH_2 y CH_3 en alcanos), las regiones de 4020 a 4080 y 4400 a 4800 y 5860 a 6300 presentan un efecto contrario (absorción debida a grupos CH_2 nafténico y CH aromático).

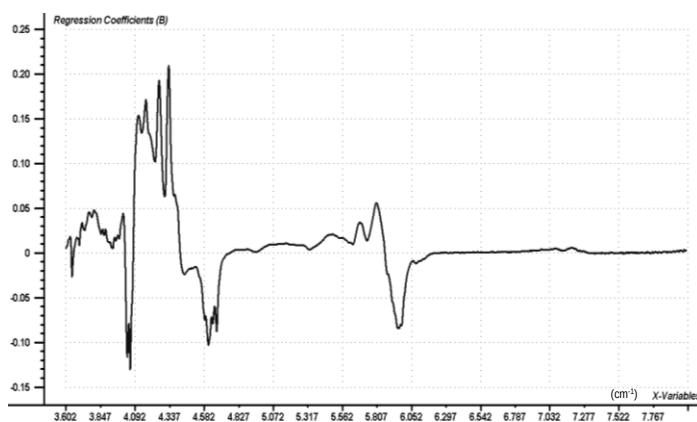


Figura 28. Coeficientes de regresión para el primer componente principal del modelo PLS-RT de parafinas.

Para eliminar el efecto de las regiones donde las señales de absorbancia son mínimas y debidas principalmente a las condiciones instrumentales y ambientales de medición, se generaron modelos de predicción de parafinas con las regiones 1 y 2 simultáneamente (PLS-R1:2) e individualmente (PLS-R1 y PLS-R2). Mediante la evaluación del error estándar de validación en función del número de componentes principales (figura 29), se descartó la región 2 para la predicción del contenido de parafinas. Empleando los primeros cuatro componentes principales, el modelo PLS-R1 presenta el error estándar de predicción mas bajo en comparación con los demás modelos para un número igual de componentes.

De los parámetros estadísticos determinados para los modelos generados (tabla 7), el modelo PLS-R1 con cuatro componentes principales se considera como la mejor opción para la predicción de la cantidad de parafinas, en peso, en las corrientes de interés. En

este modelo se ve favorecido por la ausencia de la región espectral 2, que presenta un elevado error de predicción, y la ausencia de regiones donde la absorbancia se debe exclusivamente a la estabilidad en la línea base.

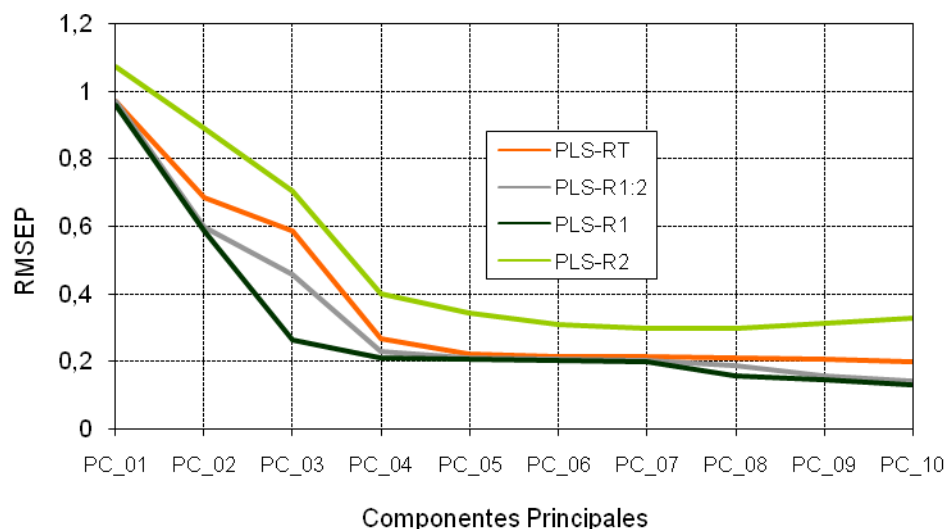


Figura 29. Error calculado en función de los componentes principales para la predicción de parafinas con diferentes regiones espectrales

Tabla 7. Parámetros estadísticos de los modelos generados para la predicción de parafinas

Modelo	Componentes	Longitudes de onda	Varianza explicada (%)	SEC (%)	SECV (%)
PLS-RT	4	4397	99.66	0.208	0.265
	5	4397	99.76	0.178	0.221
PLS-R1:2	4	2200	99.74	0.204	0.230
	5	2200	99.79	0.185	0.209
PLS-R1	4	1199	99.78	0.189	0.211
	5	1199	99.80	0.182	0.204

3.4.2.2 Validación externa del modelo PLS para parafinas

La validación del modelo PLS para parafinas se realizó empleando el grupo de 48 muestras reservadas para esta etapa. Estas muestras fueron tomadas y caracterizadas por cromatografía de gases (Anexos C y D) y espectrometría NIR empleando las mismas condiciones y parámetros experimentales que fueron empleados en las muestras de calibración del modelo. Sobre los espectros NIR obtenidos se aplicó el modelo

seleccionado como de mejor desempeño que, para el caso de parafinas, fue PLS-R1 con cuatro componentes principales.

Los valores predichos por el modelo propuesto y los valores de referencia determinados por cromatografía de gases están muy cercanos entre sí, lo que demuestra el buen desempeño del modelo propuesto. Sólo en dos de las 48 muestras empleadas para la etapa de validación, el residual calculado entre los valores predichos y de referencia fue superior a la unidad. Adicionalmente, la distribución de los residuales para las muestras correspondientes a cada corriente (figura 30) exhibió un comportamiento aleatorio, lo cual reafirma el adecuado desempeño del modelo. En un solo caso el porcentaje de error relativo entre los valores calculados y de referencia para el modelo propuesto fue superior al 5% (tabla 8).

Tabla 8. Validación del modelo de predicción de parafinas PLS-R1 con cuatro componentes principales.

Referencia (%p/p)	Predicho (% p/p)	Residual	Error relativo (%)
23.2	22.51	0.69	2.97
19.36	19.19	0.17	0.88
9.74	9.81	-0.07	0.72
22.67	22.17	0.5	2.21
19.01	19.17	-0.16	0.84
9.81	9.98	-0.17	1.73
22.8	21.74	1.06	4.65
19.63	19.38	0.25	1.27
9.85	9.98	-0.13	1.32
22.69	22.1	0.59	2.6
19.05	18.79	0.26	1.36
9.58	9.63	-0.05	0.52
22.55	22.22	0.33	1.46
20	19.71	0.29	1.45
9.66	10.11	-0.45	4.66
21.76	21.33	0.43	1.98
19.86	19.29	0.57	2.87
9.88	9.9	-0.02	0.2
20.32	20.42	-0.1	0.49
18.35	18.68	-0.33	1.8
9.75	9.74	0.01	0.1
19.72	19.73	-0.01	0.05
20.68	20.87	-0.19	0.92
17.56	18.18	-0.62	3.53

Referencia (%p/p)	Predicho (% p/p)	Residual	Error relativo (%)
9.43	9.49	0.06	0.63
20.88	21.43	0.55	2.57
19.09	19.23	0.14	0.73
9.89	9.9	0.01	0.1
21.12	22.03	0.91	4.13
18.67	18.62	-0.05	0.27
9.98	10	-0.02	0.2
22.41	21.87	0.54	2.41
18.89	19.11	-0.22	1.16
9.76	9.83	-0.07	0.72
21.68	21.46	0.22	1.01
18.72	19.07	-0.35	1.87
9.68	9.85	-0.17	1.76
22.14	21.66	0.48	2.17
18.46	18.97	-0.51	2.76
9.66	9.74	-0.08	0.83
22.89	21.63	1.26	5.5
18.73	19.02	-0.29	1.55
9.75	9.76	-0.01	0.1
23.86	23.33	0.53	2.22
18.42	18.63	-0.21	1.14
9.64	9.62	0.02	0.21
23.63	23.22	0.41	1.74
18.82	19.18	-0.36	1.91

El coeficiente de correlación entre los valores de referencia y predichos fue hallado superior a 0.99. El error estándar de predicción calculado para el conjunto de muestras de validación fue de 0.4 (figura 31). Los resultados hallados en esta etapa dan como satisfactorio el desempeño del modelo para la predicción de parafinas frente a muestras no empleadas en la etapa de calibración. Tales resultados también son comparables con metodologías propuestas en la literatura para determinar parafinas mediante espectroscopia NIR^[46, 47] y FT Raman.^[48, 49]

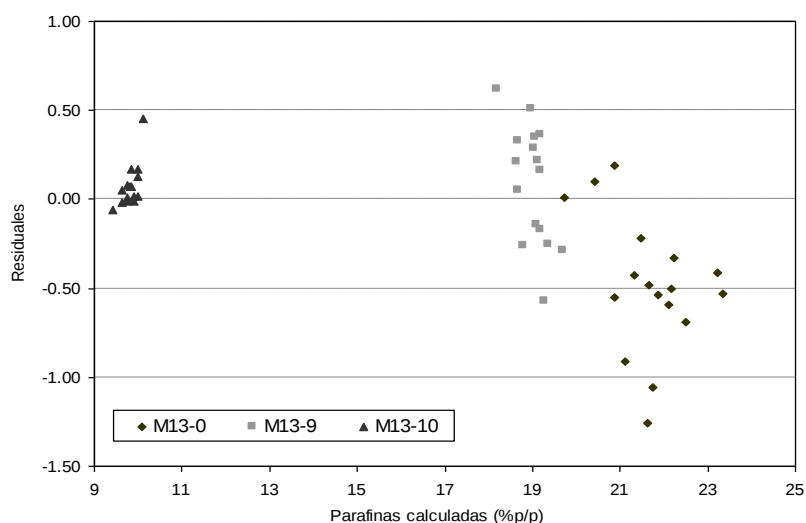


Figura 30. Distribución de residuales en las muestras de validación del modelo PLS-R1 para predicción de parafinas

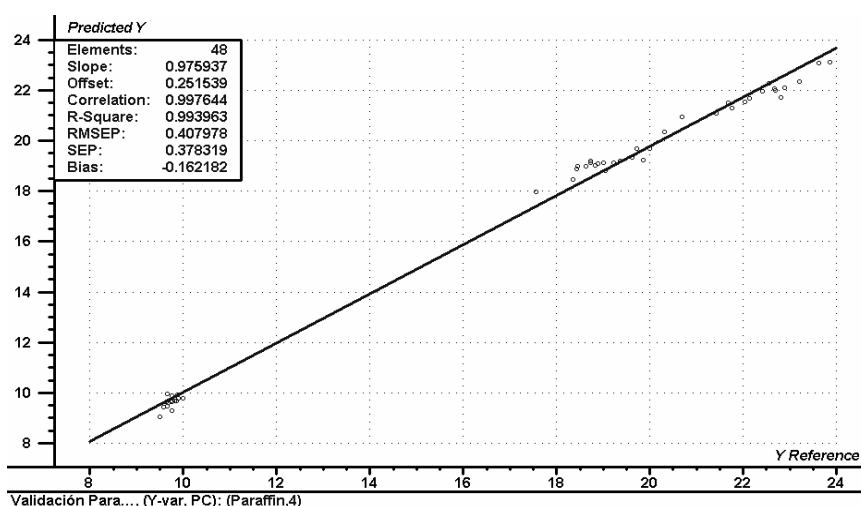


Figura 31. Validación externa del modelo PLS-R1 con cuatro componentes principales para predicción de parafinas.

La repetibilidad de la metodología propuesta en la predicción de parafinas se determinó seleccionando del grupo de muestras de validación tres muestras al azar (una por cada corriente). Cada muestra se inyectó cuatro veces en la celda de transmitancia y sus espectros NIR fueron adquiridos bajo las mismas condiciones instrumentales empleadas en la etapa de calibración del modelo. Sobre las señales espectrales obtenidas por cada inyección se aplicó el modelo PLS-R1 con cuatro componentes principales para la predicción de parafinas. La desviación estándar calculada en los valores predichos por el modelo fue inferior a 0.02 (tabla 9). Este resultado asegura la repetibilidad en la predicción del contenido de parafinas a partir de su espectro NIR.

Tabla 9. Prueba de repetibilidad del modelo de predicción de parafinas PLS-R1 con cuatro componentes principales.

Inyección	Muestra M13-0	Muestra M13-9	Muestra M13-10
1	22.129	19.090	9.887
2	22.115	19.079	9.886
3	22.113	19.105	9.888
4	22.100	19.078	9.892
Promedio	22.114	19.088	9.888
Desviación estándar	0.0119	0.0126	0.0026

4. RESULTADOS EN EL DESARROLLO DE MODELOS DE PREDICCIÓN

A continuación se presentan los principales resultados obtenidos en las etapas de calibración y validación de los modelos de predicción, para los diferentes parámetros de interés, siguiendo el procedimiento mostrado en la sección 3.4.2.

4.1 MODELO PLS PARA PREDICCIÓN DE AROMÁTICOS

La figura 32 compara el error estándar de validación cruzada (SECV) para los modelos de predicción de aromáticos desarrollados con diferentes regiones espectrales. El modelo PLS-R1 con cinco componentes principales mostró un buen desempeño en la etapa de calibración de acuerdo al parámetro SECV calculado para los modelos desarrollados con igual número de componentes.

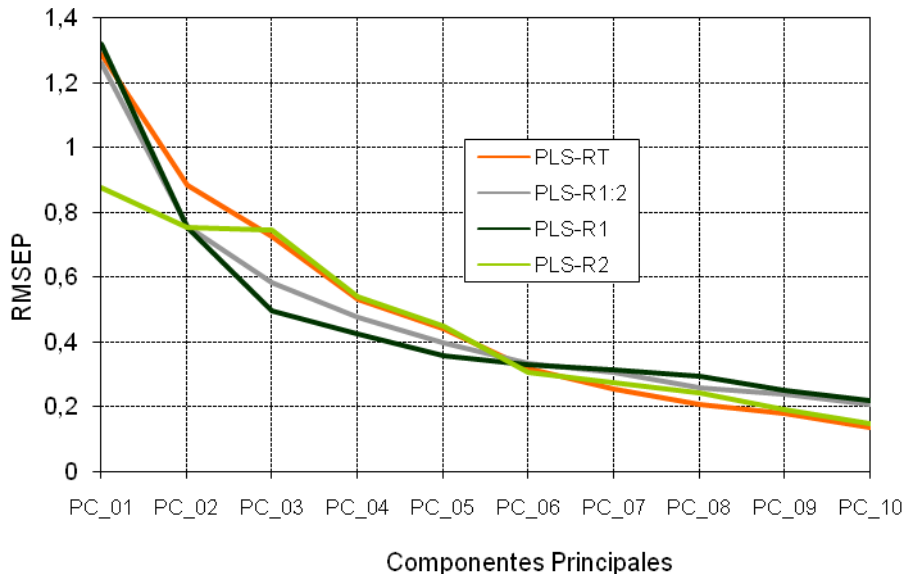


Figura 32. SECV en función de los componentes principales para diferentes modelos de predicción de aromáticos

El modelo PLS-R1 con cinco componentes principales explica, a partir de la señal NIR en la región de 4000 a 4800cm^{-1} , más del 99.96% en la variabilidad de los datos de contenido

de aromáticos en las corrientes de interés (figura 33a). El error estándar en la etapa de calibración y validación cruzada disminuye apreciablemente hasta el quinto componente, donde alcanza valores de 0.36% y 0.42% respectivamente (figura 33b). De los coeficientes de regresión calculados para la componente principal que explica la mayor variabilidad en los datos se determinó que las regiones de 4000 a 4080 cm^{-1} y 4400 a 4800 cm^{-1} presentan un efecto positivo para la predicción de aromáticos (figura 33c). La primera región mencionada es asignada a bandas de combinación de vibraciones fundamentales C-H de estiramiento y flexión en anillos aromáticos. La segunda región se debe a combinación de vibraciones de estiramiento en enlaces C-C y C-H en anillos aromáticos.^[44] La validación cruzada del modelo mostró un desempeño favorable para la predicción de aromáticos (figura 33d).

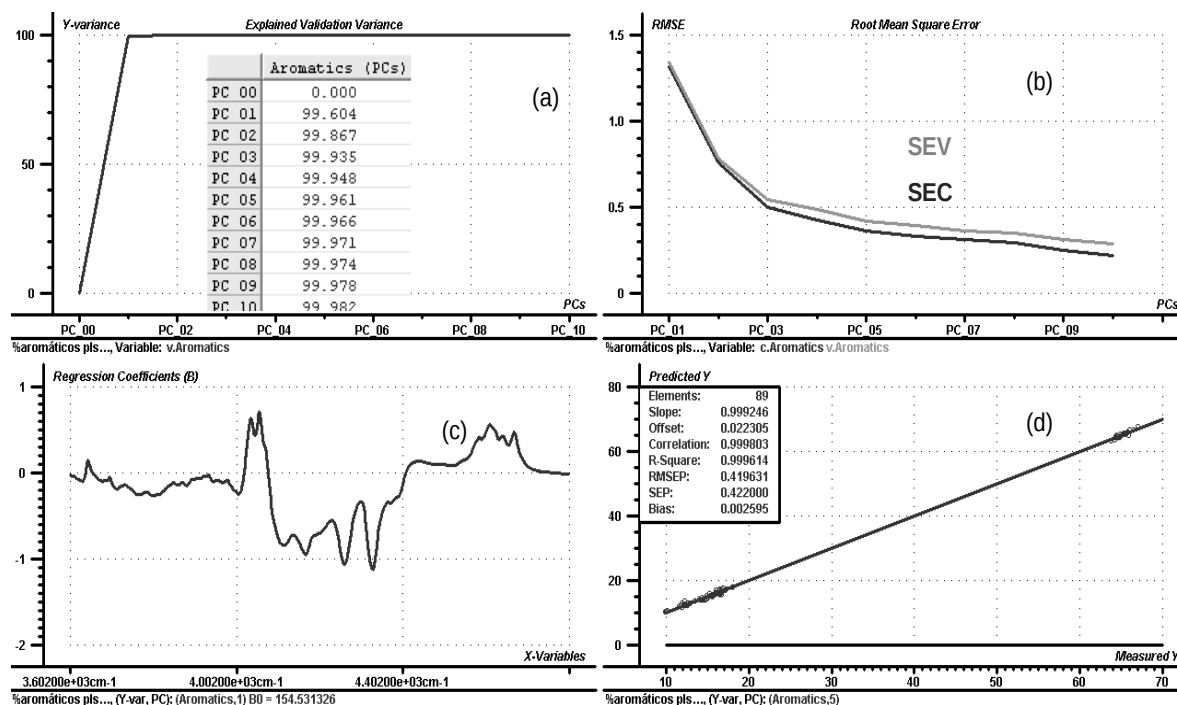


Figura 33. Descripción gráfica del modelo PLS-R1 con cinco componentes principales para la predicción del contenido de aromáticos.

En la etapa de validación externa, para 5 de las 48 muestras evaluadas se obtuvieron porcentajes de error relativo superiores al 10%. Los casos más críticos se observaron para dos muestras de la corriente M13-9, cuyos errores relativos están en el rango del 20% al 25%. La correlación entre los valores predichos y de referencia fue superior a

0.99 y el error estándar de predicción calculado para el modelo fue de 1.23 (figura 34). Junto con los resultados de repetibilidad obtenidos (tabla 10), el modelo de propuesto mostró un desempeño adecuado para la predicción de aromáticos en las corrientes de interés.

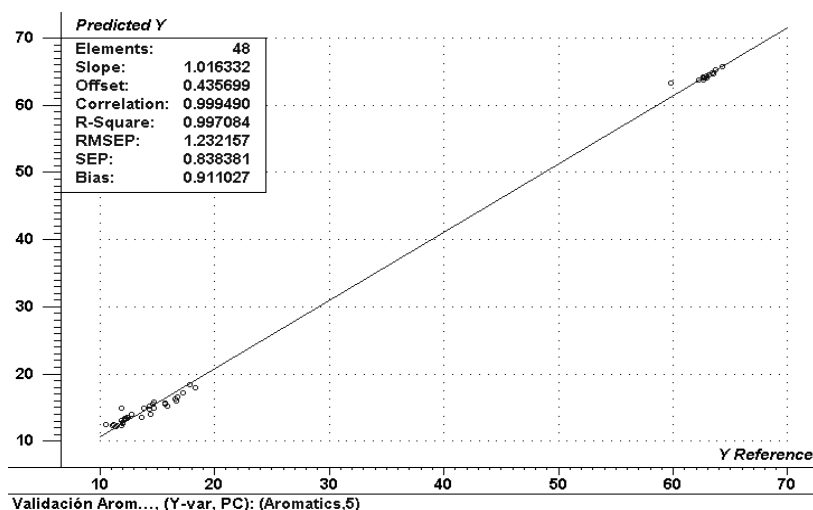


Figura 34. Validación externa del modelo PLS-R1 con cinco componentes principales para predicción de aromáticos.

Tabla 10. Prueba de repetibilidad del modelo de predicción de aromáticos PLS-R1 con cinco componentes principales.

Lectura	Muestra M13-0	Muestra M13-9	Muestra M13-10
1	12.721	13.973	64.245
2	12.779	14.027	64.28
3	12.772	13.956	64.32
4	12.784	13.957	64.284
Promedio	12.764	13.978	64.282
Desviación estándar	0.0291	0.0334	0.0307

4.2 MODELO PLS PARA PREDICCIÓN DE NAFTENOS

Para la predicción del contenido de naftenos, los modelos generados con diferentes regiones espectrales presentan una disminución apreciable en el parámetro SECV hasta el cuarto componente principal. A partir de este componente, el error permanece

prácticamente invariable. Sin embargo, el modelo PLS-R1 presenta el menor valor estimado en el error de validación cruzada para este número de componentes (figura 35).

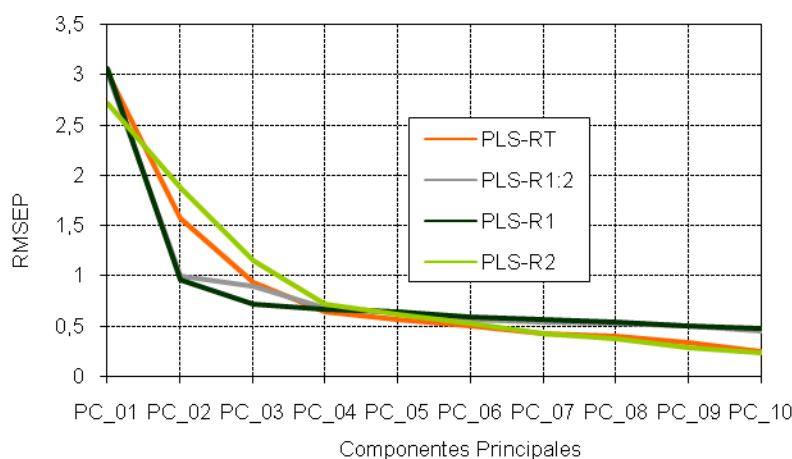


Figura 35. SECV en función de los componentes principales para diferentes modelos de predicción de naftenos

El modelo PLS-R1 para predicción del contenido de naftenos explica, con cuatro componentes principales, cerca del 99.7% de la variación de los datos para los cuales fue generado el modelo (figura 36a). Tanto el error estándar de calibración y validación cruzada presentan un comportamiento muy similar asegurando un buen comportamiento futuro del modelo (figura 36b). Los coeficientes de regresión calculados para la primera componente principal, que explica la mayor variación en los datos, muestra que la región de 4080 a 4400 cm^{-1} presenta un efecto positivo para la predicción del contenido de naftenos (figura 36c). Esta región corresponde a bandas de combinación de vibraciones fundamentales de flexión y estiramiento CH y CH_2 específicamente en estructuras no aromáticas. Las regiones de 4000 a 4080 cm^{-1} y de 4400 a 4800 cm^{-1} presentan un efecto negativo para sobre tal componente, lo cual es congruente con el resultado mostrado en el modelo PLS-R1 para predicción de aromáticos donde dichas regiones espectrales tienen un efecto positivo. En esta región es posible encontrar bandas de combinación de vibraciones de fundamentales CH_2 de estiramiento y flexión. El resultado de la validación cruzada del modelo propuesto se puede observar en la figura 36d.

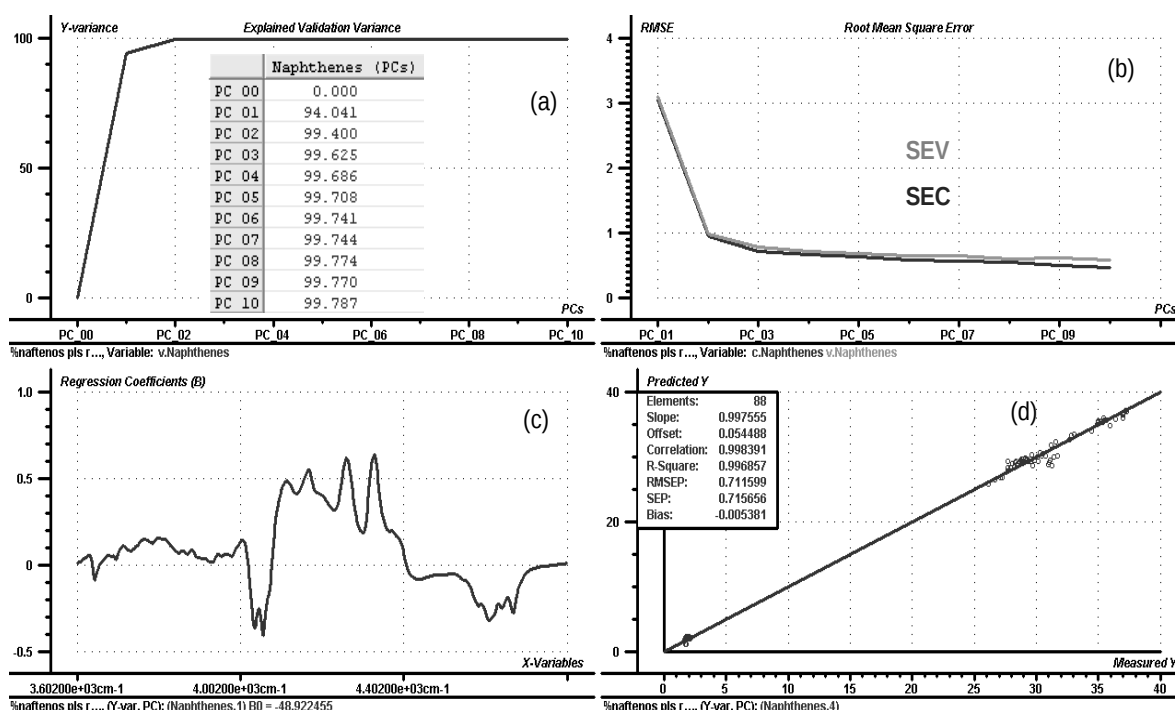


Figura 36. Descripción gráfica del modelo PLS-R1 con cuatro componentes principales para la predicción del contenido de naftenos.

Seis de las 48 muestras empleadas en la validación externa presentaron errores relativos superiores al 15%. Tres de tales muestras, provenientes de la corriente M13-10, presentaron errores entre el 25 y 30%. El coeficiente de correlación entre los valores de referencia y predichos por el modelo fue superior a 0.99 y el RMSEP calculado fue 1.9 (figura 37). Los resultados de la tabla 11 muestran como satisfactoria la repetibilidad del modelo propuesto para la predicción del contenido de hidrocarburos nafténicos en las corrientes de interés.

Tabla 11. Prueba de repetibilidad del modelo de predicción de naftenos PLS-R1 con cuatro componentes principales.

Lectura	Muestra M13-0	Muestra M13-9	Muestra M13-10
1	29.148	35.091	2.039
2	29.122	35.06	2.042
3	29.125	35.073	2.028
4	29.133	35.106	2.037
Promedio	29.132	35.083	2.037
Desviación estándar	0.0116	0.0202	0.0060

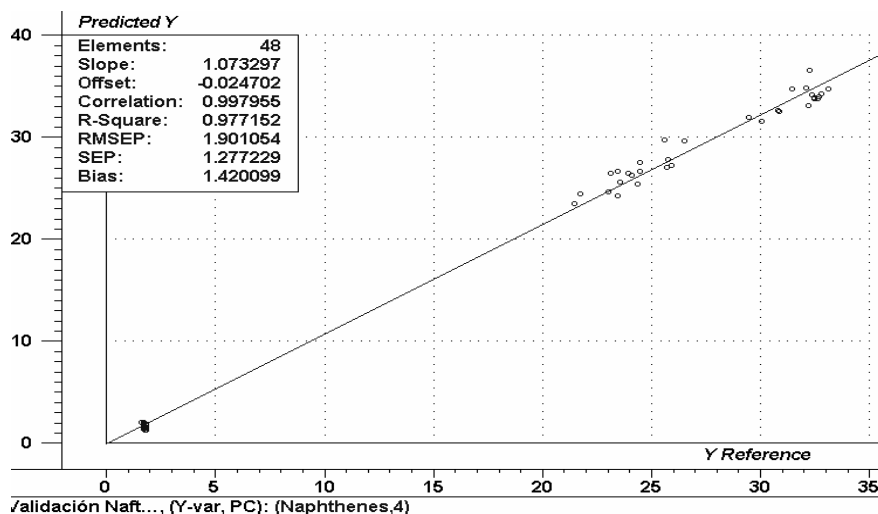


Figura 37. Validación externa del modelo PLS-R1 con cuatro componentes principales para predicción de naftenos.

4.3 MODELO PLS PARA PREDICCIÓN DE ISOPARAFINAS

La evaluación del error estándar de validación muestra que los modelos generados para predecir isoparafinas PLS-R1 y PLS-R1:2 presentan un comportamiento muy similar entre sí y mejor que los modelos generados con la región espectral total y con la región espectral 2 (figura 38).

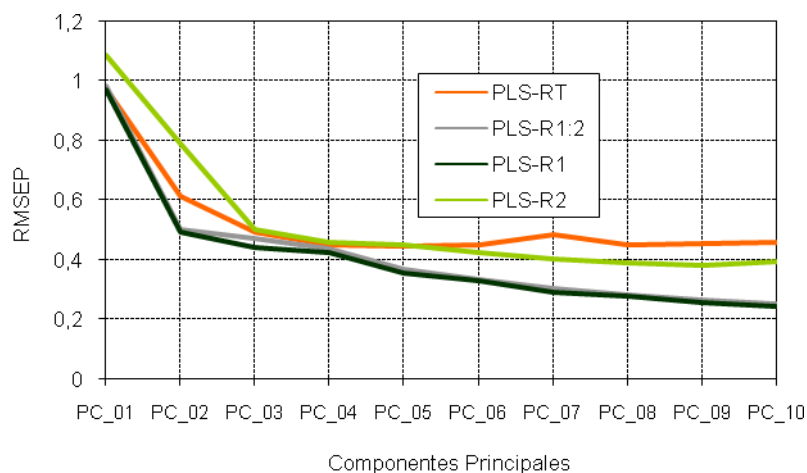


Figura 38. SECV en función de los componentes principales para diferentes modelos de predicción de isoparafinas

Para los modelos de predicción de isoparafinas PLS-R1 y PLS-R1:2, el SECV disminuye apreciablemente hasta el quinto componente principal a valores de 0.358 y 0.37 respectivamente. Aunque los dos modelos presentan desempeños similares, se seleccionó el modelo de predicción PLS-R1 que requiere un número inferior de puntos en la región espectral para su desarrollo.

El empleo de cinco componentes principales en el modelo PLS-R1 explica el 99.4% en la variabilidad de los datos del contenido de isoparafinas. Los errores de calibración y validación cruzada para este modelo son 0.291 y 0.358 respectivamente. Las frecuencias en el rango espectral empleado presentan un efecto similar sobre las componentes principales al discutido para el modelo de predicción de naftenos. La figura 39 muestra los principales resultados referentes a este modelo.

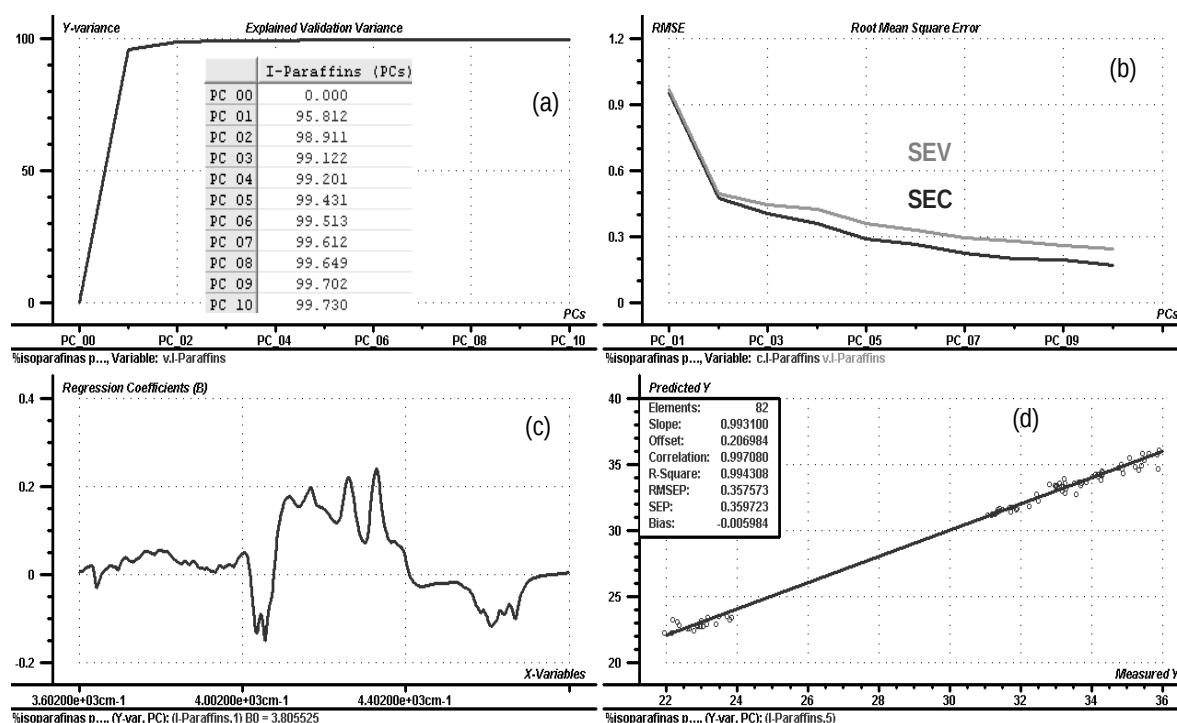


Figura 39. Descripción gráfica del modelo PLS-R1 con cinco componentes principales para la predicción del contenido de isoparafinas.

Solo una de las 48 muestras empleadas en la validación externa del modelo presentó un error relativo superior al 10%. El coeficiente de correlación entre los valores predichos y de referencia fue superior a 0.98 y el error estándar de predicción alcanzó un valor de 1.12 (figura 40). La desviación estándar calculada en la prueba de repetibilidad fue de 0.04 (tabla 12).

Tabla 12. Prueba de repetibilidad del modelo de predicción de isoparafinas PLS-R1 con cinco componentes principales.

Lectura	Muestra M13-0	Muestra M13-9	Muestra M13-10
1	36.346	32.092	23.345
2	36.3	32.006	23.319
3	36.264	32.079	23.317
4	36.259	32.036	23.315
Promedio	36.292	32.053	23.324
Desviación estándar	0.0402	0.0396	0.0141

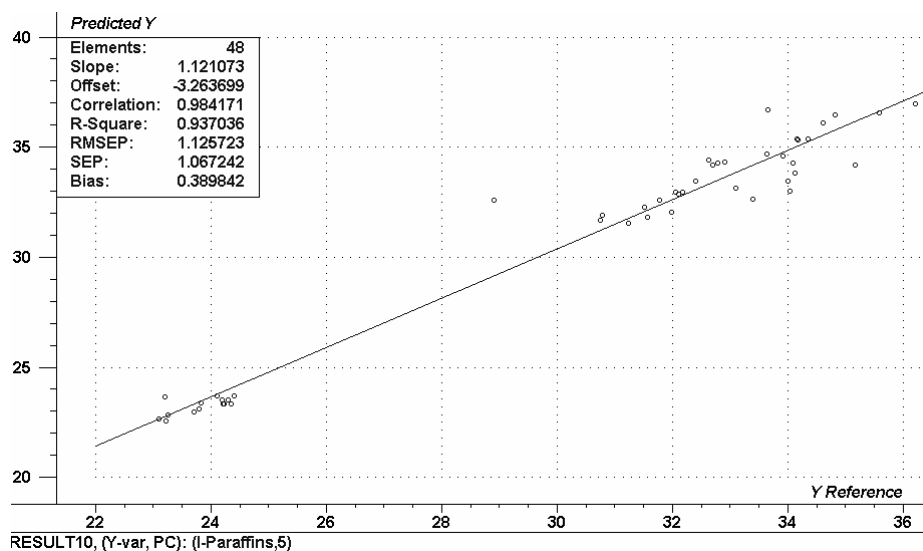


Figura 40. Validación externa del modelo PLS-R1 con cinco componentes principales para predicción de isoparafinas.

4.4 POTENCIAL DE LA ESPECTROSCOPÍA NIR PARA DETERMINAR LA DISTRIBUCIÓN DE HIDROCARBUROS POR ÁTOMOS DE CARBONO

Siguiendo la metodología descrita en la sección 3.4.2, se desarrollaron modelos en diferentes regiones espectrales para predecir el contenido de estructuras desde 6 hasta 8 átomos de carbono en parafinas, isoparafinas, naftenos y aromáticos. Se seleccionaron estas estructuras únicamente ya que son las más importantes en las reacciones de generación de componentes aromáticos. Al igual que para los modelos de predicción de la composición por familia de hidrocarburos, los modelos de mejor desempeño para predecir la distribución de hidrocarburos por átomos de carbono emplean la región de 3600 a 4800cm⁻¹ (región 1). La tabla 13 muestra los principales resultados de las etapas de calibración y validación para la generación de modelos de distribución de hidrocarburos en la región mencionada.

Tabla 13. Modelos de predicción de composición en función del número de carbonos

Hidrocarburo	Carbonos	Componentes	SECV	SEP	R ² Valid.
Parafinas	6	10	0.199	0.392	0.72
	7	8	0.101	0.314	0.957
	8	8	0.126	0.367	0.95
Isoparafinas	6	8	0.357	0.415	0.974
	7	10	0.185	0.410	0.92
Naftenos	6	8	0.189	0.217	0.994
	7	5	0.181	0.331	0.996
Aromáticos	6	5	0.111	0.139	0.999
	7	3	0.272	0.464	0.997
	8	5	0.290	0.597	0.988

Como tendencia general se observó que el error estándar de predicción (SEP), en la etapa de validación externa, para los modelos propuestos fue siempre superior al error estándar de validación cruzada (SECV). Esta tendencia es muy común cuando se comparan este par de parámetros y solo muy pocas veces se observa el caso contrario.^[45]

Para el modelo de predicción de estructuras aromáticas con 8 átomos de carbono se obtuvo el valor más alto en el parámetro SEP. En los demás modelos, el resultado de este parámetro se puede considerar satisfactorio.

El coeficiente de correlación entre los valores predichos y de referencia para el conjunto de muestras de validación externa fue superior a 0.92, excepto para el caso del modelo de parafinas con 6 átomos de carbono. Tales resultados sugieren que este último modelo sea empleado con extrema precaución. Los modelos para isoparafinas y naftenos con 8 átomos de carbono han sido omitidos de la tabla de resultados por su baja calidad. En contraste con los modelos de predicción por grupo de hidrocarburo, los modelos para la predicción de la distribución por átomos de carbono requieren un número más elevado de componentes principales para su desempeño.

5. CONCLUSIONES

El desarrollo del presente estudio demostró que el empleo de técnicas quimiométricas de análisis permitió el desarrollo de un método alternativo de identificación y caracterización de corrientes de la Unidad de Procesos Catalíticos de la Planta de Aromáticos de la GCB a partir de su espectro de absorción NIR.

Mediante la descomposición por componentes principales (PCA), fue posible identificar y clasificar las corrientes de proceso en estudio a partir de su espectro NIR. Específicamente, las corrientes de carga a las operaciones de prefraccionamiento (M13-0) y reformado catalítico (M13-9) fueron identificadas claramente por este procedimiento a pesar de sus pequeñas diferencias espectrales. Este método demostró ser más eficiente en la identificación de corrientes que la realizada a partir de la información obtenida por cromatografía de gases, donde muestras con composición química similar pueden ser erróneamente clasificadas.

El método de regresión PLS empleado sobre el espectro de absorción NIR mostró un desempeño satisfactorio para predecir la composición química por grupo de hidrocarburo (parafinas, isoparafinas, naftenos y aromáticos) en las corrientes de proceso de interés. El método propuesto de caracterización por espectroscopia NIR proporciona información detallada de composición química en menos de cinco minutos y con mínima cantidad y preparación de muestra, en contraste con las tres horas requeridas y las condiciones analíticas necesarias en el método estándar de análisis por cromatografía de gases.

La espectroscopia NIR presenta un gran potencial para predecir la distribución por átomo de carbono en cada una de las familias de hidrocarburos presentes. Parafinas y aromáticos en el rango de 6 a 8 átomos de carbono, y naftenos e isoparafinas de 6 y 7 átomos de carbono pueden ser determinados con un alto grado de precisión por el método propuesto. Los parámetros anteriores son esenciales para el monitoreo, control y optimización de la Unidad de Procesos Catalíticos.

Como tendencia general, se observó que la región espectral comprendida de 4000 a 4800cm⁻¹ (combinación de vibraciones fundamentales) presentó el mejor desempeño para la generación de modelos de predicción de composición química por familia de hidrocarburos y para predecir la distribución por átomos de carbono. La validación externa realizada a los modelos desarrollados en esta región, así como las pruebas de repetibilidad, mostraron resultados aceptables para un método alternativo al estándar de caracterización.

Los modelos desarrollados deben ser únicamente aplicados a muestras propias del esquema de operación de la Unidad de Procesos Catalíticos de la GCB. Adicionalmente, las señales espectroscópicas deben ser adquiridas en el espectrómetro empleado bajo las mismas condiciones y parámetros instrumentales. La aplicación de los modelos predictivos a muestras de naturaleza diferente puede llevar a resultados erróneos.

6. RECOMENDACIONES

Los resultados y conclusiones del trabajo anteriormente presentado muestran el gran potencial de la espectroscopia NIR para el seguimiento a los cambios químicos que ocurren dentro del reformado catalítico de naftas de bajo octano. Aunque los resultados de la validación externa muestran un buen desempeño de los modelos desarrollados, se recomiendan que éstos sean continuamente evaluados y alimentados con nuevas muestras de proceso. Realizando lo anterior, los modelos siempre estarán actualizados en cuanto a cambios operacionales o en composición de las cargas de la planta.

El desarrollo de modelos de predicción a partir de señales espectrales es altamente dependiente de condiciones ambientales, parámetros instrumentales de medición e, incluso, de propiedades intrínsecas del espectrómetro. Esto hace que cada modelo sea únicamente aplicable al equipo en el cual fue desarrollado. Por tal razón, se recomienda trabajar en el desarrollo de protocolos o funciones de transferencia de la aplicación desarrollada entre diferentes espectrómetros NIR.

Conservando de manera adecuada (temperaturas inferiores a cero grados, frascos de vidrio ámbar y en ausencia de luz) las muestras empleadas en este estudio y aprovechando que se cuenta con su información espectral, es posible desarrollar modelos de predicción de nuevas propiedades de interés en el control operacional de la Unidad. Densidad, perfil de destilación, gravedad API, números de octano, entre otras propiedades, pueden ser de interés para emplearlos como parámetros de operación en la Planta.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Speight, J. G. The chemistry and technology of petroleum. Cuarta edición. Laramie: CRC, 2006. 916 p. (Chemical industries series).
2. ECOPETROL. Especificaciones técnicas de la nafta virgen [en línea]. <<http://www.ecopetrol.com.co/contenido.aspx?catID=129&conID=36286&pagID=127458>> [citado en 12 de marzo de 2008]
3. Antos, G. J. & Aitani, A. M. Catalytic naphtha reforming. Segunda edición. New York: CRC Press, 1994. 528 p. (Chemical Industries Series; vol. 100).
4. Speight, J. G. Environmental analysis and technology for the refining industry. Laramie: John Wiley & Sons, 2005. 349 p. (Chemical analysis: a series of monographs on analytical chemistry and its applications. Analysis of liquid effluents; vol. 168).
5. Prestvik, R; Moljord, K; Grande, K., & Holmen, A. Compositional analysis of naphtha and reformat. En : Antos, G. J. & Aitani, A. M. Catalytic naphtha reforming. New York: CRC Press, 1994. p. 1-34.
6. Camargo, J. E. Información acerca de la planta de aromáticos de la GCB. [correo electrónico]. Mensaje enviado a: Carlos BALDRICH. 4 de enero de 2007. [citado en 12 de marzo de 2008]. Comunicación personal.
7. Torres Macías, J. E. Modelo de Simulación Riguroso de la U-1300 de la planta de Aromáticos en GCB. ECOPETROL-ICP. Informe técnico.
8. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test method for determination of individual components in spark ignition engine fuels by 100 meter capillary high resolution gas chromatography. Philadelphia: ASTM, 2004. 50 h. (ASTM D 6729).
9. Davies, T. The history of near infrared spectroscopic analysis: past, present and future – “From sleeping technique to the morning star of spectroscopy”. En: Analisis Magazine. Vol 26, N°4 (1998). p. M17-M19.
10. Ciurczak, E. W. Principles of near-infrared spectroscopy. En : Burns, D. A. & Ciurczak, E. W. Handbook of near-infrared analysis. New York: Taylor & Francis Group, 2001.
11. Pasquini, C. Near infrared spectroscopy: fundamentals, practical aspects and analytical applications. En: J. Braz. Chem. Soc. Vol 14, N°2 (2003). p. 198-219.

12. Sacorague, L. A. Avaliação de diferentes regiões do espectro do infravermelho próximo na determinação de parâmetros de qualidade de combustíveis empregando ferramentas quimiométricas. Campinas, 2004, 270 h. Tese de Doutorado (Doutorado em Ciências). Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas.
13. Barton, F. E. Theory and principles of near infrared spectroscopy. En: Spectroscopy Europe. Vol 14, N°1 (2002). p. 12-18.
14. Patnaik, P. Dean's Analytical Chemistry Handbook. Segunda edición. New York: McGraw-Hill Professional, 2004. 1280 p.
15. Geladi, P. Some recent trends in the calibration literature. En: Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems. Vol. 60 (2002). p. 211 – 224.
16. Martens, H. & Naes, T. Multivariate calibration. New York: Jhon Wiley & Sons, 1989. 438 p.
17. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard practices for infrared multivariate quantitative analysis. Philadelphia: ASTM, 2005. 29 h. (ASTM E 1655).
18. _____. Standard terminology relating to molecular spectroscopy. Philadelphia: ASTM, 2005. 10 h. (ASTM E 131).
19. Gemperline, P. Practical guide to chemometrics. (Segunda edición). New York: Taylor & Francis Group, 2006. 520 p.
20. Hibbard, R. R. & Cleaves, A. P. Carbon-hydrogen groups in hydrocarbons. En: Analytical Chemistry. Vol 21, N°4 (1949). p. 486-492.
21. Evans, A.; Hibbard, R. R. & Powell, A. S. Determination of carbon-hydrogen groups in high molecular weight hydrocarbons by near-infrared absorption. En: Analytical Chemistry. Vol 23, N°11 (1951). p. 1604-1610
22. Bohács, G.; Ovádi, Z. & Salgó, A. Prediction of gasoline properties with near infrared spectroscopy. En: J. Near Infrared Spectrosc. Vol 6, (1998). p. 341–348.
23. Chung, H.; Lee, H. & Jun, C. Determination of research octane number using NIR spectral data and ridge regression. En: Bull. Korean Chem. Soc. Vol. 22, No. 1 (2001). p. 37-42.
24. Felício, C.; Brás, L.; Lopes, J.; Cabrita, L., & Menezes, J. Comparison of PLS algorithms in gasoline and gas oil parameter monitoring with MIR and NIR. En: Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems. Vol. 78, (2005). p. 74–80.
25. Özdemir, D. Determination of octane number of gasoline using near infrared spectroscopy and genetic multivariate calibration. En: Petroleum Science and Technology. Vol. 23, (2005). p. 1139–1152.

26. Chung, H.; Ku, M. & Lee, J. Comparison of near-infrared and mid-infrared spectroscopy for the determination of distillation property of kerosene. En: Vibrational Spectroscopy. Vol. 20, (1999). p. 155–163.
27. Breitzkreitz, M. C.; Breitzkreitz, M. C.; Raimundo, I. M.; Rohwedder, J. J. R.; Pasquini, C.; Dantas, H. A.; Joséb, G. E. & Araújo, M. C. U. Determination of total sulfur in diesel fuel employing NIR spectroscopy and multivariate calibration. En: Analyst. Vol 128, (2003). p. 1204–1207.
28. Blanco, M.; Maspocho, S.; Villarroya, I.; Peralta, X.; González, M., & Torres, J. Determination of the penetration value of bitumen by near infrared spectroscopy. En: Analyst. Vol. 125, (2000). p. 1823–1828.
29. Falla, F.; Larini, C.; Le Roux, G.; Quina, F.; Moro, L., & Nascimento, C. Characterization of crude petroleum by NIR. En: Journal of Petroleum Science and Engineering. Vol. 51, (2006). p. 127– 137.
30. Hannisdal, A.; Hemmingsen, P. & Sjöblom, J. Group-type analysis of heavy crude oils using vibrational spectroscopy in combination with multivariate analysis. En: Ind. Eng. Chem. Res. Vol 44, (2005). p. 1349-1357.
31. Aske, N.; Kallevik, H. & Sjöblom, J. Determination of saturate, aromatic, resin, and asphaltenic (sara) components in crude oils by means of infrared and near-infrared spectroscopy. En: Energy & Fuels. Vol 15, N°5 (2001). p. 1304-1312.
32. Guchardi, R.; Costa Filho, P.A.; Poppi, R. J. & Pasquini, C. Determination of ethanol and methyl tertbutyl ether (MTBE) in gasoline by NIR–AOTF-based spectroscopy and multiple linear regression with variables selected by genetic algorithm. En: J. Near Infrared Spectrosc. Vol. 6, (1998). p. 333–339.
33. Ferreira Bueno, A. Caracterização de petróleo por espectroscopia no infravermelho próximo. Campinas, 2004, 122 h. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas.
34. Chung, H.; Choi, H. & Ku, M. Rapid identification of petroleum products by near-infrared spectroscopy. En: Bull. Korean Chem. Soc. Vol. 20, (1999). p. 1021-1025.
35. Kim, M.; Lee, Y. & Han, C. Real-time classification of petroleum products using near-infrared spectra. En: Computers and Chemical Engineering. Vol. 24, (2000). p. 513-517.
36. Balabin, R. M. & Safieva, R. Z. Gasoline classification by source and type based on near infrared (NIR) spectroscopy data. En: Fuel. Vol. 87, N°7 (2008). p. 1096-1101.
37. Pereira, R.; Skrobot, V.; Castro, E.; Fortes, I. & Pasa, V. Determination of gasoline adulteration by principal components analysis-linear discriminant analysis applied to FTIR spectra. En: Energy & Fuels. Vol. 20, (2006). p. 1097-1102.

38. Iwanski, P.; Giardino, R. & Janis, B. Dewaxing process control using near-infrared spectroscopy. En: Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 38, N°2 (1999). p. 571-574.
39. Pasquini, C. & Scali, S. Real-time monitoring of distillations by near-infrared spectroscopy. En: Analytical Chemistry. Vol. 75, N°10 (2003). p. 2270-2275
40. Baldrich, C. A.; Novoa, L. A. & Tovar, L. Sistema NIR: tecnología infrarroja para control de calidad a productos. En: CT&F - Ciencia, Tecnología y Futuro. Vol. 3, N°3 (2007). p. 204-205.
41. Cho, S. & Chung, H. Investigation of chemometric calibration performance based on different chemical matrix and signal-to-noise ratio. En: Analytical Sciences. Vol. 19, (2003). p. 1327-1329.
42. Chung, H.; Choi, S.; Choo, J. & Lee, Y. Investigation of partial least squares (pls) calibration performance based on different resolutions of near infrared spectra. En: Bull. Korean Chem. Soc. Vol. 25, N°5 (2004). p. 647-651.
43. THE UNSCRAMBLER 9.7. Software para diseño de experimentos y análisis multivariado. [en línea]. <<http://www.camo.com>> [citado en 21 de marzo de 2008]
44. Workman, J & Weyer, L. Practical Guide to Interpretive Near-Infrared Spectroscopy. Boca Raton: CRC Press. 2008. 318 p.
45. Workman, J. J. NIR spectroscopy calibration basics. En : Burns, D. A. & Ciurczak, E. W. Handbook of near-infrared analysis. New York: Taylor & Francis Group, 2001
46. Rebouças, M. V.; Santos, E. C. & Vieira, F. S. V. Feasibility of quality process control of a naphtha fractioning unit based on near-infrared spectroscopic prediction of physical and chemical properties of medium naphtha streams. En: Vibrational Spectroscopy. Vol. 4, N°1 (2007). p. 187-191.
47. Chung, H.; Lee, J. & Ku, M. Detailed compositional analysis of naphtha and reformat by near-infrared spectroscopy. En: American laboratory. Application Note. November 1999., p. 24-25.
48. Ku, M. & Chung, H. Compositional Analysis of Naphtha by FT-Raman Spectroscopy. En: Bull. Korean Chem. Soc. Vol. 20, No. 2 (1999). p. 159-162.
49. Gonzalez Ferreira, M. A. Uso de análise multivariada para determinar a composição de gasolina a partir da espectroscopia FT-Raman e cromatografia gasosa. Rio de Janeiro, 2004, 131 h. Dissertação de Mestrado. Pontifícia Universidade Católica Do Rio De Janeiro.

ANEXOS

Anexo A. Composición por grupo de hidrocarburo para las muestras de calibración.

Muestra	Corriente	Parafinas (%p/p)	Isoparafinas (%p/p)	Aromáticos (%p/p)	Naftenos (%p/p)	Olefinas (%p/p)	No ident. (%p/p)	C12+ (%p/p)
1	M-13-0	19.486	31.394	16.459	30.95	0.045	1.633	0.035
2	M-13-0	19.638	31.035	16.141	31.152	0.063	1.765	0.206
3	M-13-0	19.709	31.122	15.885	31.418	0.052	1.69	0.125
4	M-13-0	20.089	32.813	16.487	29.079	0.108	1.271	0.152
5	M-13-0	19.193	30.648	16.146	31.717	0.054	1.677	0.565
6	M-13-0	20.415	33.218	16.496	28.216	0.081	1.204	0.37
7	M-13-0	19.684	33.244	16.362	29.262	0.103	1.233	0.112
8	M-13-0	19.986	32.976	17.133	27.936	0.098	1.436	0.436
9	M-13-0	19.978	33.181	16.571	28.801	0.085	1.15	0.234
10	M-13-0	20.091	33.028	16.688	27.727	0.108	1.893	0.465
11	M-13-0	19.781	35.905	12.508	30.523	0.165	1.117	0.002
12	M-13-0	20.555	34.291	14.476	29.009	0.121	1.349	0.199
13	M-13-0	20.957	34.198	13.987	29.579	0.115	0.998	0.166
14	M-13-0	19.389	34.768	12.892	31.206	0.153	1.589	0.002
15	M-13-0	21.683	35.062	12.253	29.853	0.107	1.042	
16	M-13-0	19.075	35.875	12.248	31.577	0.11	1.114	0.002
17	M-13-0	21.267	33.508	16.962	27.224	0.056	0.838	0.145
18	M-13-0	21.671	34.905	14.322	27.732	0.058	0.994	0.318
19	M-13-0	21.049	34.29	14.698	28.286	0.146	1.338	0.194
20	M-13-0	19.93	33.254	17.974	27.686	0.094	0.963	0.099
21	M-13-0	20.622	34.023	14.871	28.733	0.137	1.41	0.204
22	M-13-0	21.565	35.331	12.217	29.708	0.037	0.674	0.468
23	M-13-0	20.304	35.412	12.514	30.74	0.094	0.857	0.08
24	M-13-0	19.973	31.304	15.977	31.249	0.058	1.384	0.055
25	M-13-0	19.819	33.28	17.077	28.666	0.084	1.032	0.042
26	M-13-0	19.963	33.192	16.669	28.844	0.093	1.135	0.103
27	M-13-0	20.019	33.16	16.612	28.845	0.095	1.171	0.098
28	M-13-0	19.781	32.998	16.67	28.998	0.104	1.294	0.155
29	M-13-0	19.545	31.062	16.184	31.027	0.054	1.674	0.454
30	M-13-0	19.915	33.087	16.835	28.481	0.092	1.327	0.263
31	M-13-0	19.747	33.003	16.747	28.683	0.09	1.353	0.377
32	M-13-0	20.01	33.198	16.473	28.339	0.095	1.524	0.36
33	M-13-0	21.085	34.838	13.449	29.338	0.113	1.14	0.037
34	M-13-0	20.604	34.327	14.302	29.282	0.114	1.201	0.169
35	M-13-0	21.045	35.845	12.271	29.554	0.123	1.126	0.035
36	M-13-0	20.524	35.632	12.426	30.059	0.139	1.2	0.019
37	M-13-0	20.769	35.481	12.151	30.328	0.128	1.134	0.009
38	M-13-0	20.473	35.437	12.347	30.428	0.136	1.165	0.014
39	M-13-0	21.517	34.877	16.491	26.156	0.056	0.768	0.134
40	M-13-0	21.544	34.296	15.983	27.112	0.053	0.828	0.184
41	M-13-0	21.484	34.181	16.728	26.663	0.054	0.763	0.127

Anexo A. (Continuación)

Muestra	Corriente	Parafinas (%p/p)	Isoparafinas (%p/p)	Aromáticos (%p/p)	Naftenos (%p/p)	Olefinas (%p/p)	No ident. (%p/p)	C12+ (%p/p)
42	M-13-0	20.45	34.118	14.661	29.085	0.153	1.355	0.178
43	M-13-0	20.382	34.107	14.691	29.267	0.144	1.234	0.173
44	M-13-0	19.796	33.556	17.244	28.064	0.116	1.055	0.169
45	M-13-0	20.593	34.271	14.389	29.224	0.134	1.22	0.169
46	M-13-0	20.521	35.243	12.866	30.136	0.093	0.9	0.242
47	M-13-10	9.265	23.843	64.433	2.116	0.293	0.029	0.021
48	M-13-10	8.904	22.973	65.344	2.12	0.285	0.353	0.021
49	M-13-10	9.054	23.151	65.426	2.032	0.288	0.027	0.022
50	M-13-10	8.799	22.773	65.981	2.115	0.282	0.028	0.022
51	M-13-10	8.969	22.98	65.205	2.106	0.291	0.429	0.021
52	M-13-10	8.971	22.87	65.405	2.07	0.288	0.374	0.023
53	M-13-10	9.07	23.045	65.479	2.032	0.304	0.05	0.021
54	M-13-10	9.004	22.878	65.72	2.069	0.287	0.02	0.022
55	M-13-10	8.926	22.641	65.761	2.03	0.29	0.331	0.022
56	M-13-10	8.822	22.07	66.641	2.121	0.293	0.026	0.026
57	M-13-10	9.043	22.339	66.3	1.98	0.286	0.025	0.027
58	M-13-10	9.438	23.413	64.9	1.665	0.275	0.29	0.019
59	M-13-10	9.496	23.786	64.415	1.741	0.261	0.285	0.016
60	M-13-10	9.322	23.486	64.881	1.803	0.246	0.244	0.018
61	M-13-10	9.476	23.726	64.449	1.78	0.299	0.249	0.019
62	M-13-10	9.271	22.599	65.958	1.617	0.316	0.221	0.019
63	M-13-10	9.12	22.149	66.508	1.652	0.3	0.25	0.021
64	M-13-10	8.855	21.956	66.983	1.673	0.29	0.225	0.018
65	M-13-10	9.46	22.313	64.853	1.817	1.384	0.155	0.019
66	M-13-10	9.294	21.648	65.783	1.746	1.369	0.146	0.014
67	M-13-10	9.805	22.191	64.28	1.745	1.506	0.46	0.013
68	M-13-10	9.521	23.166	63.81	1.99	1.32	0.178	0.015
69	M-13-10	9.491	22.355	64.803	1.8	1.394	0.143	0.015
70	M-13-9	18.336	27.869	15.207	38.156		0.433	
71	M-13-9	17.457	31.352	15.731	35.013		0.446	
72	M-13-9	17.489	31.728	15.361	35.016		0.406	
73	M-13-9	17.802	31.42	15.415	34.926		0.437	
74	M-13-9	17.52	31.276	15.593	35.177		0.434	
75	M-13-9	17.311	31.309	15.588	35.398		0.395	
76	M-13-9	17.29	31.193	15.736	35.393		0.387	
77	M-13-9	17.13	31.084	15.868	35.511		0.407	
78	M-13-9	17.316	31.173	15.757	35.337		0.416	
79	M-13-9	18.157	31.741	14.082	35.617		0.403	
80	M-13-9	18.827	33.725	9.886	36.96	0.007	0.596	
81	M-13-9	18.394	33.703	10.076	37.261	0.006	0.561	
82	M-13-9	18.034	31.891	16.607	33.074	0.004	0.39	
83	M-13-9	18.446	33.654	10.029	37.193	0.006	0.672	

Anexo A. (Continuación)

Muestra	Corriente	Parafinas (%p/p)	Isoparafinas (%p/p)	Aromáticos (%p/p)	Naftenos (%p/p)	Olefinas (%p/p)	No ident. (%p/p)	C12+ (%p/p)
84	M-13-9	18.626	31.352	16.72	32.842	0.004	0.456	
85	M-13-9	18.812	31.687	16.381	32.685	0.004	0.431	
86	M-13-9	18.019	31.886	16.636	33.062	0.003	0.393	
87	M-13-9	18.713	31.5	14.904	34.461	0.014	0.408	
88	M-13-9	19.862	33.856	14.963	29.597	0.151	1.383	0.187
89	M-13-9	18.439	32.496	11.597	36.982	0.012	0.474	
90	M-13-9	19.385	32.445	11.765	35.961	0.023	0.422	
91	M-13-9	18.971	32.244	11.871	36.42	0.017	0.478	
92	M-13-9	18.103	32.454	11.921	37.012	0.011	0.499	

Anexo B. Distribución por átomo de carbono para las muestras de calibración.

Muestra	Corriente	Parafinas (%p/p)					Isoparafinas (%p/p)					Aromáticos (%p/p)				Naftenos (%p/p)				
		C5	C6	C7	C8	C9	C5	C6	C7	C8	C9	C6	C7	C8	C9	C5	C6	C7	C8	C9
1	M-13-0	3.047	4.277	3.879	3.824	2.733	1.175	6.894	5.978	5.645	5.423	1.057	3.623	5.73	3.524	0.618	5.559	10.377	8.494	4.467
2	M-13-0	2.923	4.368	4.002	3.925	2.625	0.937	6.977	6.103	5.785	5.474	1.058	3.611	5.581	2.907	0.64	5.567	10.45	8.662	4.439
3	M-13-0	2.74	4.603	4.205	4.097	2.264	0.81	7.294	6.374	6.043	5.355	1.107	3.785	5.598	2.491	0.629	5.726	10.732	8.821	4.168
4	M-13-0	3.588	4.573	4.079	4.014	2.077	1.243	7.321	6.218	8.433	5.475	1.119	3.969	5.839	2.48	0.643	5.963	11.118	4.546	5.38
5	M-13-0	2.924	4.525	4.067	3.909	2.284	0.937	7.315	6.384	5.866	5.191	1.156	3.924	5.786	2.457	0.638	5.974	11.052	8.69	4.159
6	M-13-0	3.966	4.553	4.047	3.95	2.345	2.132	7.299	6.179	8.229	5.396	1.144	4.014	5.906	2.563	0.628	5.862	10.858	4.306	5.307
7	M-13-0	3.847	4.658	4.027	3.876	2.114	1.972	7.582	6.292	8.272	5.344	1.176	4.062	5.924	2.44	0.68	6.179	11.272	4.475	5.327
8	M-13-0	4.059	4.328	3.812	3.744	2.485	2.299	6.961	5.89	7.929	5.411	1.085	3.843	5.894	3.098	0.61	5.696	10.501	4.242	5.469
9	M-13-0	1.497	2.269	2.02	1.988	1.193	0.552	3.191	3.007	3.995	2.665	0.554	1.96	2.914	1.176	0.306	2.866	5.331	2.065	1.943
10	M-13-0	2.73	5.251	4.051	3.371	2.059	0.632	8.582	6.414	7.406	4.626	1.173	3.365	4.126	3.05	0.686	6.135	10.245	3.956	4.901
11	M-13-0	4.211	4.025	3.755	3.602	2.399	3.818	6.245	5.661	8.039	5.916	0.647	2.099	3.28	3.428	0.562	5.051	10.091	5.755	6.723
12	M-13-0	3.396	5.301	3.979	3.389	2.223	0.93	8.811	6.377	7.571	5.02	1.084	2.879	3.784	3.16	0.741	6.152	10.355	4.419	5.423
13	M-13-0	3.787	5.372	4.137	3.542	2.305	0.423	8.861	6.554	7.894	5.278	1.117	3.064	4.066	3.217	0.758	6.246	10.626	4.599	5.639
14	M-13-0	2.787	4.242	4.034	3.893	2.605	0.887	6.49	5.996	8.571	6.31	0.677	2.232	3.471	3.562	0.566	5.199	10.48	5.833	6.896
15	M-13-0	3.713	5.133	4.475	3.995	2.518	0.406	7.988	6.675	8.805	5.794	0.846	2.559	3.531	2.879	0.667	5.734	10.717	5.166	5.866
16	M-13-0	0.709	5.23	4.545	4.107	2.609	0.024	8.298	6.82	8.942	6.081	0.83	2.476	3.392	2.985	0.748	5.876	11.042	5.687	6.406
17	M-13-0	3.792	4.728	4.263	4.18	2.886	1.284	7.578	6.39	8.426	5.585	1.219	4.313	6.369	3.198	0.606	5.792	10.735	3.838	5.2
18	M-13-0	2.592	6.055	4.72	3.836	2.318	0.307	9.976	7.37	8.188	4.813	1.35	3.667	4.22	2.583	0.733	6.625	10.899	3.766	4.561
19	M-13-0	2.554	5.498	4.279	3.69	2.494	0.31	8.791	6.457	7.749	5.179	1.078	2.917	3.751	3.078	0.704	5.987	10.031	4.339	5.335
20	M-13-0	2.153	4.849	4.232	4.025	2.76	0.46	7.69	6.316	8.232	5.508	1.183	4.087	6.012	3.816	0.581	5.865	10.586	3.97	5.3
21	M-13-0	3.303	5.303	3.99	3.389	2.229	0.749	8.758	6.313	7.549	4.999	1.079	2.871	3.753	3.142	0.738	6.141	10.265	4.278	5.354
22	M-13-0	3.661	6.35	4.696	3.695	1.884	0.821	10.445	7.493	8.55	5.026	1.265	3.41	4.009	1.979	0.862	7.122	11.605	4.673	4.804
23	M-13-0	3.088	5.406	4.283	3.703	2.313	1.228	8.894	6.821	8.318	5.587	1.042	2.931	3.895	2.712	0.716	6.388	11.18	5.249	5.905
24	M-13-0	3.347	4.398	4.013	3.946	2.761	1.349	7.053	6.14	5.846	5.164	1.085	3.758	5.872	3.195	0.615	5.571	10.439	8.521	4.841
25	M-13-0	2.84	4.416	4.002	4.004	2.819	1.078	7.038	6.037	8.283	5.817	1.074	3.821	5.951	3.57	0.587	5.68	10.659	4.444	5.84
26	M-13-0	2.872	4.52	4.103	4.086	2.617	0.99	7.169	6.164	8.433	5.787	1.091	3.864	5.892	3.046	0.602	5.763	10.815	4.519	5.712
27	M-13-0	2.961	4.543	4.123	4.085	2.541	1.026	7.195	6.186	8.453	5.742	1.095	3.879	5.878	2.905	0.606	5.773	10.842	4.52	5.663
28	M-13-0	3.116	4.542	4.081	4.041	2.344	1.175	7.263	6.215	8.432	5.603	1.119	3.978	5.932	2.7	0.619	5.907	11.026	4.505	5.524

Anexo B. (Continuación)

Muestra	Corriente	Parafinas (%p/p)					Isoparafinas (%p/p)					Aromáticos (%p/p)				Naftenos (%p/p)				
		C5	C6	C7	C8	C9	C5	C6	C7	C8	C9	C6	C7	C8	C9	C5	C6	C7	C8	C9
29	M-13-0	3.585	4.393	3.934	3.849	2.302	1.789	7.084	6.121	5.709	5.057	1.1	3.781	5.738	2.665	0.635	5.708	10.595	8.539	4.306
30	M-13-0	3.797	4.467	3.926	3.865	2.346	1.967	7.202	6.046	8.117	5.44	1.113	3.925	5.913	2.86	0.632	5.843	10.79	4.378	5.444
31	M-13-0	3.421	4.485	4.01	3.949	2.364	1.578	7.197	6.131	8.288	5.562	1.118	3.97	5.963	2.682	0.621	5.857	10.892	4.437	5.5
32	M-13-0	2.765	5.012	4.104	3.652	2.227	0.848	8.09	6.364	7.872	5.091	1.134	3.522	4.797	2.948	0.64	6.197	10.513	4.185	5.173
33	M-13-0	3.631	4.891	4.283	3.922	2.573	1.004	7.696	6.449	8.527	5.764	0.915	2.84	4.084	3.131	0.637	5.685	10.56	4.939	5.827
34	M-13-0	3.378	5.216	4.049	3.515	2.333	0.881	8.585	6.415	7.762	5.211	1.079	2.94	3.929	3.217	0.712	6.125	10.481	4.514	5.611
35	M-13-0	3.879	4.697	4.228	3.901	2.531	2.495	7.319	6.264	8.49	5.764	0.811	2.436	3.418	2.995	0.601	5.41	10.38	5.168	6.2
36	M-13-0	3.942	4.398	4.029	3.82	2.523	2.708	6.823	5.989	8.27	5.923	0.735	2.297	3.397	3.231	0.578	5.213	10.218	5.549	6.523
37	M-13-0	3.451	4.78	4.316	3.915	2.495	1.389	7.393	6.431	8.734	5.861	0.778	2.375	3.321	3.049	0.615	5.546	10.662	5.366	6.275
38	M-13-0	3.604	4.508	4.143	3.901	2.538	1.955	6.993	6.155	8.49	5.974	0.74	2.337	3.392	3.198	0.59	5.325	10.45	5.611	6.51
39	M-13-0	4.539	4.524	4.068	3.984	2.813	3.67	7.247	6.099	8.032	5.398	1.148	4.043	6.072	3.408	0.578	5.516	10.181	3.715	5.089
40	M-13-0	3.763	5.12	4.343	4.026	2.702	1.514	8.314	6.63	8.249	5.306	1.253	4.083	5.676	3.149	0.649	6.016	10.672	3.74	4.992
41	M-13-0	4.263	4.634	4.169	4.078	2.87	0.004	3.313	9.105	12.044	7.14	1.185	4.176	6.237	3.397	0.593	5.654	10.441	3.767	5.155
42	M-13-0	2.969	5.29	4.083	3.509	2.308	0.615	8.634	6.378	7.722	5.134	1.062	2.901	3.845	3.199	0.711	6.109	10.4	4.452	5.493
43	M-13-0	3.19	5.204	4.023	3.46	2.264	0.759	8.553	6.336	7.691	5.132	1.057	2.888	3.859	3.241	0.713	6.112	10.44	4.521	5.545
44	M-13-0	2.45	4.986	4.11	3.679	2.448	0.591	8.029	6.324	7.944	5.282	1.134	3.681	5.271	3.951	0.614	5.957	10.429	4.155	5.303
45	M-13-0	3.356	5.221	4.047	3.492	2.295	0.868	8.615	6.403	7.725	5.129	1.076	2.924	3.851	3.177	0.714	6.138	10.491	4.491	5.513
46	M-13-0	3.452	5.466	4.269	3.592	2.209	1.558	8.924	6.786	8.222	5.385	1.104	3.05	4.01	2.673	0.731	6.715	10.943	4.885	5.64
47	M-13-10	1.743	4.098	2.618	0.803		1.325	8.989	9.19	3.821	0.509	7.46	24.653	25.1	6.954	0.104	0.891	0.589	0.322	0.209
48	M-13-10	1.765	3.753	2.602	0.809		1.312	8.205	9.096	3.848	0.57	7.181	24.524	25.619	7.876	0.099	0.85	0.583	0.343	0.25
49	M-13-10	1.73	4.001	2.546	0.775		1.193	8.86	8.914	3.683	0.49	7.358	24.866	25.536	7.361	0.11	0.838	0.566	0.311	0.207
50	M-13-10	1.786	3.599	2.607	0.806		1.297	7.894	9.121	3.833	0.611	6.936	24.425	25.653	8.546	0.098	0.818	0.579	0.35	0.269
51	M-13-10	1.806	3.808	2.588	0.799		1.334	8.348	9.03	3.785	0.557	7.206	24.625	25.361	7.88	0.106	0.851	0.584	0.336	0.238
52	M-13-10	1.757	3.905	2.564	0.772		1.245	8.546	8.967	3.674	0.499	7.436	24.905	25.426	7.503	0.108	0.859	0.577	0.318	0.214
53	M-13-10	1.777	3.95	2.577	0.764		1.309	8.654	9.013	3.631	0.426	7.706	25.603	25.362	6.513	0.109	0.873	0.585	0.292	0.173
54	M-13-10	1.835	3.867	2.543	0.757		1.388	8.479	8.903	3.598	0.496	7.477	24.985	25.422	7.471	0.107	0.856	0.574	0.324	0.209
55	M-13-10	1.837	3.814	2.541	0.757		1.363	8.362	8.88	3.601	0.487	7.485	25.085	25.585	7.435	0.105	0.847	0.572	0.312	0.2
56	M-13-10	1.85	3.816	2.486	0.667		1.382	8.31	8.705	3.187	0.469	11.24	23.753	22.866	8.306	0.101	0.967	0.575	0.282	0.196

Anexo B. (Continuación)

Muestra	Corriente	Parafinas (%p/p)					Isoparafinas (%p/p)					Aromáticos (%p/p)				Naftenos (%p/p)				
		C5	C6	C7	C8	C9	C5	C6	C7	C8	C9	C6	C7	C8	C9	C5	C6	C7	C8	C9
57	M-13-10	1.88	4.129	2.41	0.622		1.327	9.139	8.495	2.972	0.39	10.76	24.118	23.248	7.762	0.105	0.894	0.561	0.256	0.163
58	M-13-10	1.988	4.201	2.462	0.67	0.111	1.343	9.558	8.797	3.239	0.47	7.287	22.915	23.524	10.458	0.108	0.743	0.497	0.271	0.046
59	M-13-10	1.976	4.086	2.575	0.732	0.122	1.39	9.212	9.143	3.511	0.524	7.037	22.674	23.722	10.381	0.104	0.769	0.519	0.298	0.051
60	M-13-10	1.97	3.939	2.543	0.737	0.126	1.475	8.904	9.038	3.532	0.501	6.82	22.629	23.99	10.774	0.105	0.754	0.517	0.313	0.087
61	M-13-10	2.06	4.038	2.529	0.722	0.122	1.58	9.167	9.01	3.485	0.481	6.928	22.584	23.814	10.492	0.111	0.759	0.516	0.309	0.085
62	M-13-10	1.952	4.458	2.21	0.557	0.091	1.289	10.289	7.944	2.69	0.384	8.265	24.589	24.108	8.471	0.116	0.754	0.474	0.171	0.102
63	M-13-10	2.039	4.12	2.254	0.608	0.097	1.345	9.462	8.047	2.908	0.384	7.746	24.676	25.352	8.242	0.114	0.742	0.497	0.189	0.11
64	M-13-10	1.968	3.809	2.326	0.638	0.106	1.413	8.705	8.319	3.065	0.447	7.541	24.969	25.615	8.361	0.104	0.74	0.512	0.198	0.119
65	M-13-10	1.887	4.384	2.453	0.62	0.111	1.307	8.933	8.74	2.885	0.444	8.068	23.467	22.572	10.023	0.109	0.836	0.545	0.189	0.138
66	M-13-10	1.975	4.279	2.335	0.597	0.102	1.394	8.756	8.31	2.77	0.413	8.113	24.163	23.899	9.007	0.105	0.798	0.532	0.184	0.127
67	M-13-10	2.095	4.727	2.316	0.563	0.098	1.472	9.755	7.944	2.624	0.392	8.372	23.145	22.099	9.932	0.118	0.824	0.509	0.172	0.121
68	M-13-10	1.892	4.08	2.696	0.726	0.12	1.389	8.243	9.657	3.384	0.491	7.729	23.689	22.811	9.094	0.098	0.915	0.611	0.214	0.153
69	M-13-10	1.924	4.36	2.497	0.618	0.086	1.289	8.957	8.881	2.867	0.356	8.296	24.565	23.173	8.144	0.107	0.844	0.562	0.174	0.113
70	M-13-9	0.0070	4.8510	5.6630	5.5590	2.2540		3.332	8.632	8.331	7.110	1.344	5.354	8.116	0.392	0.023	7.294	14.503	11.691	4.624
71	M-13-9	0.005	3.931	5.791	5.81	1.917	0.003	2.572	8.728	12.023	7.594	1.19	5.6	8.487	0.448	0.016	7.222	15.379	6.392	5.991
72	M-13-9	0.007	4.268	5.961	5.922	1.33	0.004	3.182	8.952	12.275	7.055	1.246	5.689	8.149	0.277	0.03	7.423	15.678	6.43	5.449
73	M-13-9	0.007	3.977	5.733	5.717	2.365	0.004	2.639	8.647	11.802	7.78	1.184	5.472	8.246	0.507	0.018	7.191	15.039	6.317	6.323
74	M-13-9	0.022	4.133	5.753	5.712	1.897	0.017	2.77	8.733	11.908	7.403	1.234	5.631	8.304	0.418	0.026	7.413	15.414	6.331	5.959
75	M-13-9	0.027	4.098	5.882	5.809	1.493	0.023	2.74	8.962	12.168	7.059	1.243	5.808	8.185	0.35	0.024	7.485	15.867	6.399	5.603
76	M-13-9	0.024	4.146	5.884	5.804	1.427	0.019	2.75	8.979	12.097	6.971	1.262	5.837	8.274	0.356	0.023	7.558	15.838	6.395	5.547
77	M-13-9	0.018	4.076	5.78	5.677	1.575	0.013	2.731	8.874	11.941	7.106	1.257	5.837	8.365	0.402	0.023	7.537	15.838	6.378	5.7
78	M-13-9	0.01	2.085	2.807	2.733	0.746	0.007	1.274	4.252	5.54	3.23	0.631	2.812	3.997	0.185	0.012	3.721	7.598	2.889	2.018
79	M-13-9	0.013	4.803	6.035	5.383	1.917	0.008	3.19	9.357	11.601	7.06	1.316	5.255	7.022	0.481	0.022	8.157	15.42	6.205	5.771
80	M-13-9	0.009	4.608	6.218	5.655	2.331	0.005	3.085	9.218	12.589	8.135	0.896	3.494	4.942	0.543	0.021	7.107	15.254	7.733	6.789
81	M-13-9	0.01	4.437	6.015	5.678	2.248	0.005	3.25	8.945	12.517	8.26	0.871	3.47	5.147	0.576	0.03	6.962	15.168	7.961	7.071
82	M-13-9	0.007	4.268	6.112	5.944	1.698	0.004	3.322	9.137	12.034	7.116	1.294	6.165	8.826	0.32	0.03	7.173	15.177	5.467	5.224
83	M-13-9	0.008	4.309	6.091	5.677	2.353	0.005	2.936	9.072	12.595	8.278	0.853	3.477	5.084	0.603	0.023	6.954	15.235	7.81	7.1
84	M-13-9	0.01	4.104	5.846	5.745	2.914	0.006	2.857	8.736	11.586	7.425	1.273	5.956	8.743	0.737	0.021	6.973	14.645	5.284	5.875

Anexo B. (Continuación)

Muestra	Corriente	Parafinas (%p/p)					Isoparafinas (%p/p)					Aromáticos (%p/p)				Naftenos (%p/p)				
		C5	C6	C7	C8	C9	C5	C6	C7	C8	C9	C6	C7	C8	C9	C5	C6	C7	C8	C9
85	M-13-9	0.013	4.772	5.809	5.663	2.546	0.008	3.709	8.699	11.462	7.141	1.384	5.846	8.465	0.676	0.035	7.262	14.503	5.25	5.594
86	M-13-9	0.007	4.264	6.093	5.95	1.704	0.004	3.313	9.105	12.044	7.14	1.288	6.172	8.85	0.326	0.03	7.144	15.178	5.47	5.235
87	M-13-9	0.014	5.002	5.803	5.222	2.663	0.009	3.241	8.926	11.244	7.278	1.333	5.283	7.496	0.783	0.02	7.726	14.685	5.876	6.093
88	M-13-9	2.701	5.281	4.024	3.428	2.208	0.463	8.642	6.357	7.708	5.082	1.055	2.887	3.868	3.26	0.714	6.235	10.588	4.543	5.546
89	M-13-9	0.011	5.445	6.006	5.084	1.891	0.007	3.751	9.562	11.642	7.09	1.273	4.385	5.532	0.406	0.023	8.655	15.419	6.859	5.999
90	M-13-9	0.01	5.798	5.77	4.959	2.839	0.006	4.311	9.024	10.922	7.166	1.322	4.178	5.465	0.791	0.033	8.126	14.669	6.363	6.691
91	M-13-9	0.009	5.239	5.871	5.05	2.795	0.005	3.542	9.249	11.205	7.283	1.25	4.282	5.578	0.753	0.022	8.04	15.108	6.441	6.732
92	M-13-9	0.009	4.826	6.103	5.217	1.946	0.005	2.999	9.664	11.908	7.444	1.178	4.485	5.85	0.407	0.016	7.997	15.64	7.096	6.239

Anexo C. Composición por grupo de hidrocarburo para las muestras de validación.

Muestra	Corriente	Parafinas (%p/p)	Isoparafinas (%p/p)	Aromáticos (%p/p)	Naftenos (%p/p)	Olefinas (%p/p)	No ident. (%p/p)	C12+ (%p/p)
1	M-13-0	23.204	34.825	11.246	25.676	4.398	0.43	0.22
2	M-13-0	22.668	34.164	12.272	25.922	4.532	0.424	0.018
3	M-13-0	22.799	34.171	14.741	24.34	3.495	0.424	0.031
4	M-13-0	22.693	34.604	14.714	23.565	3.915	0.464	0.045
5	M-13-0	22.552	33.648	11.902	23.448	7.544	0.285	0.622
6	M-13-0	21.759	34.348	12.497	25.77	4.942	0.262	0.422
7	M-13-0	20.316	32.628	14.38	26.493	5.098	0.491	0.594
8	M-13-0	19.718	34.127	14.307	25.591	5.001	0.362	0.893
9	M-13-0	20.684	35.161	14.654	24.441	4.442	0.445	0.174
10	M-13-0	23.629	36.217	13.679	21.715	3.917	0.432	0.411
11	M-13-0	22.408	33.909	15.87	23.136	4.025	0.306	0.346
12	M-13-0	21.679	32.696	16.662	23.954	4.03	0.423	0.556
13	M-13-0	22.142	32.907	15.68	24.466	4.021	0.475	0.31
14	M-13-0	22.887	34.097	17.853	21.459	3.578	0.015	0.111
15	M-13-0	23.855	35.594	14.323	23.439	2.769	0.003	0.016
16	M-13-0	21.428	33.646	16.767	24.067	3.925	0.158	0.01
17	M-13-0	22.033	32.788	18.28	23.028	3.644	0.118	0.109
18	M-13-10	9.742	24.396	62.69	1.721	1.444	0.002	0.005
19	M-13-10	9.805	24.305	62.618	1.719	1.544	0.003	0.006
20	M-13-10	9.846	24.208	62.649	1.701	1.586	0.003	0.006
21	M-13-10	9.584	23.708	63.383	1.728	1.587	0.003	0.007
22	M-13-10	9.664	23.201	59.776	1.696	5.657	0	0.006
23	M-13-10	9.881	24.107	62.274	1.816	1.914	0	0.008
24	M-13-10	9.754	23.83	62.959	1.788	1.656	0	0.013
25	M-13-10	9.636	24.195	62.902	1.8	1.46	0.001	0.006
26	M-13-10	9.982	24.228	62.589	1.684	1.518	0	0
27	M-13-10	9.758	23.788	63.087	1.686	1.682	0	0
28	M-13-10	9.681	23.248	63.556	1.776	1.739	0	0
29	M-13-10	9.664	23.217	63.692	1.781	1.643	0	0.003
30	M-13-10	9.746	23.248	63.51	1.604	1.891	0	0
31	M-13-10	9.489	23.097	64.252	1.768	1.395	0	0
32	M-13-10	9.897	24.351	62.591	1.703	1.459	0	0
33	M-13-9	19.359	32.048	11.987	32.768	3.573	0.265	0
34	M-13-9	19.014	32.175	11.891	33.088	3.682	0.15	0
35	M-13-9	19.625	32.102	11.947	32.67	3.422	0.234	0
36	M-13-9	19.045	31.523	13.831	32.19	3.257	0.154	0
37	M-13-9	20	34.01	12.328	29.458	3.984	0.221	0
38	M-13-9	19.864	32.405	11.105	32.444	3.985	0.197	0
39	M-13-9	18.346	34.04	10.518	32.111	4.666	0.319	0
40	M-13-9	17.557	33.391	11.516	32.243	5.041	0.252	0
41	M-13-9	18.823	33.102	11.388	31.444	5.019	0.224	0

Anexo C. (Continuación)

Muestra	Corriente	Parafinas (%p/p)	Isoparafinas (%p/p)	Aromáticos (%p/p)	Naftenos (%p/p)	Olefinas (%p/p)	No ident. (%p/p)	C12+ (%p/p)
42	M-13-9	18.891	28.912	11.848	32.339	7.79	0.22	0
43	M-13-9	18.72	31.986	12.804	32.45	3.828	0.212	0
44	M-13-9	18.456	31.574	11.866	32.183	5.718	0.203	0
45	M-13-9	18.733	30.785	15.664	30.856	3.955	0.008	0
46	M-13-9	18.423	30.747	16.534	30.797	3.491	0.008	0
47	M-13-9	19.231	31.78	12.18	32.611	3.984	0.214	0
48	M-13-9	18.622	31.23	17.249	30.027	2.863	0.009	0

Anexo D. Distribución por átomo de carbono para las muestras de validación.

Muestra	Corriente	Parafinas (%p/p)					Isoparafinas (%p/p)					Aromáticos (%p/p)				Naftenos (%p/p)				
		C5	C6	C7	C8	C9	C5	C6	C7	C8	C9	C6	C7	C8	C9	C5	C6	C7	C8	C9
1	M-13-0	5.449	5.548	4.571	3.804	2.376	0.027	3.327	8.925	10.324	8.801	0.98	3.45	4.559	1.483	0.677	5.97	10.546	4.383	3.698
2	M-13-0	4.405	6.283	4.643	3.452	2.373	0.273	8.126	6.866	7.59	5.927	1.074	3.075	3.84	2.899	0.799	6.542	10.57	4.029	3.503
3	M-13-0	5.761	5.231	4.32	3.902	2.211	5.106	7.991	6.254	6.528	4.951	1.108	2.883	3.295	2.385	0.654	5.925	10.354	3.861	2.955
4	M-13-0	6.988	4.793	3.953	3.351	2.373	1.097	8.72	6.609	6.723	5.248	1.242	3.285	3.909	2.702	0.666	5.63	9.85	3.777	3.129
5	M-13-0	4.496	4.737	4.209	3.58	2.6	1.608	8.399	6.446	6.65	4.06	1.229	3.31	4.038	2.825	0.544	4.806	9.092	4.053	3.893
6	M-13-0	4.129	5.061	4.249	3.44	2.414	1.552	8.858	6.601	6.648	4.029	1.256	3.25	3.86	2.745	0.661	5.581	10.177	4.23	4.079
7	M-13-0	4.508	4.777	3.776	2.948	1.96	1.342	7.69	6.698	7.764	6.273	1.397	4.781	6.655	3.727	0.723	5.754	10.2	4.451	4.213
8	M-13-0	4.152	4.328	3.738	3.231	1.972	5.855	8.499	7.375	8.241	4.379	1.536	5.159	6.088	0.924	0.663	5.631	10.661	3.389	4.2
9	M-13-0	3.066	5.578	4.346	3.229	2.152	0.018	2.777	10.16	10.763	6.46	1.393	6.532	8.098	0.512	0.747	6.164	10.436	2.674	3.478
10	M-13-0	6.881	5.438	4.004	2.892	2.032	0.018	2.878	9.585	10.884	6.988	1.165	4.499	5.57	0.933	0.678	5.676	9.104	3.221	2.055
11	M-13-0	5.267	5.817	4.114	2.912	1.924	0.019	2.935	9.636	11.101	6.829	1.464	6.507	8.627	0.649	0.77	6.284	9.921	2.353	2.846
12	M-13-0	4.98	5.563	3.975	2.819	1.876	1.791	9.068	9.33	3.341	0.809	7.74	23.065	21.766	9.263	0.765	6.227	9.865	3.319	2.816
13	M-13-0	5.404	5.878	4.051	2.821	1.831	1.699	8.634	9.114	3.066	0.579	8.174	25.874	23.471	6.366	0.824	6.489	9.977	3.4	2.901
14	M-13-0	5.047	5.261	4.453	3.733	2.81	1.791	9.068	9.33	3.341	0.809	7.74	23.065	21.766	9.263	0.639	5.957	9.935	2.128	2.296
15	M-13-0	7.257	5.811	4.882	3.934	1.404	1.699	8.634	9.114	3.066	0.579	8.174	25.874	23.471	6.366	0.708	6.573	11.2	3.396	1.424
16	M-13-0	4.496	4.67	4.129	3.593	2.604	1.791	9.068	9.33	3.341	0.809	7.74	23.065	21.766	9.263	0.585	5.604	10.196	3.756	3.096
17	M-13-0	4.644	4.725	4.091	3.529	2.725	1.763	6.854	6.17	7.442	5.022	1.201	4.166	6.07	4.021	0.592	5.538	9.884	3.438	2.717
18	M-13-10	1.831	4.225	2.809	0.742	0.125	1.531	6.12	5.836	7.543	6.673	0.758	2.508	3.806	2.719	0.105	0.795	0.603	0.191	0.026
19	M-13-10	1.796	4.458	2.72	0.711	0.111	1.592	8.599	9.494	3.646	0.836	7.403	23.03	22.748	9.019	0.111	0.804	0.587	0.189	0.027
20	M-13-10	1.834	4.595	2.635	0.655	0.117	1.67	9.651	9.072	3.125	0.696	7.973	23.1	21.841	8.998	0.117	0.802	0.569	0.182	0.03
21	M-13-10	1.655	4.608	2.523	0.665	0.123	1.595	9.309	9.156	2.94	0.771	8.038	22.973	21.419	9.724	0.117	0.817	0.568	0.195	0.029
22	M-13-10	1.755	4.823	2.339	0.618	0.117	1.662	9.126	9.011	2.663	0.765	8.175	23.182	21.312	9.815	0.121	0.762	0.513	0.26	0.017
23	M-13-10	1.786	4.626	2.603	0.715	0.139	1.608	9.088	9.051	2.719	0.726	8.266	23.552	21.15	9.586	0.116	0.8	0.566	0.297	0.032
24	M-13-10	1.792	4.564	2.544	0.696	0.146	1.734	9.381	8.511	2.995	0.621	8.523	24.763	22.621	7.111	0.123	0.806	0.555	0.266	0.035
25	M-13-10	1.7	4.319	2.704	0.767	0.134	2.646	6.658	6.185	7.657	5.187	1.128	3.919	5.726	3.288	0.115	0.84	0.605	0.202	0.035
26	M-13-10	1.851	4.783	2.569	0.656	0.114	1.763	6.854	6.17	7.442	5.022	1.201	4.166	6.07	4.021	0.122	0.814	0.558	0.169	0.006
27	M-13-10	1.736	4.629	2.593	0.662	0.127	0.018	2.878	9.585	10.884	6.988	1.165	4.499	5.57	0.933	0.119	0.821	0.563	0.178	0.003
28	M-13-10	1.797	4.539	2.559	0.647	0.127	0.019	2.935	9.636	11.101	6.829	1.464	6.507	8.627	0.649	0.119	0.826	0.559	0.265	0.004

Anexo D. (Continuación)

Muestra	Corriente	Parafinas (%p/p)					Isoparafinas (%p/p)					Aromáticos (%p/p)				Naftenos (%p/p)				
		C5	C6	C7	C8	C9	C5	C6	C7	C8	C9	C6	C7	C8	C9	C5	C6	C7	C8	C9
29	M-13-10	1.785	4.537	2.574	0.636	0.12	0.018	2.878	9.585	10.884	6.988	1.165	4.499	5.57	0.933	0.118	0.83	0.564	0.262	0.004
30	M-13-10	1.862	4.632	2.51	0.632	0.102	0.019	2.935	9.636	11.101	6.829	1.464	6.507	8.627	0.649	0.12	0.753	0.568	0.163	
31	M-13-10	1.854	4.264	2.59	0.674	0.099	0.018	2.878	9.585	10.884	6.988	1.165	4.499	5.57	0.933	0.107	0.799	0.59	0.271	
32	M-13-10	1.884	4.521	2.641	0.705	0.135	0.019	2.935	9.636	11.101	6.829	1.464	6.507	8.627	0.649	0.113	0.824	0.581	0.179	0.006
33	M-13-9	0.02	4.5	6.936	5.64	2.254	1.641	9.153	9.005	3.225	0.754	7.369	21.53	21.33	11.359	0.021	7.426	15.44	5.912	3.956
34	M-13-9	0.021	4.689	6.892	5.51	1.895	0.017	2.913	9.418	10.654	9.252	1.008	4.138	5.574	0.774	0.025	7.544	15.496	6.192	3.812
35	M-13-9	0.024	5.156	6.552	5.338	2.541	0.018	3.591	9.5	10.107	8.721	1.17	4.178	5.231	0.792	0.033	7.816	15.028	5.698	4.072
36	M-13-9	0.022	4.959	6.31	5.503	2.242	0.019	3.396	6.912	10.024	6.834	1.17	4.305	5.25	1.098	0.032	7.691	15.018	5.721	3.713
37	M-13-9	0.026	5.858	6.075	4.936	3.075	0.019	3.255	9.595	10.426	6.62	1.209	4.611	5.602	1.351	0.044	7.498	13.946	3.607	4.308
38	M-13-9	0.024	5.105	6.21	5.476	3.016	0.019	3.364	9.836	9.761	6.348		4.842	5.728	1.269	0.029	7.267	14.452	5.886	4.71
39	M-13-9	0.03	5.162	5.709	4.46	2.917	0.021	3.424	9.717	10.201	6.482	1.432	5.855	7.596	0.772	0.039	7.508	14.503	4.408	5.531
40	M-13-9	0.021	4.556	6.013	4.925	2.01	1.699	8.634	9.114	3.066	0.579	8.174	25.874	23.471	6.366	0.034	7.628	15.601	4.36	4.562
41	M-13-9	0.023	5.47	6.21	4.753	2.341	1.791	9.068	9.33	3.341	0.809	7.74	23.065	21.766	9.263	0.037	7.915	15.005	4.153	4.284
42	M-13-9	0.024	5.067	6.145	4.725	2.883	2.646	6.658	6.185	7.657	5.187	1.128	3.919	5.726	3.288	0.036	7.877	14.185	5.6	4.559
43	M-13-9	0.023	4.905	6.105	4.643	2.981	1.763	6.854	6.17	7.442	5.022	1.201	4.166	6.07	4.021	0.034	7.94	14.62	5.375	4.381
44	M-13-9	0.023	5.086	6.165	4.503	2.633	2.646	6.658	6.185	7.657	5.187	1.128	3.919	5.726	3.288	0.034	8.167	14.908	5.271	3.686
45	M-13-9	0.024	5.102	6.317	5.019	2.249	1.763	6.854	6.17	7.442	5.022	1.201	4.166	6.07	4.021	0.035	8.006	14.823	5.006	2.953
46	M-13-9	0.022	4.52	6.682	5.423	1.768	2.646	6.658	6.185	7.657	5.187	1.128	3.919	5.726	3.288	0.022	7.75	15.548	5.074	2.388
47	M-13-9	0.022	4.942	6.284	4.964	2.993	1.763	6.854	6.17	7.442	5.022	1.201	4.166	6.07	4.021	0.023	7.628	14.843	5.645	4.424
48	M-13-9	0.022	4.779	6.351	5.356	2.1	0.019	2.935	9.636	11.101	6.829	1.464	6.507	8.627	0.649	0.024	7.664	14.898	4.913	2.509