

**USO DE ANÁLISIS MULTIVARIADO EN LA DETERMINACIÓN SARA DE
CRUDOS MEDIANTE LA ESPECTROSCOPIA NIR**

CESAR RICARDO LAMUS BLANCO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2010**

**USO DE ANÁLISIS MULTIVARIADO EN LA DETERMINACIÓN SARA
DE CRUDOS MEDIANTE LA ESPECTROSCOPIA NIR**

CESAR RICARDO LAMUS BLANCO

**Trabajo de grado presentado como Requisito parcial para optar al título de
Magister en Química**

Directores

ENRIQUE MEJÍA OSPINO, QUÍMICO, Ph.D

**Director del grupo de Investigación de Espectroscopia
Escuela de Química-UIS**

ALEXANDER GUZMAN MONSALVE, QUÍMICO, Ph.D

**Profesional de Proyectos Unidad de Investigación
ECOPETROL - ICP**

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS

ESCUELA DE QUÍMICA

BUCARAMANGA

2010

*A los seres que más amo en este mundo:
mi madre, Alicia, mi esposa, Carolina y mi hijo, Juan Esteban,
por ser la fuente de mi inspiración y motivación para superarme cada día más...
... y así poder lograr que la vida nos depare un mejor futuro.*

AGRADECIMIENTOS

La presente tesis de grado fue realizada gracias al apoyo suministrado por el Instituto Colombiano del Petróleo (ICP) mediante el convenio de cooperación tecnológica que sostiene con la Universidad Industrial de Santander. Un agradecimiento especial a los doctores Alexander Guzman Monsalve y Enrique Mejía Ospino por brindarme su valioso apoyo y colaboración en la realización de este trabajo.

Mis más sinceros agradecimientos a mis compañeros y amigos del laboratorio de espectroscopia del Instituto Colombiano del petróleo por su incondicional colaboración.

Y a todas aquellas personas que de una u otra forma, colaboraron o participaron en la realización de este trabajo, hago extensivos mi más sincero agradecimiento.

TABLA DE CONTENIDO

	PÁG.
INTRODUCCIÓN	1
1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	3
1.1 EL PETRÓLEO	3
1.2 CARACTERIZACIÓN DEL PETRÓLEO	4
1.3 FRACCIONAMIENTO DE LOS CRUDOS PETROLÍFEROS Y SUS CORTES	4
1.3.1 Destilación preparativa de laboratorio	5
1.3.2 Destilación no preparativa	6
1.3.3 Destilación simulada por cromatografía gaseosa	7
1.4 EVALUACION DE CRUDOS	8
1.4.1 Evaluación Tipo I	8
1.4.2 Evaluación Tipo II	9
1.4.3 Evaluación Tipo III	10
1.5 CLASIFICACIÓN	12
1.5.1 Densidad	12
1.5.2 Composición química	13
1.6 ESTRUCTURA	17
1.7 ESTABILIDAD Y COMPATIBILIDAD DE CRUDOS	22
1.7.1 Parámetro de solubilidad de Hildebrand, δ	22
1.7.2 Parámetros de Estabilidad	24
1.7.3 Reserva de Estabilidad de un Hidrocarburo	25
1.7.4 Parámetros de Estabilidad para Hidrocarburos sin Asfáltenos	25
1.8 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CERCANA (NIR)	26
1.8.1 Aspectos Generales	26

1.8.2 Teoría de absorción en la región NIR	28
1.8.3 Análisis espectral	32
2. FUNDAMENTOS QUIMIOMÉTRICOS	34
2.1 INTRODUCCIÓN	34
2.2 CALIBRACIÓN MULTIVARIABLE	35
2.3 ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES	37
2.4 REGRESIÓN DE MÍNIMOS CUADRADOS PARCIALES (PLS)	40
2.5 ANTECEDENTES INVESTIGATIVOS	40
2.5.1 Caracterización de Gasolinas	41
2.5.2 Caracterización de naftas	43
2.5.3 Caracterización de destilados medios de crudo	44
2.5.4 Caracterización de crudos	45
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	48
3.1 SELECCIÓN DE MUESTRAS	48
3.1.1 Selección de muestras para calibración	48
3.2 CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS POR METODOLOGIAS ESTANDAR	49
3.2.1 Destilación Atmosférica ASTM D 2892	50
3.2.2 Caracterización de las naftas por Cromatografía de Gases, análisis PIANO	50
3.2.3 Determinación de tipo de Carbono Aromático en el Keroseno	51
3.2.4 Metodología SARA caracterización por cromatografía en columna abierta.	51
3.2.5 Método P-value, SMS 1600-01	59
3.3 CARACTERIZACION POR ESPECTROSCOPIA NIR	60
3.3.1 Instrumentación	60
3.3.2 Verificación del espectrómetro	61
3.3.3 Medidas espectroscópicas en NIR	63

3.4 ANÁLISIS QUIMIOMÉTRICO DE DATOS	64
3.4.1 Análisis exploratorio de datos espectrales	64
3.4.2 Desarrollo de modelo PLS	67
3.4.2.1 Calibración del modelo PLS de Saturados:	68
3.4.2.2 Validación cruzada del modelo PLS para saturados:	72
3.4.2.3 Validación externa del modelo PLS para saturados:	77
4. RESULTADOS DE LOS MODELOS DE PREDICCIÓN	80
4.1 MODELO PLS PARA PREDICCIÓN DE RESINAS	80
4.2 MODELO PARA PREDICCIÓN DE ASFALTENOS	83
4.3 MODELO PARA PREDICCIÓN DE AROMATICOS	87
5. CONCLUSIONES	90
6. RECOMENDACIONES	92
BIBLIOGRAFÍA	93
ANEXO	99
ANEXO A Tabla de resultados caracterización SARA	99

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Fraccionamiento de los crudos petrolíferos y sus cortes	5
Figura 2. Esquema general de análisis SARA	15
Figura 3. Agregados de asfáltenos solvatados con resinas.	19
Figura 4. Formación de agregados más grandes del asfáltenos bajo condiciones desfavorables solventes	21
Figura 5. Representación gráfica de la descomposición en componentes principales de un conjunto de muestras definidas por dos únicas variables.	38
Figura 6. Notación matricial de la descomposición en componentes principales	39
Figura 7. Notación matricial extendida de la descomposición en componentes principales.	39
Figura 8. Sistema de caracterización NIR	60
Figura 9. Prueba de repetibilidad del espectrómetro NIR con n-hexano	61
Figura 10. Prueba de desplazamiento en el espectrómetro NIR con tolueno	62
Figura 11. Espectros NIR de crudos súper- ligero, ligero, medio y pesado	63
Figura 12. Espectros NIR de 35 crudos sin tratamiento	65
Figura 13. Espectros con transformación de línea base (Linear Baseline correction)	65
Figura 14. Espectros con derivada de primer orden Savitzky-Golay	66
Figura 15. Score en los tres primeros componentes principales de los crudos	66
Figura 16. Gráfica de <i>residual-x variance</i> frente al leverage	67
Figura 17. Coeficiente de regresión para el primer componente principal del modelo de predicción.	69
Figura 18. Varianza explicada en el modelo SAT-RT de parafinas	70
Figura 19. Error calculado en función del número de componentes para el modelo SAT-R1	71

Figura 20. Error calculado en función de los componentes principales de los modelos de predicción de saturados con diferentes regiones espectrales	72
Figura 21. Distribución de residuales en muestras de validación del modelo SAT-R1	75
Figura 22. Validación cruzada del modelo PLS-R1 con cuatro componentes principales para predicción de saturados.	76
Figura 23. Grafica de <i>Score vs PCs</i> con variable de categoría mostrando la distribución de muestras para la validación de los modelos.	77
Figura 24. Validación externa del modelo PLS-R1 con cuatro componentes principales para predicción de saturados.	79
Figura 25. Error calculado en función de los componentes principales de los modelos de predicción de resinas con diferentes regiones espectrales	80
Figura 26. Ventana de resultados del modelo RES-R1	81
Figura 27. Validación cruzada del modelo RES-R1 con tres componentes principales para predicción de saturados.	83
Figura 28. Error calculado en función de los componentes principales de los modelos de predicción de resinas con diferentes regiones espectrales	84
Figura 29. Ventana de resultados del modelo LB ASF-R3	85
Figura 30. Validación cruzada del modelo LB ASF-R3 con tres componentes principales para predicción de saturados.	87

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Fracciones y corte estándar de la evaluación tipo ii	9
Tabla 2. Fracciones y corte estándar de la evaluación tipo iii	10
Tabla 3. Caracterización fisicoquímica de fracciones livianas	11
Tabla 4. Caracterización fisicoquímica de fracciones pesadas	11
Tabla 5. Caracterización de crudos según su densidad api	13
Tabla 6. Bandas de absorción en espectroscopia nir	30
Tabla 7. Frecuencias de absorción en el nir	33
Tabla 8. Relación de crudos analizados con respectivos densidades api y rendimientos de nafta y keroseno	49
Tabla 9. Resultados de análisis sara de crudos assay por cromatografía en columna abierta	54
Tabla 10. Resultados de las destilaciones de los kerosenos y correlación de las pérdidas de livianos con el rendimiento de la fracción de keroseno	55
Tabla 11. Resultados de análisis sara de cinco crudos y cinco fracciones pesadas (corte 250°C+) por cromatografía en columna abierta	57
Tabla 12. Comparativo de valores de saturados y aromáticos a partir del cálculo de rendimientos de las fracciones pesadas (corte 250°C+)	58
Tabla 13. Parámetros estadísticos de los modelos generados para la predicción de saturados	72
Tabla 14. Validación cruzada del modelo de predicción de saturados en la región pls-r1 con cuatro componentes principales	74
Tabla 15. Prueba de repetibilidad de predicción de saturados en modelo pls-r1	76
Tabla 16. Muestras utilizadas en la calibración y validación del modelo de predicción de saturados	78
Tabla 17. Validación externa del modelo de predicción de saturados satext-r1 con cuatro componentes principales	79

Tabla 18. Validación externa del modelo de predicción de resinas res-r1 con tres componentes principales	83
Tabla 19. Validación externa del modelo de predicción de asfáltenos lb asf-r3 con tres componentes principales	86
Tabla 20. Matriz de datos de la caracterización sara y p-value de 11 crudos	88

ACRONIMOS Y ABREVIATURA

ASTM:	American Society for Testing and Materials (Sociedad Americana de Pruebas y Materiales)
GRB:	Gerencia Refinería de 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)
PIANO:	Parafinas, Isoparafinas, Aromáticos, Naftenos, Olefinas
UV-VIS:	Ultravioleta visible
SARA:	Saturados, Aromáticos, Resinas, Asfáltenos
PLS:	Partial Least Squares (Mínimos Cuadrados Parciales)
R ² :	Coefficiente 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: USO DE ANÁLISIS MULTIVARIADO EN LA DETERMINACIÓN SARA DE CRUDOS POR ESPECTROSCOPIA NIR*

AUTOR: Cesar Ricardo Lamus Blanco**

PALABRAS CLAVES: SARA, Crudos, Nafta, Keroseno, PLS, Cromatografía de absorción en Silica-Gel

Las normas ASTM D2007 y ASTM D6560 son métodos de ensayo que cubren un procedimiento para separar cuantitativamente la muestra de hidrocarburo, en cuatro clases de grupos químicos; saturados, aromáticos, resinas y asfáltenos, llamadas fracciones SARA. Aplica para crudos de petróleo con puntos de ebullición no menores a 260°C, debido a que durante el procedimiento de separación se presentan pérdidas considerables de las fracciones livianas. Esta limitación lleva a que el balance de masa de la separación SARA cuando se aplica a crudos livianos (Peb \leq 260°C) sea bajo, llevando a una incertidumbre alta en la composición de este tipo de crudos basada en SARA. Por esta razón en este trabajo se pretende identificar y caracterizar las fracciones que se pierden durante el análisis SARA para de esta manera contar con datos consistentes y aplicados a cualquier clase de crudo.

En este trabajo se ha incluido el análisis de Nafta y Keroseno del crudo, que tiene puntos de ebullición menores de 260°C, para corregir el balance SARA de los crudos que contienen estas fracciones y junto con el uso de la espectroscopia de infrarrojo cercano (NIR) y el análisis multivariado, se ha desarrollado una metodología que permite obtener el análisis composicional SARA de crudos con amplio rango de variabilidad en composición. Treinta y cinco crudos Colombianos fueron utilizados para el desarrollo de los modelos de calibración mediante una de las herramientas más ampliamente usada para el análisis multivariado como lo es la regresión de mínimos cuadrados parciales (PLS).

La metodología propuesta es 500 veces más rápida que el método estándar, que toma cerca de 48 horas. Los resultados mostraron una alta repetibilidad y una buena correlación con los datos del método de análisis composicional SARA basado en la Cromatografía de adsorción en Silica-Gel en columna abierta.

* Trabajo de Investigación

** Facultad de Ciencias. Posgrado en Química. Directores: Enrique Mejía Ospino (Universidad Industrial de Santander), Alexander Guzmán Monsalve (instituto Colombiano del Petróleo)

SUMMARY

TITLE: USING OF MULTIVARIATE ANALYSIS IN THE SARA DETERMINATION OF CRUDE BY NIR SPECTROSCOPY*

AUTHOR: Cesar Ricardo Lamus Blanco**

KEYWORDS: SARA, Crude oil, Naphtha, Kerosene, Clay-Gel Absorption Chromatographic Method.

ASTM D2007 and ASTM D6560 are methods to quantitatively separate samples of hydrocarbon in four classes of chemical groups, saturates, aromatics, resins and asphaltenes, called SARA fractions. Applies to oil crude with boiling points at least 260 °C, because during the separation are significant losses of light fractions. This limitation take to mass balance of the SARA separation when is applied to light crude ($P_{eb} \leq 260$ °C) was low, leading to high uncertainty in the composition of this type of crude based on SARA. For this reason in this work pretended identify and characterize the lost fractions during the SARA analysis to have consistent data and applied to any kind of crude.

In this work has included the analysis of naphtha and kerosene crude, which has lower boiling point of 260 °C, to correct the SARA balance of the crude that containing these fractions and with the use of near infrared spectroscopy (NIR) and multivariate analysis, has been developed a methodology to obtain the compositional analysis of SARA crude with a wide range of variability in composition. Thirty-five Colombian crude were used to develop the calibration models using multivariate analysis as is the partial least squares regression (PLS).

The proposed methodology is 500 times faster than the standard method, which takes about 48 hours. The results showed a high repeatability and good correlation with data from SARA composition analysis method based on adsorption chromatography on silica-gel open column.

* Research work

** Science Faculty. Graduated Chemistry Shool. Directed by: Enrique Mejía Ospino (Industrial University of Santander), Alexander Guzman Monsalve (Colombian Petroleum Institute)

INTRODUCCIÓN

Durante el proceso de refinación se considera muy importante la caracterización química de los crudos, para el monitoreo, selección de condiciones operacionales y control de calidad de las etapas involucradas [1,2]. En Colombia, en Ecopetrol particularmente, se mantienen rutinas en los laboratorios como apoyo a los proyectos de seguimiento e investigación.

En la caracterización de fracciones pesadas es usado normalmente el análisis SARA. La fortaleza de éste método radica en que analiza la muestra entera, permitiendo la comparación entre hidrocarburos de la misma naturaleza con base a un estándar consistente. Sin embargo, existen algunas limitaciones en éste análisis; entre ellas, las pérdidas significativas de compuestos volátiles en muestras con puntos de ebullición inicial por debajo de 260°C y los prolongados tiempos de respuesta. Por esta razón en este trabajo se pretende identificar y caracterizar las fracciones que se pierden durante el análisis SARA para de esta manera contar con datos consistentes y aplicados a cualquier clase de crudo.

En este trabajo se ha incluido el análisis de Nafta y Keroseno del crudo, que tiene puntos de ebullición menores de 260°C, para corregir el balance SARA de los crudos que contienen estas fracciones y junto con el uso de la espectroscopia de infrarrojo cercano (NIR) y el análisis multivariado, se ha desarrollado una metodología que permite obtener el análisis composicional SARA de crudos con amplio rango de variabilidad en composición.

De los modelos desarrollados para la determinación de las cuatro fracciones SARA sobresalen tres ventajas significativas con respecto a la metodología estándar:

- a) La ampliación del análisis SARA hasta crudos ligeros y super-ligeros (Rango de rendimientos de Nafta y Keroseno entre 3.1 y 56%), incluye para la cuantificación total, la caracterización de las fracciones livianas (el PIANO de la nafta y los aromáticos totales del keroseno) que se pierden durante su análisis.
- b) No se realiza pretratamiento de la muestra antes de la medición por NIR, la intervención del operador especializado y el consumo de reactivos son mínimos, lo que disminuye el costo de operación de los análisis y menor exposición del analista a los solventes del procedimiento SARA convencional.
- c) La metodología propuesta es 500 veces más rápida que el método estándar, que tarda cerca de 48 horas.

En este estudio, se emplearon treinta y cinco crudos Colombianos con densidades API entre 18,5 hasta 49,1 y rangos de rendimientos de Nafta y Keroseno entre 3.1 y 56% respectivamente.

Los espectros NIR se correlacionaron con los datos del análisis SARA, utilizando la técnica PLS (Partial Least Squares). Los modelos resultantes reproducen con bastante exactitud el análisis SARA, demostrando la viabilidad técnica de la metodología propuesta.

1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.1 EL PETRÓLEO

Aspectos Generales. El petróleo es una mezcla en la que coexisten en fases sólida, líquida y gas, compuestos denominados hidrocarburos,¹ constituidos por átomos de carbono e hidrógeno y pequeñas proporciones de heterocompuestos con presencia de nitrógeno, azufre, oxígeno y algunos metales. Se formó como resultado de un complejo proceso físico-químico en el interior de la tierra, que, debido a la presión y las altas temperaturas, se descompone la materia orgánica que estaba formada especialmente por fitoplancton y el zooplancton marinos, así como por materia vegetal y animal, que se fue depositando en el pasado en lechos de grandes lagos, mares y océanos. A esto se unieron rocas y mantos de sedimentos que a través del tiempo se transformaron en petróleo y gas natural.

El petróleo de una misma área geográfica puede diferir en sus propiedades químicas y físicas debido a una diferente maduración, mas aun; el crudo de la misma fuente puede variar el grado de maduración dependiendo de la profundidad del yacimiento al diferir en condiciones de presión, temperatura y actividad bacteriana.²

¹ CASTRO, G. M.; MACÍAS, C. A. Estudio del comportamiento de las propiedades fisicoquímicas y reológicas de mezclas de crudo y su relación con la compatibilidad. Bucaramanga, 2004. P___. Tesis de grado (Ingeniería Química), Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingenierías Físico- químicas. Escuela de Ingeniería Química.

² RONNINGSEN, H. P; Op. Cit.

1.2 CARACTERIZACIÓN DEL PETRÓLEO

La gran diversidad de fuentes petrolíferas, el grado de maduración del yacimiento dependiendo de la profundidad, la presión y la temperatura, exhibe una amplia gama de características físicas y químicas de los crudos. El crudo es caracterizado y evaluado con el fin de definir los mejores esquemas de mezclado, su utilización, el esquema de refinación, para predecir condiciones de operación, rendimientos y calidad de productos, para soportar la formulación de crudos sintéticos, para facilitar toma de decisiones estudiando sus efectos y beneficios, en los negocios operativos, para definir su precio y comercialización, para facilitar su transporte mediante métodos convencionales y no convencionales y para predecir el comportamiento de los crudos con respecto a la estabilidad y compatibilidad para evitar problemas en proceso.

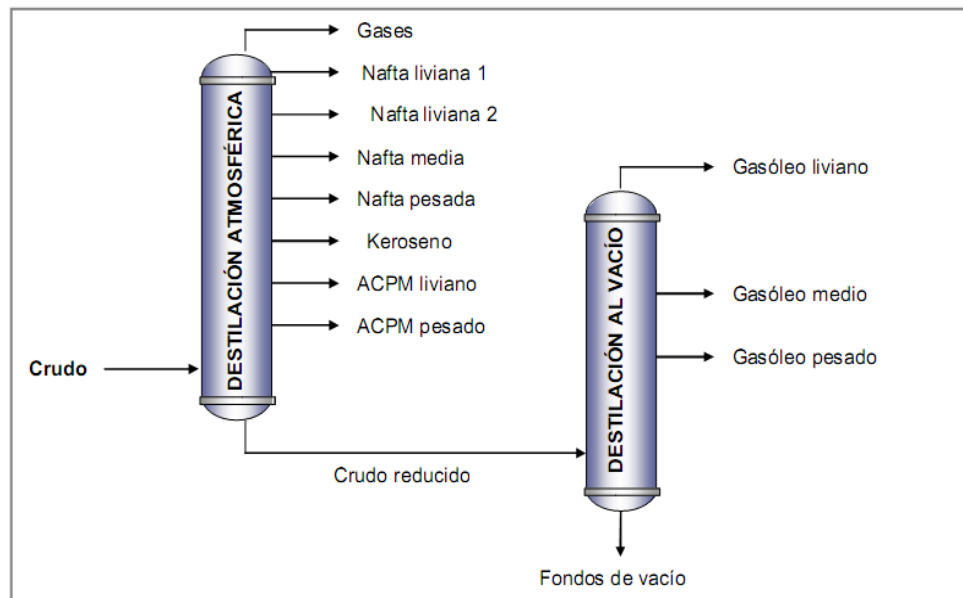
1.3 FRACCIONAMIENTO DE LOS CRUDOS PETROLÍFEROS Y SUS CORTES

Los crudos constituyen un medio continuo de especies químicas, desde gases hasta los productos más pesados, constituidos por asfáltenos, siendo conocida la complejidad de dichas mezclas, no se plantea un análisis detallado de las mismas. Por ello existen técnicas de fraccionamiento utilizadas en la caracterización de crudos, entre las que se distinguen la destilación preparativa destinada a separar las fracciones para análisis posteriores y la destilaciones analíticas no preparativa destinada a caracterizar la propia carga. Por ejemplo, la curva de destilación, caracteriza la volatilidad del producto.

En el mismo orden de ideas, se puede simular una destilación por cromatografía en fase gaseosa. Igual que en refinería, la destilación en el laboratorio es la

primera operación a realizar que nos dará los rendimientos de los diferentes cortes: gasolinas, queroseno, etc., y permitirá posteriormente la determinación de sus características.

Figura 1. Fraccionamiento de los crudos petrolíferos y sus cortes



1.3.1 Destilación preparativa de laboratorio

Este tipo de destilación está descrita en el método ASTM D2892, el cual corresponde a una técnica de laboratorio, definida por una columna de 15 a 18 platos teóricos con una relación de 5:1, y se le conoce como “Curva de Puntos verdaderos de Ebullición” (TBP True Boiling Point).³

Este método se aplica a los crudos de petróleo desbutanizados, pero puede también aplicarse a cualquier mezcla de fracciones petrolíferas excepto los gases

³ ASTM 2892-05: Standard Test Method for Distillation of Crude Petroleum (15-Theoretical Plate Column)

licuados del petróleo, naftas muy ligeras y fracciones que posean un punto inicial de ebullición superior a los 400 ° C.

La carga puede variar de 0.5 a 30L, lo cual permite:

- Recoger los gases licuados, los cortes de destilación y su residuo.
- La determinación de los rendimientos de los cortes a la vez en peso y en volumen.
- El trazado de una curva de destilación representando la temperatura en función del % en peso y el % en volumen recogido (rendimiento de cada fracción condensada) y la posterior caracterización de cada producto recogido.
- El equipo permite la destilación a presión atmosférica y a presión reducida (hasta 2mm de mercurio \equiv 0.266KPa).⁴

1.3.2 Destilación no preparativa

Productos cuyos puntos de ebullición están comprendidos entre 0 y 400°C. Esta destilación corresponde al método ASTM D86 (NF M 07-2002), el cual se aplica a la destilación de gasolinas, Keroseno, gasóleos y productos petrolíferos similares.

La cantidad de muestras es de 100 mL, las condiciones de operación están especificadas en función de la naturaleza de la muestra. Se va observando simultáneamente la lectura de la temperatura y el volumen condensado; el resultado del ensayo se calcula y refleja bajo la forma de temperatura de ebullición en función del volumen destilado.⁵

⁴ WAUQUIER, J.P.; Op. Cit.

1.3.3 Destilación simulada por cromatografía gaseosa

La cromatografía en fase gaseosa es un método de separación en el cual las moléculas se reparten entre una fase estacionaria, constituida por un disolvente pesado, y una fase móvil gaseosa, la cual se conoce como gas portador. La separación se realiza a lo largo de una columna que contiene el disolvente pesado, el cual: Se presenta bien impregnado en un soporte inerte, con una superficie específica de 1 a 10 m² por gramo, bajo la forma de un sólido pulverulento cuya granulometría varía de 100 a 200 µm. La longitud de la columna es del orden de algunos metros, y su diámetro interior oscila de 2,5 a 4 mm. A este tipo de columna se les denomina columnas empaquetadas.

Recubre directamente las paredes de un tubo de algunas decenas de metros de longitud y de 0,1 a 0,5 mm de diámetro. Son las columnas capilares. Otra técnica para este tipo de columnas consiste en utilizar un tubo de cuarzo en cuya superficie interior se ha ligado la fase estacionaria. (Generalmente polixiloxano).

Muy extendida en todos los laboratorios de análisis orgánico, la cromatografía en fase gaseosa tiene un poder de separación muy elevada. Se define, por analogía con la destilación, por el número de platos teóricos de una columna. El número varía de 10² para las columnas empaquetadas a 10⁵ para las columnas de cien metros de longitud.

Por la columna están pasando constantemente gas portador (helio, hidrógeno, argón, nitrógeno, etc.) El producto a separar es inyectado en la cabeza de la columna donde se vaporiza y es arrastrado por el gas portador. En columnas de relleno el volumen inyectado es del orden de un microlitro: en columnas capilares, un divisor de flujo instalado en la cabeza de la columna solo permite el arrastre dentro de la misma una pequeña fracción del volumen inyectado. Los diferentes

compuestos migran a lo largo de la columna con una sucesión de equilibrio entre fase estacionaria y la fase móvil y quedan retenidos en función de su afinidad por la fase estacionaria y de su temperatura de vaporización.

1.4 EVALUACION DE CRUDOS

Dependiendo de los requerimientos y necesidades del cliente, se establecieron tres clases de evaluación de crudos, evaluación tipo I, tipo II y tipo III, siendo la primera una caracterización básica y la última una caracterización detallada de cada una de las fracciones del crudo.

1.4.1 Evaluación Tipo I

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

Caracterización fisicoquímica del crudo

- Destilación Simulada (opcional).
- Insolubles en n-Heptano, %m
- Punto de Inflamación, °C
- Contenido de Ceras, %m
- Contenido de Metales, (Ni, V, Na, Fe, Cu, Ca), ppm.
- Contenido de Sal, lb de sal/barril de crudo
- Agua y Sedimento (BSW), %vol.

- Contenido de Cenizas, %m
- Viscosidad cinemática a 40 y 100°C, cP.
- Factor K (UOP)
- Constante Viscosidad Gravedad (VGC)
- Punto de Fluidez, °C
- Presión de Vapor Reid (RVP)
- Número de Neutralización (NN), mg KOH/g. de muestra
- Contenido de Carbón Conradson (RCC), %m
- Contenido de Azufre, %m
- Densidad, g/ml
- Gravedad API, °API

1.4.2 Evaluación Tipo II

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

Tabla 1. Fracciones y corte estándar de la Evaluación Tipo II

FRACCION	RANGO DE EBULLICIÓN (°C)
Gases, %vol	C1 - C4
Nafta Liviana, %vol	C5-71.1
Nafta Pesada, %vol	71.1-176.6
Destilados medios, %vol	176.6-343.3
Gasóleos de Vacío, %vol	343.3-565.5
Fondos de Vacío, %vol	565.5+

Propiedades de las fracciones

- Dest. D-86 (fracc. livianas) y/o destilación simulada.
- Constante VCG
- Factor K (UOP)
- Numero de Octano de Investigación (RON), para las naftas.
- Viscosidad cinemática a 40°C(fracciones livianas) y 100°C(fracciones pesadas)
- Contenido de Azufre, %m (ppm)
- Densidad, g/ml
- Gravedad API, °API
- Rendimiento, %vol

1.4.3 Evaluación Tipo III

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

Tabla 2. Fracciones y corte estándar de la Evaluación Tipo III

FRACCION	RANGO DE EBULLICIÓN (°C)
Destilación Atmosférica	
Gases, %vol C	C1-C4
Nafta Liviana, %vol	15-82
Nafta Pesada, %vol	82-171
Keroseno/Jet A	171-248
ACPM Liviano	248-315
ACPM Pesado	315-371
Destilación al vacío	
Destilado Liviano	371-427
Destilado Medio	427-482
Destilado Pesado	482-565.5
Fondos	565.5

Tabla 3. Caracterización fisicoquímica de fracciones livianas

PROPIEDADES	GASES	NAFTA LIVIANA	NAFTA PESADA	KEROSENO JET A	DIESEL LIVIANO	DIESEL PESADO
Análisis de GC	X					
°API		X	X	X	X	X
Densidad 15°C, g/ml		X	X	X	X	X
Azufre, ppm	X	X	X	X	X	X
N.N, mg KOH/g		X	X	X	X	X
Factor KUOP		X	X	X	X	X
Destilación SimDis ASTM 3710		X	X			
Destilación SimDis ASTM 2887				X	X	X
Analisis PIONA		X	X			
Ind. Refracción		X	X	X	X	X
Pto de anilina, °C		X	X	X	X	X
Naftalenos, %m				X	X	X
Número de Octano RON/MON		X	X			
Tipo de hidrocarburo por EM				X	X	X
Visc. 25°C, cSt		X	X			
Visc. 40°C, cSt				X	X	X
Pto. de Inflamación, °C			X	X	X	X
Pto. Congelación, °C				X		
Pto. Fluidez, °C					X	X
Residuo de Carbón al 10% des.					X	X
Ind. de Cetano					X	X

Tabla 4. Caracterización fisicoquímica de fracciones pesadas

PROPIEDADES	CRUDO REDUCIDO	DESTILADO LIVIANO	DESTILADO MEDIO	DESTILADO PESADO	FONDO DE VACIO
°API/ Densidad 15°C	X	X	X	X	X
Azufre, ppm (LECO)	X	X	X	X	X
N.N, mg KOH/g	X	X	X	X	
Factor KUOP	X	X	X	X	X
Destilación SimDis 5480 mod.		X	X	X	
Destilación SimDis Alta Temp.	X				
Ind. Refracción 70°C		X	X	X	
Punto de Anilina, °C		X	X	X	
Punto Fluidez, °C	X	X	X	X	
Tipo de Hidrocarburo por EM, %m		X	X	X	
Viscosidad Cinemática a 40°C, cSt.		X	X	X	
Viscosidad Cinemática a 100°C, cSt	X				X
Insolubles en n-C5/n-C7	X				X
Residuo de carbón Conradson, %m	X	X	X	X	X
Contenido de Ceras, %m		X	X	X	X
Cenizas, %m	X				X
Nitrógeno Básico, %m	X	X	X	X	X
Nitrógeno total, %m	X	X	X	X	X
Metales, ppm (Na Ni, V, Ca, Fe, Cu)	X	X	X	X	X
Análisis SARA /SAR	X	X	X	X	X

1.5 CLASIFICACIÓN

La presencia en diversas cantidades de cada uno de los elementos químicos (orgánicos e inorgánicos) que componen el petróleo, determinan sus características particulares como color, densidad, viscosidad, entre otras, las que nos permiten clasificarlo de diferentes maneras.

Los tipos de petróleo pueden ser determinados de distintos modos en función al criterio que se desee considerar como predominante, siendo los más comunes:^{6,7}

1.5.1 Densidad

La referencia que sustenta esta clasificación es la gravedad API (del Instituto de Petróleo Americano), que es una “medida de densidad”. La Gravedad API se basa en la comparación de la densidad del petróleo con la densidad del agua, es decir, se busca determinar si el petróleo es más liviano o pesado que ésta última.

La clasificación propuesta por el Instituto de Petróleo Americano indica que a una mayor gravedad API, el petróleo será más liviano, como se puede ver en el siguiente cuadro.⁸

⁶ WAUQUIER, J. P.; Op. cit.

⁷ CASTRO, G. M.; Op. cit.

⁸<http://www.biodisol.com/medio-ambiente/que-es-el-petroleo-tipos-de-petroleo-hidrocarburos-west-texas-intermediate-petroleo-brent-blend-clasificacion-del-crudo/abril de 2009>

Tabla 5. Caracterización de crudos según su densidad API

Aceite crudo	Densidad (g/cm ³)	Gravedad API
Extra pesado	>1.0	10
Pesado	1.0 – 0.92	10.0 – 22.3
Mediano	0.92 – 0.87	22.2 – 31.1
Ligero	0.87 – 0.83	31.1 - 39
Super-ligero	< 0.83	>39

Todas estas diferencias afectan a las condiciones de operación, transporte, almacenamiento y refinación que se han de adaptar a los destilados producidos, de ahí la necesidad de un conocimiento más exacto de la composición del crudo y los productos.^{9,10}

1.5.2 Composición química

Este tipo de clasificación depende estrictamente de la presencia de ciertos componentes químicos en el petróleo, así como de la unión de éstos en elementos más complejos.¹¹ Su importancia radica en las características particulares que cada uno de estos elementos le añade al petróleo. Así tenemos que los crudos están conformados básicamente por tres clases de hidrocarburos que son:

Hidrocarburos parafínicos: presentan una proporción elevada de hidrocarburos tipo C_nH_{2n+z} particularmente parafinas y ceras naturales.

Hidrocarburos nafténicos: son hidrocarburos saturados con uno o más anillos en su estructura unidos a una o más cadenas parafínicas. Conocidos como

⁹ WAUQUIER, J.P.; Op. cit.

¹⁰ RONNINGSEN, H. P.; Op. cit.

¹¹ WAUQUIER, J.P.; Op. cit.

cicloparafinas o hidrocarburos alicíclicos. Los hidrocarburos nafténicos varían con el tipo de crudo; presentan fórmula C_nH_{2n} .

Hidrocarburos aromáticos: son hidrocarburos que contienen uno o más anillos bencénicos en su estructura, son altamente insaturados, de fórmula C_nH_{2n-6} , estos compuestos aromáticos se encuentran además sustituidos con cadenas parafínicas y anillos nafténicos. La cantidad de compuestos aromáticos en un crudo aumenta con el incremento del peso molecular de la fracción.

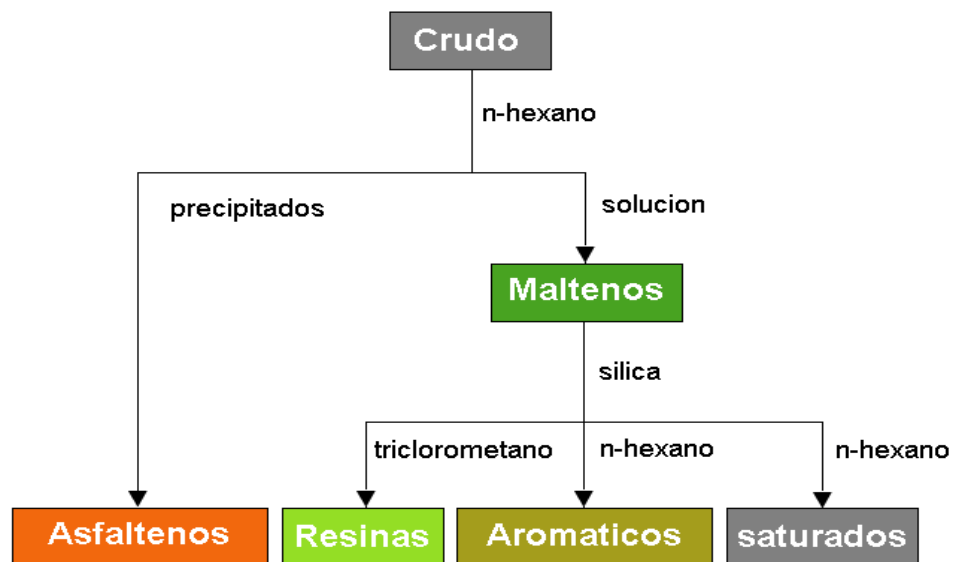
Debido a la compleja composición de los crudos, existen limitaciones analíticas para aislar y caracterizar perfectamente las moléculas presentes en crudos pesados. A la vista de esta imposibilidad, existen técnicas que separan estas fracciones pesadas en diferentes clases o grupos, dando definiciones únicamente operativas y no en términos estructurales bien definidos. El conocimiento de la distribución estructural de las principales clases de hidrocarburos en el crudo es necesario en diversos ámbitos de la industria del petróleo. Ejemplos de ello son los estudios relacionados con la evaluación de reservorios, la migración y la madurez, los procesos de degradación, transformación, y los efectos ambientales.¹²

De esta forma, ha sido de gran aceptación en la industria del petróleo la caracterización por grupo de familias de componentes con propiedades de polaridad y solvencia similar. El análisis SARA, la separación de saturados (S), aromáticos (A), resinas (R) y asfáltenos (A), es una técnica que resuelve cuatro grandes clases de compuestos químicos apoyada en las diferencias de solubilidad y polaridad de cada fracción. Si se compara con los miles de compuestos que pueden resolverse con las técnicas GC, esta técnica puede parecer de baja resolución. Sin embargo, la fortaleza de éste método radica en que analiza la

¹² HAMMAMI, A.; Op. cit.

muestra entera, desde los compuestos livianos hasta los pesados, y de este modo permite comparar todos los petróleos en base a un estándar consistente.^{13,14} La composición química de los crudos, se discutirá más adelante sobre la base de las fracciones SARA.

Figura 2. Esquema general de análisis SARA



Saturados (S): Los hidrocarburos saturados (alifáticos) son apolares, no contienen dobles enlaces, incluyen alcanos lineales y ramificados, así como cicloalcanos (naftenos). Los cicloalcanos contienen uno o más anillos, que pueden tener varias cadenas laterales de alquilo. La proporción de saturados decrece con el incremento del peso molecular de la fracción. Las ceras es una sub-clase de los ácidos grasos saturados, que constan principalmente de alcanos de cadena recta, sobre todo desde C₂₀ a C₃₀. Cera precipitan a bajas temperaturas.¹⁵

¹³ WAUQUIER, J.P.; Op. cit.

¹⁴ CHUNG, H.; Op. cit.

¹⁵ Ibid.

Aromáticos (A): Hace referencia al benceno y sus derivados estructurales. Los compuestos aromáticos son comunes en el petróleo, contienen anillos aromáticos sustituidos con cadenas alquilo y cicloalcanos. Se clasifican comúnmente en mono-, di-, tri- y poli- aromáticos en función del número de anillos aromáticos presentes en la molécula. Son Polares, y en fracciones de alto peso molecular su concentración es alta.^{16,17}

Resinas (R): Son moléculas con un alto carácter aromático, con presencia de heteroátomos (principalmente N, O, S y a veces Ni y V) que le dan cierto carácter polar. Presentan una masa molecular entre 500 y 1.000g/mol y una estructura similar a la de los asfáltenos, son los componentes con mayor poder de absorción y actúa como agente dispersante, peptizadores y estabilizadores de los asfáltenos. En estado puro, son líquidos pesados o sólidos pegajosos de color rojizo.^{18,19}

Asfáltenos (A): Están constituidos por una acumulación de láminas poliatómicas condensadas, unidas por cadenas saturadas. Una representación de su estructura consiste en laminillas aromáticas. Son sólidos negros, brillantes, cuyos pesos moleculares han sido difíciles de medir debido a que tienden a asociarse entre ellos, pero se estima que su tamaño se encuentre en el intervalo de 500 a 2000g/mol con una tamaño de molécula de 12 a 24 Å.²⁰ El rendimiento en asfáltenos y su constitución varían con la naturaleza del disolvente utilizado, usualmente se utiliza n-heptano para precipitar los asfáltenos, la parte soluble en n-heptano está constituida por los máltenos. Los heteroátomos se concentran en el asfalto (azufre, nitrógeno, níquel y vanadio), siendo su contenido muy variable según la procedencia del crudo. Estos heteroátomos son la causa de numerosos problemas en la industria del petróleo.⁵La propiedad polar de los asfáltenos facilita

¹⁶ WAUQUIER, J.P.; Op. cit.

¹⁷ RONNINGSEN, H. P.; Op. cit.

¹⁸ Ibíd.

¹⁹ ANCHEYTA, J.; Op. cit.

²⁰ http://www.ecopetrol.com.co/especiales/Informe_Carta_Abr2006/rev_refinacion2.htm

el mojado de la roca por los hidrocarburos, limitando, por lo tanto, la extracción. Igualmente en el curso de la extracción los asfáltenos pueden precipitar, obstruyendo tuberías. Los asfáltenos son los responsables de los elevados valores de densidad y viscosidad de los crudos pesado, dando lugar a difíciles problemas de transporte.^{21,22}

Es importante tener en cuenta que la caracterización química de los crudos, por ejemplo, la obtenida de un análisis SARA, no puede explicar con todo detalle el comportamiento del crudo en lo que respecta a la estabilidad de la emulsión, deposición de asfáltenos, etc.

Igualmente es importante la información de la estructura del crudo, que es el resultado de interacciones entre los componentes químicos contenidos. Las interacciones entre el extremo de las moléculas más pesadas, los asfáltenos y las resinas, desempeñan el papel más importante en este sentido.²³

1.6 ESTRUCTURA

La estructura molecular de un crudo depende de las interacciones de Van der Waals (principalmente la parte dispersiva), transferencia de carga y puentes de hidrogeno. Las fuerzas de Van der Waals es un fenómeno extremadamente importante, porque supone que la energía de la interacción entre dos moléculas depende muy estrechamente de lo complementarias que sean sus formas y de la adecuada orientación relativa de los grupos polarizables, está interacción definen la solubilidad de sustancias orgánicas en medios polares y no polares, además son las responsables de la existencia de hidrocarburos puros líquidos y sólidos,

²¹ RONNINGSEN, H. P.; Op. cit.

²² CHUNG, H.; Op. cit.

²³ ASKE, Narve; Op. Cit.

las otras fuerzas como electrostáticas y de transferencia de carga son escasas o inexistentes.²⁴

La complejidad de la estructura molecular de crudos pesados y residuos de vacío ha sido tema de estudio durante los últimos años,²⁵ Desarrollándose varias modelos moleculares. El modelo de agregación de asfáltenos denominado “modelo de estabilización estérica”, desarrollado por Leontaritis y Mansoori, propone a los asfáltenos como partículas de alrededor de 3 nm suspendidas coloidalmente en el crudo. Cada partícula se compone de uno o más laminillas aromáticas de monómeros de asfáltenos, con resinas que son atraídas al interior de los agregados asfaltenicos como producto de las interacciones dadas por la alta polaridad de las moléculas de resina y asfálteno y los puentes de hidrogeno entre los heteroátomos. Por tanto, la parte parafínicas de las resinas se orientan hacia el exterior del agregado, creando una capa no polar que impide por repulsión estérica, la agrupación de éstos agregados con otros.²⁶ Las resinas actúan en calidad de agentes tensoactivos (reduce la tensión interfacial) estabilizando la suspensión coloidal.^{27,28} Bajo condiciones desfavorables de solvente, las resinas desorben de los asfáltenos, conduciendo a un aumento en tamaño del agregado de asfálteno, y a una eventual precipitación de los mismos. Con base en este modelo, las resinas son necesarias para suspender el agregado del asfáltenos, siendo así el agregado un complejo de la asfálteno-resina.^{29,30} En la figura 3 se ilustra agregados de asfáltenos solvatados por las resinas.³¹

²⁴ NAVARRO, L. Op. cit.

²⁵ ANCHEYTA, J.; CENTENO, G. TREJO, F; MARROQUIN, G.; GARCIA, J. A. Extraction and Characterization of Asphaltenes from Different Crude Oils and Solvents. Energy & Fuels 2002, 16, 1121-1127.

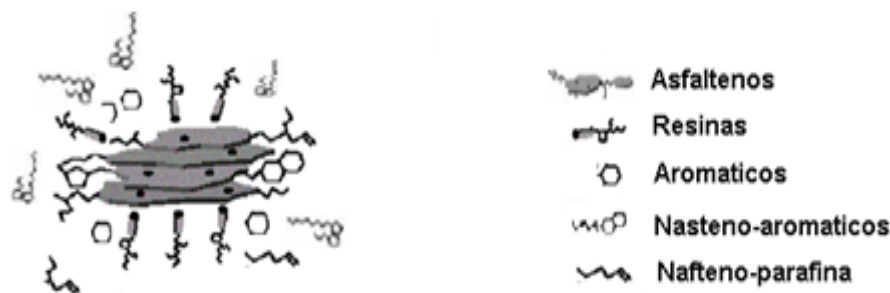
²⁶ HAMMAMI, A.; FERWORN, K.; NIGHSWANDER, J. Asphaltenic crude oil characterizatio: an experimental investigation of effect of resins on the stability of asphaltenes. Petroleum Science and Technology. V. 16, 1998. P. 227-246.

²⁷ ASKE, N.; Op. Cit.

²⁸ WAUQUIER, J.P.; Op. Cit.

²⁹ ASKE, N.; Op. Cit.

Figura 3. Agregados de asfaltenos solvatados con resinas.³²



Fuente: ASKE, Narve. Caracterización y composición de crudos del petróleo, agregación de asfaltenos y estabilidad de emulsión por medio de la espectroscopia de infrarrojo cercano y análisis multivariable. Trondheim, 2002.49 p. Tesis (Doctorado en Ingeniería), Norwegian Universidad de Ciencia y Tecnología. Departamento de Química Energética.

Existe un modelo alternativo de la estabilización del asfaltenos, designado el modelo termodinámico, propuesto por Hirschberg, Dejong, Schipper y Meijer.³³ En este acercamiento las resinas no se consideran explícitamente, sino se tratan como parte integrada del medio (solvente). Esta percepción visualiza a los monómeros y agregados de asfaltenos en un equilibrio termodinámico, solvatados por el medio circundante. Así, la crítica distinción entre los modelos de estabilización termodinámico y estérico está, en si son los coloides del asfaltenos solvatados o se encuentran suspendieron en el medios. Andersen y Speight han estudiados diversos modelos termodinámicos de la agregación del asfaltenos, llegando a la conclusión que no son cuantitativamente correctos debido a que no contemplan varios aspectos.³⁴ Aunque existen diversos estudios acerca de las estructuras y de las energías de asociación entre resina-asfalteno, se hallan aun

³⁰ ASKE, N.; KALLEVIK, H.; SJÖBLÖM, J. Determination of Saturate, Aromatic, Resin, and Asphaltenic (SARA) Components in Crude Oils by Means of Infrared and Near-Infrared Spectroscopy. *Energy & Fuels* 2001, 15, 1304-1312.

³¹ SPIECKER, P. M. Ph. D. thesis, North Carolina State University, Raleigh, 2001.

³² ANDERSEN, S. I.; SPEIGHT, J. G. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 1999, 22, 53-66.

³³ HIRSCHBERG, A.; DEJONG, L. N. J.; SCHIPPER, B. A.; MEIJER, J. G. *Society of Petroleum Engineers Journal* 1984, 283-293.

³⁴ ANDERSEN, S. I.; Op. cit.

muchas controversias alrededor del tema. Tema que debe seguir siendo estudiado con el objetivo de esclarecer el papel que juegan las resinas en la construcción de dichos agregados.

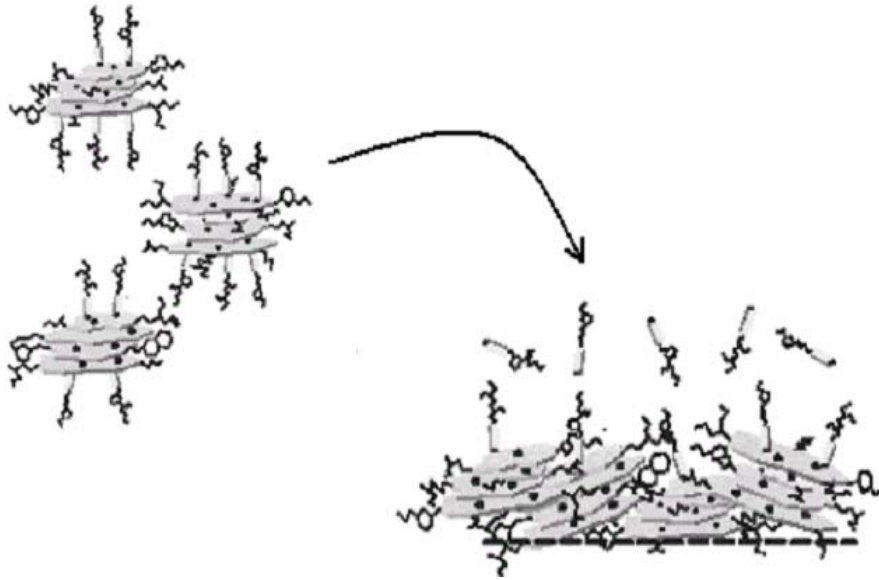
los asfáltenos tienden a aglomerarse y precipitarse, ocasionando una serie de inconvenientes durante el proceso y refinación del petróleo. Problemas como desactivación de catalizadores, taponamiento en las tuberías, etc. Además, la agregación del asfáltenos tiene una gran influencia en la estabilidad de la emulsión de los sistemas crudos-agua.

La solubilidad del petróleo crudo, depende de un delicado equilibrio entre la fracción más pesada, los asfáltenos y las fracciones más ligeras. Los aromáticos al ser altamente polares se comportan como solventes de asfáltenos, contrario a las parafinas que son no polares. Cualquier cambio desfavorable en este equilibrio puede inducir la agregación de asfáltenos. Por ejemplo, la adición de la luz, la adición de componentes parafínicos a una solución asfaltenica, bajara el poder de solvencia, se desorberán las resinas de los asfáltenos en un intento por restablecer equilibrio termodinámico, aumentando así la probabilidad para que los asfáltenos se agreguen entre ellos y precipiten.³⁵ En la figura 3 se muestra el aumento de la agregación de asfáltenos debido al aumento de compuestos aromáticos en relación con de los alifáticos de cadenas rectas en la solución.

Al mezclar crudos de diferente procedencia se puede ocasionar una deposición severas de asfáltenos, por efectos de agregación y precipitación de los mismos si no se contemplan parámetros de solubilidad y estabilidad.

³⁵ HAMMAMI, A.; PHELPS, C. H.; MONGER-MCCLURE, T.; Little, T. M. *Energy & Fuels* 2000, 14, 14-18.

Figura 4. Formación de agregados más grandes del asfáltenos bajo condiciones desfavorables solventes



Fuente: ASKE, Narve. Caracterización y composición de crudos del petróleo, agregación de asfáltenos y estabilidad de emulsión por medio de la espectroscopia de infrarrojo cercano y análisis multivariable. Trondheim, 2002.49 p. Tesis (Doctorado en Ingeniería), Norwegian Universidad de Ciencia y Tecnología. Departamento de Química Energética.

Factores como la disminución de la presión y el aumento de la temperatura en los crudos, afectan directamente la solubilidad de los asfáltenos. Los crudos pesados generalmente presentan pocos problemas con la agregación y la precipitación de los asfáltenos, a pesar de su alto contenido. Este comportamiento es atribuido a la alta cantidad de resinas que poseen estos crudos. La temperatura tiene un efecto menos pronunciado en comparación con el aumento de presión, sin embargo, existe en la literatura una cierta controversia entre los autores, con respecto al efecto de la temperatura en agregados de asfáltenos, unos dicen que la precipitación disminuye con el aumento de la temperatura, mientras que otros indican lo contrario.³⁶

³⁶ ASKE, Narve; Op. cit.

1.7 ESTABILIDAD Y COMPATIBILIDAD DE CRUDOS

La estabilidad de un hidrocarburo se determina a partir de los parámetros de estabilidad que se derivan del parámetro de solubilidad de *Hilderbrand*.

1.7.1 Parámetro de solubilidad de Hildebrand, δ

Expresado como la medida de la interacción entre las moléculas de una sustancia pura y relacionada directamente con su capacidad de solvencia. Este parámetro considera tres contribuciones diferentes; las fuerzas de dispersión, fuerzas dipolares y enlaces de hidrogeno.

La densidad de la interacción o energía cohesiva expresada por las moléculas de un solvente específico, se encuentra relacionada con el calor de vaporización. Asimismo, la expresión para el cálculo de este parámetro en solventes orgánicos es:

$$\delta_i = \left(\frac{\Delta U_i}{V_i} \right)^{1/2} \quad \text{Ecuación (1)}$$

Donde, δ_i , es el parámetro de solubilidad; ΔU , la energía de vaporización de un gas ideal (cal/gmol) y V_i , el volumen molar. En una mezcla de sustancias puras el parámetro de solubilidad puede ser calculado a partir del promedio volumétrico entre los valores de cada componente. La energía de vaporización y el volumen molar pueden ser obtenidos directamente, si se conoce el parámetro de solubilidad de los líquidos, estos valores de solubilidades se encuentran tabulados para una gran cantidad de líquidos puros a 25°C. Sin embargo para asfáltenos no es posible obtener estos valores de la misma manera, ya que no se dejan evaporar. A la vista del inconveniente mencionado los autores Whiehe y Kenenedy plantearon en el año 2000 lo siguiente; una dispersión asfálteno-resina, flocula

cuando se encuentra en un medio líquido con un parámetro de solubilidad igual o menor a un valor específico. Esta hipótesis se demostró al ordenar una serie de hidrocarburos puros con respecto al incremento del parámetro de solubilidad y observar que en aquellos crudos con un δ menor a cierto valor, precipitan los asfáltenos presentes y en aquellos que tiene un δ de mayor valor, los estabiliza completamente.

A partir de esto se propuso un nuevo **parámetro de solubilidad de floculación**, δ_f , característico de la dispersión resina-asfálteno presente en un producto y que tiene un valor igual al parámetro de solubilidad, δ , del medio líquido en el cual esta dispersión empieza a precipitar. Si se considera que los asfáltenos presentes en un crudo constituyen un grupo molecular con características químicas particulares, se puede afirmar que este crudo tiene un δ_f único y que estos asfáltenos siempre precipitaran cuando se encuentran en un medio líquido que tenga un δ menor o igual al δ_f del crudo. El parámetro de solubilidad de floculación, δ_f , de un crudo puede determinarse mezclándolo con un solvente y adicionando un no-solvente de asfálteno (titulante) en cantidades discretas hasta el “*onset de precipitación*” (*inicio de la precipitación de asfáltenos*). El δ_f , será igual al parámetro de solubilidad de la mezcla, δ_{mix} , calculado como un promedio volumétrico en este punto.

$$\delta_f = \delta_{mix} = \frac{V_T \delta_T + V_S \delta_S + V_0 \delta_0}{V_T + V_S + V_0} \quad \text{Ecuación (2)}$$

Donde, V_0 , es el volumen de crudo; V_s , el volumen de sustancia solvente; V_T , el volumen de sustancia titulante en el “onset” de precipitación y δ_0 , δ_s , δ_T son los parámetros de solubilidad del crudo, solvente y titulante respectivamente.

En este cálculo del δ_f , se tiene en cuenta la solvencia de la fase de maltenos del crudo al incluir sus parámetros de solubilidad, δ_0 , que también es desconocido y

que depende de la composición química del crudo. Para la simplificar esta dificultad se recurre un nuevo parámetro de estabilidad que se obtiene a partir de una relación matemática con los parámetros de solubilidad de dos sustancias químicas puras que se toman como patrón.

1.7.2 Parámetros de Estabilidad

La estabilidad de un crudo se determina a partir de los parámetros de estabilidad deducidos teóricamente de los parámetros de solubilidad.

El poder de solvencia disponible de un crudo se expresa con el parámetro de estabilidad, PS, (Ecuación 3) dentro de una escala de solvencia entre el parámetro de solubilidad de una sustancia aromática pura con alto poder para solubilizar asfáltenos y el parámetro de solubilidad de una sustancia parafínicas que induce su precipitación. Este poder de solvencia depende de las características químicas de los máltenos* que constituyen el crudo.

El poder de solvencia requerido por los asfáltenos de un crudo para mantenerse disueltos se expresa con el parámetro de estabilidad, PI, (Ecuación 4) que es directamente proporcional al parámetro de solubilidad de floculación del crudo, $\bar{\delta}_f$, El valor de este parámetro depende de la naturaleza química de los asfáltenos y de las resinas asociadas a estos.

$$PS = 100 \left(\frac{\delta_o - \delta_T}{\delta_S - \delta_T} \right) \quad \text{Ecuación (3)}$$

$$PI = 100 \left(\frac{\delta_f - \delta_T}{\delta_S - \delta_T} \right) \quad \text{Ecuación (4)}$$

* Máltenos: Fase aceite del crudo, no incluye a los asfáltenos

Cuando un producto es completamente soluble en el titulante (ej: n-heptano), es decir, no contiene asfáltenos, tiene un parámetro de estabilidad PI, igual a 0, pero si los asfáltenos son apenas solubles en el solvente (ej: tolueno) el producto tiene un PI igual a 100. Igualmente, cuando un producto es tan poco solvente como el titulante, tiene un parámetro de estabilidad PS, igual a 0, y si es tan buen solvente como el solvente patrón, tiene un PS igual a 100.

1.7.3 Reserva de Estabilidad de un Hidrocarburo

La estabilidad de un hidrocarburo está dada por la relación entre el poder de solvencia de sus máltenos, dado por el parámetro PS y el poder de solvencia requerido por sus asfáltenos dado por el parámetro PI. Cuando un producto es estable ($PS/PI > 1$) se dice que existe suficiente poder de solvencia para mantener los asfáltenos en suspensión coloidal. Si la fase aceitosa del producto no tiene suficiente poder de solvencia, el producto será inestable lo cual resulta en asfáltenos precipitados.

1.7.4 Parámetros de Estabilidad para Hidrocarburos sin Asfáltenos

Los productos que no contiene asfáltenos, son casi ó totalmente solubles en el titulante (ej: n-heptano), por lo tanto tienen un PI, igual a 0. El parámetro de estabilidad PS para estos productos se obtiene de forma indirecta al titular una solución estándar de asfáltenos* con una mezcla del hidrocarburo y titulante.

* Solución Estándar de asfáltenos: solución al 1% m/m de asfáltenos en solvente patrón.

1.8 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CERCANA (NIR)

1.8.1 Aspectos Generales

La espectroscopia infrarroja tiene casi 125 años de existencia. El primer espectro de vibraciones moleculares fue observado en 1881 por Abney y Festing³⁷, quienes prepararon emulsiones fotográficas sensibles al infrarrojo cercano y fotografiaron el espectro de absorción de 48 líquidos orgánicos. Encontraron bandas características en estos espectros, las cuales asociaron con la presencia de hidrógeno en las moléculas estudiadas. En 1892, Julius³⁸ obtuvo el espectro infrarrojo de 20 compuestos orgánicos, encontrando que todos los compuestos que contienen metilo (CH₃) exhiben una banda de absorción de 3.45 μm y llegó a la conclusión de que la absorción de 'ondas caloríficas' se debe a movimientos intermoleculares; en otras palabras, la estructura interna de la molécula determina el tipo de absorción. También encontró que el efecto no es aditivo; es decir, que no se puede predecir el espectro de absorción de un compuesto a partir del conocimiento de los espectros de los átomos constituyentes.

La región del espectro infrarrojo abarca la radiación con números de onda comprendidos entre 12.800 y 10 cm^{-1} . Tanto desde el punto de vista de las aplicaciones como de la instrumentación, es conveniente dividir el espectro infrarrojo entre regiones denominadas infrarrojo lejano, medio y cercano;

Infrarrojo lejano (F-IR): cubre el intervalo de número de onda de 200 a 10 cm^{-1} . Su aplicación requiere el uso de fuentes y materiales ópticos especiales. Resulta especialmente útil en el estudio estructural de especies inorgánicas y organometálicas que se basan en las medidas de absorción.

³⁷ B. SCHRADER, *Infrared and Raman Spectroscopy*, VCH, New York, 1995, p.2 y ss.

³⁸ LAIDLER, K. J.; MEISER, J. H. *Physical Chemistry*, 1 ed.; Benjamin/Cummings Publishing Company: Menlo Park, 1982.

Infrarrojo medio (M-IR): cubre el intervalo de número de onda de 4000 a 200 cm^{-1} donde las bandas de absorción corresponden a vibraciones fundamentales de los enlaces en una molécula. Es la principal herramienta para la determinación estructural de especies orgánicas y bioquímicas.

Infrarrojo cercano (NIR): Abarca el intervalo de número de onda de 13000 a 4000 cm^{-1} , cuyas bandas de absorción corresponden principalmente a sobretonos o combinaciones de las vibraciones fundamentales. La espectroscopia en esta región requiere mínima preparación de muestra proporcionando un análisis cuantitativo de alta velocidad.

En el año 1938 surgen los primeros trabajos de la espectroscopia NIR mediante la identificación de una simple longitud de onda en esta región que obedeciera la Ley de Beer para el desarrollo de aplicaciones cuantitativas en diversas áreas. Tal vez uno de los aportes más valiosos para ésta espectroscopia fue el realizado en el año de 1965 por Karl Norris, quien desarrolló un método para determinar la humedad en productos agrícolas mediante espectroscopia NIR. Su trabajo es de gran importancia ya que 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 la espectroscopia NIR mostró un desarrollo exponencial gracias a las aplicaciones posteriormente desarrolladas que mostraban su potencial, al desarrollo de métodos matemáticos de tratamiento de datos y, lógicamente, al desarrollo en el área de computación.

Durante los últimos años la espectroscopia de infrarrojo cercano se ha utilizado cada vez más, como herramienta analítica, en la industria de alimentos, agrícola,

textil y petrolera.^{39, 37} Esto es debido a las ventajas que la técnica ofrece respecto a la velocidad, simplicidad, multiplicidad del análisis con un solo espectro y el insignificante consumo de muestras. Las desventajas principales de la espectroscopia de NIR han sido siempre la insensibilidad a los componentes de menor proporción y las amplias bandas de absorción.⁴⁰ La última desventaja es compensada por el desarrollo de métodos quimiométricos basados en cálculos matemáticos, estadísticos y de lógica formal.

1.8.2 Teoría de absorción en la región NIR

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 mencionado anteriormente. Esta energía es mayor que la necesaria para promover las moléculas a su primer estado vibracional excitado y menor que la requerida para llevar a cabo una excitación electrónica. Solo las frecuencias que puedan suplir la diferencia energética entre dos estados vibracionales en una molécula serán completamente absorbidas por la molécula, mientras que otras frecuencias serán parcialmente o no serán absorbidas.

En espectroscopia de infrarrojo medio, las moléculas diatómicas vibrarán como un oscilador armónico, y la energía, E_{vib} , está dada por la ecuación 5.⁴¹

$$E_{vib} = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) h c \nu_0 \quad (\text{Ecuación 5})$$

³⁹ ASKE, N.; Op. Cit.

⁴⁰ MCCLURE, W. F. *Analytical Chemistry* 1994, 66, A43-A53

⁴¹ LAIDLER, K. J.; Op. cit.

Donde h es la constante de Planck, ν es el número cuántico vibracional, $\tilde{\nu}_0$ es la frecuencia de vibración fundamental del enlace que produce una banda de absorción en la región del infrarrojo medio y C es la velocidad de la luz. 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 6.

$$\Delta E = E_{\nu+1} - E_{\nu} = \Delta\nu h c \tilde{\nu}_0 \quad (\text{Ecuación 6})$$

Sin embargo, las vibraciones en moléculas poliatómicas implican el movimiento complejo de sus átomos constituyentes. En la práctica, tales vibraciones moleculares tienden a ser anarmónica, es decir. Las vibraciones sobre la posición de equilibrio son asimétricas. Esta anarmonicidad 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. Si bien teóricamente son posibles transiciones entre cualquier par de niveles energéticos, experimentalmente solo 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 ($2\nu, 3\nu$). Estas bandas de absorción se pueden encontrar en la región infrarroja cercana. Los niveles de energía para la vibración anarmónica se pueden escribir como (ecuación 7).

$$E_{\nu} = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) h c \tilde{\nu}_0 - \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 h c \tilde{\nu}_0 X_e \quad (\text{Ecuación 7})$$

Donde X_e es la constante el anarmonicidad. La intensidad de los sobretonos y de las bandas de combinación son considerablemente más bajas que bandas fundamentales. Cuando se trata de componentes orgánico, en cuanto a petróleos crudos, las bandas más prominentes de NIR son las relacionadas con los grupos O-H, C-H y del N-H. Las bandas de absorción principales de los espectros de NIR se dan en la tabla 6.

Tabla 6. Bandas de absorción en espectroscopia NIR

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

Una de las ventajas principales de la espectroscopia infrarroja cercana cuando se trabaja con sistemas coloidales como los petróleos, es la capacidad de adquirir la información sobre el estado físico del sistema. Además de la absorción, los espectros en el infrarrojo cercano exhibirá una elevación de la línea base, debido a una ligera dispersión producto de los agregados o partículas en la solución. Para las partículas pequeñas concerniente a la longitud de onda ($r/\lambda \leq 0.05$), señor Rayleigh derivó una expresión para la energía total dispersada por una partícula. La premisa básica para la dispersión de Rayleigh es que la partícula es tan pequeña que el campo electromagnético que experimenta es uniforme sobre la partícula. También si se asume que las partículas eran dieléctricas y con bajas perdidas, Rayleigh dedujo una expresión para la sección representativa de la dispersión de una partícula.⁴²

⁴² KERKER, M. The Scattering of Light: and Other Electromagnetic Radiation, 1 ed.; Academic Press: New York, 1969.

$$\sigma_{sc} = \frac{2^7 \pi^5 r^6}{3\lambda^4} \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2 \quad (\text{Ecuación 8})$$

Donde r es el radio de la partícula, λ la longitud de onda de la luz incidente y de la n es el coeficiente de la fase discreta de la fase continua del índice de refracción. En ausencia de la múltiple dispersión, y en el límite de Rayleigh ($r/\lambda \leq 0.05$), son menos, pero mucho más eficientes dispersores de la masa de las partículas más pequeñas.

Dentro del límite de Rayleigh la luz de extinción puede ser considerada como una suma de la absorbancia y la contribución de la dispersión, representada por las siguientes secciones transversales de partículas. (Ecuación 9)

$$\sigma_{tot} = \sigma_{sc} + \sigma_{abs} \quad (\text{Ecuación 9})$$

Donde σ_{tot} , σ_{sc} and σ_{abs} es el total, dispersión y absorción de las secciones, respectivamente.

La extinción de luz depende exponencialmente del número de partículas y el total de la sección transversal.

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-N\sigma_{tot}) \quad (\text{Ecuación 10})$$

Donde I e I_0 son las intensidades de la luz incidente y transmitida, respectivamente, y N es el número de partículas. La relación entre la densidad

óptica (DO), la intensidad de la luz, el número de partículas y las partículas de la sección transversal se da entonces por



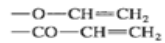

$$OD = \text{Log} \left(\frac{I_0}{I} \right) = 0.434 N \sigma_{tot} \quad (\text{Ecuación 11})$$

La densidad óptica medida es así una combinación de la absorción y las contribuciones de la dispersión. El efecto de la dispersión múltiple no es tenido en cuenta en esta ecuación. La dispersión múltiple implica que la radiación dispersada por una partícula ingresa directamente al detector sin ningún tipo de dispersión con otros encuentros. En caso de múltiples dispersiones, la dispersión y la absorción no se pueden tratar por separado. El trabajo con este tipo de dispersión pueden ser logradas generalmente con los sistemas diluidos y con los volúmenes pequeños.

1.8.3 Análisis espectral

La presencia de bandas de combinación y sobretonos en la región NIR limita la técnica en la identificación cualitativa de grupos funcionales orgánicos e inorgánicos, haciéndose menos atractiva en comparación con las señales obtenidas en la región M-IR, donde las bandas de absorción pueden ser fácilmente atribuidas a estructuras específicas. Sin embargo, 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. La tabla 7 presenta algunas asignaciones de bandas de absorción a grupos funcionales típicamente presentes en hidrocarburos.

Tabla 7. Frecuencias de absorción en el NIR

Grupo funcional	Frecuencia (cm ⁻¹)
Acetilenos	9800 – 9430 6580 – 6400
Alcoholes	7140 – 7010
Alcanos	9000 – 8350
CH ₃ -	5850 – 5660 4510 – 4280
-CH ₂ -	9170 – 8475 5830 – 6640 4420 – 4070
≡CH	8550 – 8130 7000 – 6800 5650 – 5560
Ciclopropano	6160 – 6060 4500 – 4400
Alquenos	
	6850 – 6370 7580 – 7300 6140 – 5980 4760 – 4700
	6250 – 6040
	7580 – 7410
	6190 – 5990 4820 – 4750
Aromáticos	
Ar – H	7660 – 7330 6170 – 5880
Carbonilo	5200 – 5100
Ácidos Carboxílicos	7000 – 6800

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

2. FUNDAMENTOS QUIMIOMÉTRICOS

2.1 INTRODUCCIÓN

Los avances instrumentales, la automatización y la incorporación de los ordenadores en el control y adquisición de señales de instrumentos, permiten obtener gran cantidad de información analítica en tiempos muy cortos, generando datos cada vez más complejos. Datos que requieren de la introducción de técnicas más refinadas para su manipulación. Esta problemática ha proporcionado el desarrollo de métodos, basados en cálculos matemáticos y estadísticos que son la base de la Quimiometría.

Las técnicas instrumentales utilizadas actualmente, no siempre proporcionan directamente la información deseada (concentración, especies, etc.), y requieren un tratamiento adecuado según el origen y la forma de estos, como por ejemplo; espectros, curvas, picos entre otros. Los sistemas multivariados, permiten medir simultáneamente muchas variables al mismo tiempo, siendo necesario la utilización de técnicas estadísticas multivariante, álgebra matricial y análisis numérico, para mejorar la interpretación de los datos y para obtener el máximo de información sobre el sistema. Estas técnicas se consideran en la actualidad la mejor alternativa para la solución de los problemas de naturaleza química.⁴³

La Quimiometría engloba diferentes procedimientos: optimización y validación de métodos de análisis, diseño de experimentos, la curva de ajuste, procesamiento de señales, análisis y factores de calibración multivariante.

⁴³ BRERETON, R. Chemometrics: Data Analysis for the Laboratory and Chemical Plant, John Wiley & Sons : England 2003

En el campo de la química analítica ha sido cada vez más utilizado el método de calibración multivariante, especialmente en la espectroscopia, tal vez debido a su versatilidad que permite un análisis no destructivo. La regresión de mínimos cuadrados parciales (PLS, del Inglés "*Partial Least Squares* ") es una técnica de análisis de datos multivariados, utilizada para relacionar una o más variables respuesta (Y) con diversas variables independientes (X), basado en el uso de factores. En este trabajo, la matriz "x" estará formada por los valores de absorbancia a diferentes longitudes de onda obtenidas a partir de la espectroscopia NIR y la matriz "y" formado por los valores de concentración de los componentes de las muestras de crudo.

2.2 CALIBRACIÓN MULTIVARIABLE

El desarrollo de métodos de calibración multivariable aplicado a técnicas espectroscópicas de análisis instrumental tiene su origen en el algebra matricial. Si "i" espectros de calibración son medidos a "j" discretas longitudes de onda (o frecuencias), es posible construir una matriz de datos espectrales "X" de dimensiones [i x j] que representa cada espectro por una fila de la forma:

X_{11}	X_{12}	X_{13}	...	X_{1j}
X_{21}	X_{22}	X_{23}	...	X_{2j}
X_{31}	X_{32}	X_{33}	...	X_{3j}
...
X_{i1}	X_{i2}	X_{i3}	...	X_{ij}

Lo que resulta en una matriz con el número de filas correspondiente al número de muestras y el número de columnas con el número de longitudes de onda.

De la misma manera es posible construir un vector “**Y**” con dimensiones [**i x 1**] que contiene los valores de referencia de las muestras de calibración.

Y_{11}	Y_{12}	Y_{13}	...	Y_{1k}
Y_{21}	Y_{22}	Y_{23}	...	Y_{2k}
Y_{31}	Y_{32}	Y_{33}	...	Y_{3k}
...
Y_{i1}	Y_{i2}	Y_{i3}	...	Y_{ik}

El objetivo de la calibración multivariable es calcular un vector “**p**” de dimensión [**j x 1**] que resuelva la ecuación 12.

$$y = X^t p + e \quad (\text{Ecuación 12})$$

Donde “**X^t**” es la transpuesta de la matriz “**X**” y “**e**” es un vector de dimensión [**i 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 calcula minimizando la suma de los cuadrados de los errores mediante la ecuación 13.

$$e^t e = / e^2 / = (y - X^t p)^t (y - X^t p) \quad (\text{Ecuación 13})$$

Debido al gran número de frecuencias o longitudes de onda medidas, que se obtienen al utilizar técnicas espectroscópicas, contra el número de espectros de muestras utilizados en el análisis multivariante, genera que “**X**” no sea una matriz cuadrada. Por ésta razón, la ecuación 13 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 14.

$$X^+ y = (XX^t)^{-1} Xy = p \quad (\text{Ecuación 14})$$

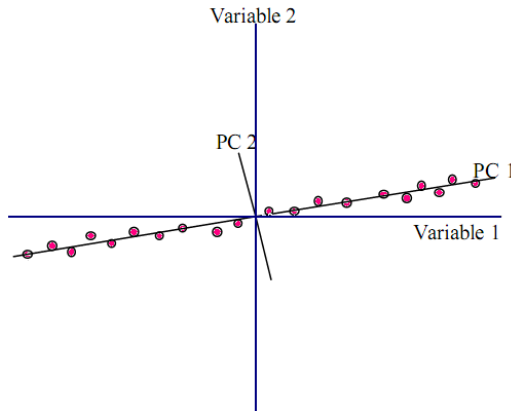
En algunos casos la dimensionalidad de la matriz “**X**” generada por los extensos rangos de frecuencias (o longitudes de onda) en las que generalmente se miden los espectros, ocasiona que el número de valores de absorbancia por espectro exceda el número de espectros de calibración, haciendo complicada, y en algunos casos imposible, la predicción del vector “**p**”. En este caso se hace necesario la utilización de técnicas matemáticas como la regresión lineal múltiple (MLR), la regresión por componentes principales (PCR), y la regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS).

2.3 ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES

El propósito principal de PCA es extraer la información esencial contenida en un gran conjunto de datos obtenidos de respuestas de cada muestra para cada cientos o miles de variables, en este caso longitudes de onda. La matriz X_{ij} (*i* filas por *j* columnas) representa las respuestas de “*i*” muestras analizadas a “*j*” longitudes de onda diferentes. El PCA descompone los datos, mediante la búsqueda de combinaciones de variables que mejor describan las principales tendencias en el conjunto de datos. Estas tendencias se encuentran directamente relacionadas con los principales fenómenos que describen el conjunto de datos.⁴⁴ Debido a que las variables en un gran conjunto de datos normalmente co-varían en gran medida, la dimensionalidad efectiva del conjunto de datos puede ser reducida de “*j*” a una combinación lineal de las variables originales de menor dimensión.

⁴⁴ HIRSCHBERG, A.; deJong, L. N. J.; Schipper, B. A.; Meijer, J. G. Society of Petroleum Engineers Journal 1984, 283-293

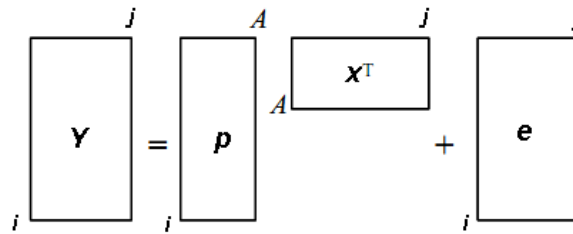
Figura 5. Representación gráfica de la descomposición en componentes principales de un conjunto de muestras definidas por dos únicas variables.



La combinación de estas variables se denomina componentes principales (PC) ya que son especialmente relevantes para el conjunto de datos. Los componentes principales se puede considerar como una proyección de los datos originales establecidos en “*j*” dimensiones, en un nuevo sistema de coordenadas de los componentes principales. El análisis en componentes principales proporciona una aproximación a la matriz Y como un producto de dos matrices: la matriz *scores*, p , y la matriz de *loadings*, X , que capturan la estructura de los datos Y . Los scores capturan las relaciones entre objetos (muestras) y los *loadings* retienen la relación existente entre la variable.

$$y = X^t p + e \quad \text{(Ecuación 15)}$$

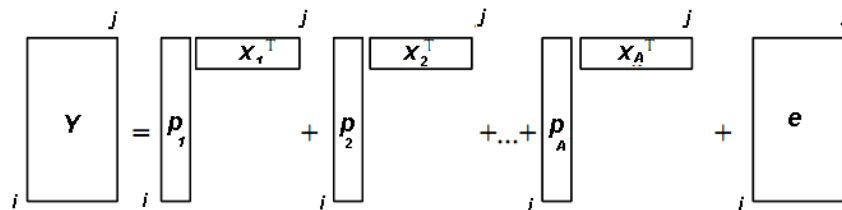
Figura 6. Notación matricial de la descomposición en componentes principales



El análisis de componentes principales (PCA) se aplica frecuentemente cuando se trabaja con datos colineales. Esta colinealidad en los datos representa la información principal de las variables Y , condensada en un conjunto más pequeño de A variables. Cada una de estas A variables se denomina componente principal o factor. El conjunto de factores se puede ver más claramente si se representa el producto pX^T como la suma de A términos de la forma $p_a X_a^T$, que corresponde a cada una de las A columnas de las matrices p y X .

$$Y = X_1^T p_1 + X_2^T p_2 + \dots X_A^T p_A + e \quad (\text{Ecuación 16})$$

Figura 7. Notación matricial extendida de la descomposición en componentes principales.



El primer componente principal es aquel que explica una mayor cantidad de la información contenida en Y . El siguiente factor p_2 , explica la máxima información de Y no contenida en p_1 . Los factores sucesivos explican cada vez menos información y son ortogonales a los anteriores.

2.4 REGRESIÓN DE MÍNIMOS CUADRADOS PARCIALES (PLS)

La regresión entre un gran conjunto de datos (matriz X) y una respuesta (vector y) es a menudo imposible por los métodos de mínimos cuadrados ordinarios, debido a una marcada correlación y información redundante en el conjunto de datos. Este problema es de gran importancia en el conjunto de datos espectrales, la solución consiste en descomponer la matriz X por PCA, y realizar la regresión entre los vectores score que resultan y la respuesta. Tal descomposición PCA seguida de regresión se denomina *Regresión de Componentes Principales* (PCR). La regresión PLS es un método de regresión multivariante alternativo. En la descomposición PCA y PCR los vectores de puntuación (scores) y de carga (*loadings*) son los que mejor describen la varianza de la matriz X . En la descomposición PLS los vectores de puntuación y de carga son los que tienen la más alta covarianza con el vector de respuesta y . La descomposición PLS es seguida por una regresión entre los vectores de puntuación y de respuesta.

2.5 ANTECEDENTES INVESTIGATIVOS

Metodologías analíticas basadas en la espectroscopia vibracional y calibración multivariante, aplicadas a la industria petroquímica

Desde el punto de vista industrial existe gran interés en el desarrollo de metodologías analíticas que proporcionen información de alta calidad, en tiempos relativamente cortos y además que puedan ser aplicadas como herramientas en el control y optimización de los procesos. Lo que ha generado un gran desarrollo de la química analítica instrumental aplicada. Las investigaciones más relevantes tratan de aplicaciones en sistemas de predicción de parámetros fisicoquímicos y estructurales, identificación de productos y cuantificación de especies o

compuestos específicos. En la siguiente revisión Bibliográfica se muestran varios trabajos de investigación relacionados con metodologías desarrolladas por la técnica de espectroscopia IR y aplicadas en la industria petroquímica dada su Rapidez, calidad de la información, bajo costo de instrumentación y relativa sencillez y porque el análisis se realiza sin previo tratamiento de la muestra. Estas razones hacen que ésta técnica se atractiva para acoplarla en línea durante el proceso.

2.5.1 Caracterización de Gasolinas

La excelente calidad y servicio de un producto, se ha convertido en un requisito previo de las empresas por mantener la competencia, ganar nuevos mercados, y atraer al cliente a comprar el producto. Cada país cuenta con una agencia evaluadora de la calidad y fiabilidad de los productos petrolíferos distribuidos y comercializados dentro de cada territorio nacional, a través de Programas de Control de la Calidad de combustible. Estos programas tienen como objetivo evaluar continuamente la calidad de los combustibles consumidos en el país y determinar problemas de no-conformidades dirigidos a acciones de control. Hoy en día, con la gran demanda y aumento de la adulteración de combustibles, es cada vez más necesario el desarrollo de nuevas técnicas y metodologías a fin de lograr resultados más rápidos, precisos, simple y de menor costo operacional, para ayudar en la lucha contra el fraude, garantizar la calidad y la confiabilidad de los productos en el mercado para los consumidores.

La espectroscopia FT-Raman con método -PLS han sido evaluados por González. M.⁴⁵ para predecir la composición de PIANO en la gasolina comercial, mostrando resultados satisfactorios en lo que respecta a su exactitud y precisión, a partir de

⁴⁵ GONZALEZ, Marcos. Use of multivaried analysis to determine the gasoline composition from the FT-Raman spectroscopy and gaseous chromatography. Departamento de Química – PUC-Rio, 2004. Dissertação de Mestrado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

los valores obtenidos mediante la cromatografía de gases como método estándar de referencia.

Aunque los resultados son buenos el autor sugiere aumentar el número de scans para mejorar la relación señal a ruido y hacer algunos tratamientos matemáticos en los espectros de FT-Raman, que permitan corregir el efecto de fluorescencia presentado. Sin embargo, en general, el método ha demostrado ser muy prometedor como alternativa en el análisis de la gasolina por ser un método rápido, de bajo costo y fácil de manejar.

Una propiedad importante en el control de calidad de las gasolinas es también la determinación de número de octanos, autores como Özdemir ⁴⁶ y Bohács ⁴⁷ utilizaron la espectroscopia NIR y diversos métodos multivariados en el desarrollo de modelos de predicción de dicha propiedad. Sus resultados muestran el gran potencial de la espectroscopia NIR, la cual permite obtener respuestas cuantitativas sobre diversos parámetros de interés en el control de los productos, permite minimizar los tiempos de respuesta, bajo costo y no requiere tratamiento para su análisis lo que resulta atractivo si se desea conectar la técnica en línea.

La importancia también de determinar compuestos oxigenados en la gasolina a llevado a autores como Lob, A,⁴⁸ a evaluar la espectroscopia MIR como técnica alternativa en la predicción de éstos compuestos. En el estudio mencionado se identifican nueve compuestos oxigenados presentes en la gasolina observando vibraciones características de enlaces C-O y mediante regresión por PLS se logran cuantificar. Obteniendo resultados comparables con el procedimiento de

⁴⁶ ÖZDEMİR, DURMU, S. Determination of Octane Number of Gasoline Using Near Infrared Spectroscopy and Genetic Multivariate Calibration Methods. *Petroleum Science and Technology*, 23:1139–1152, 2005

⁴⁷ BOHÁCS, G., and OVÁDI, Z. Prediction of gasoline properties with near infrared spectroscopy. *J. Near Infrared Spectrosc.* **1998**, 6, 341–348

⁴⁸ LOB, A.; BUENAFE, R., and ABBAS, N. Determination of oxygenates in gasoline by FTIR. *Fuel*, **1998**, 77, 1861-1864

determinación estándar apoyado en cromatografía de gases. Aunque los resultados son buenos, el modelo no es robusto debido al número de muestras utilizado en su desarrollo. Guchardi, R.⁴⁹ en cambio empleo la espectroscopia NIR con métodos de regresión lineal múltiple (MLR) para determinar los contenidos de metanol y metil-tertbutil eter (MTBE). Obteniendo buenos resultados si se comparan con el método estándar, no obstante el método de regresión utilizado limita el número de frecuencias que se pueden emplear al número de muestras analizadas, un inconveniente cuando se trata de espectros NIR en donde se presentan bandas de vibración anchas que no pueden ser fácilmente asignadas a grupos funcionales, lo que complica una adecuada selección de las longitudes de onda de interés.

2.5.2 Caracterización de naftas

Los estudios realizados por Santiago Macho⁵⁰ y Alexis Bueno,⁵¹ muestran la espectroscopia de infrarrojo cercano en combinación con técnicas multivariadas como una técnica alternativa a la cromatografía de gases para la determinación del contenido de parafinas, isoparafinas, naftenos y aromáticos en muestras de nafta, Recalcando ambos autores la bondades del método con respecto a la rapidez y versatilidad para realizar análisis en línea manteniendo el control de los procesos.

⁴⁹ GUCHARDI, R.; COSTA FILHO, P.A.; POPPI, R. J. and 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. *J. Near Infrared Spectrosc.* **1998**, 6, 333–339.

⁵⁰ MACHO, Santiago. Metodologías analíticas basadas en espectroscopia de infrarrojo y calibración multivariable. Aplicación a la industria petroquímica. Tarragona, 2002, p_. Tesis (Doctorado en química), Universitat Roviera I Virgili. Departamento de química Analítica y química Orgánica.

⁵¹ BUENO, Alexis. Caracterización de Corrientes de la planta de Aromáticos de la GCB mediante espectroscopia NIR y métodos quimiométricos de análisis. Bucaramanga, 2008, p_. Tesis (Maestría en Química), Universidad Industrial de Santander. Facultad de ciencias. Escuela de química.

2.5.3 Caracterización de destilados medios de crudo

Aplicaciones de la espectroscopia NIR para la determinación de propiedades fisicoquímicas en muestras de mayor complejidad química han sido evaluadas por Zanier-Szydowski, N.⁵² por Blanco,⁵³ y por Falla,⁵⁴ para gasóleos hidrotratados, bitúmenes y crudos respectivamente. La exactitud de las determinaciones físico-químicas sobre la base de ecuaciones calculadas por el análisis multivariante de los espectros de infrarrojo cercano dan acceso al análisis simultáneo tanto en línea como fuera de línea, mostrando resultados detallados sobre la determinación de propiedades como índice de refracción a 20 ° C, la densidad, el peso% de hidrógeno, el % de carbono aromáticos, el peso % de mono-, di- tri- aromático y el total de productos aromáticos y el número de cetano de destilados medios en un corto tiempo, si se compara con los métodos estándar convencionales. Autores como Chung, H,⁵⁵ evaluó también el comportamiento de la espectroscopia de infrarrojo cercano y medio en la determinación de propiedades de destilación del queroseno, usando mínimos cuadrados parcial de regresión PLS. Ellos mostraron que las dos técnicas presentan buena correlación con el método de referencia correspondiente, sin embargo la espectroscopia de infrarrojo cercano proporcionó mejor rendimiento durante la calibración comparada con el infrarrojo medio.

⁵² ZANIER-SZYDLOWSKI, N.; QUIGNARD, A.; BACO, F.; BIGUERD, H.; CARPOT, L., and WAHL, F. "Control of Refining Processes on Mid-Distillates by Near Infrared Spectroscopy." *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*. **1999**, 54, 463-472

⁵³ BLANCO, M.; MASPOCH, S.; VILLARROYA, I.; PERALTA, X.; GONZÁLEZ, M., and TORRES, J. Determination of the penetration value of bitumens by near infrared spectroscopy. *Analyst*, **2000**, 125, 1823–1828

⁵⁴ FALLA, F.; LARINI, C.; LE ROUX, G.; QUINA, F.; MORO, L., and NASCIMENTO, C. Characterization of crude petroleum by NIR. *Journal of Petrol. Sci. and Eng.* **2006**, 51 127– 137.

⁵⁵ CHUNG. H.; CHOI. H.J.; KU. M. S. Rapid Identification of Petroleum Products by Near-Infrared Spectroscopy. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1999**, Vol. 20, No. 9. 1021-1025

2.5.4 Caracterización de crudos

El petróleo es un producto cuya composición (calidad) varía debido a su origen natural, transporte y las condiciones de almacenamiento, por ello se hace necesario una caracterización detallada. En algunos casos su compleja composición hace ésta tarea muy dispendiosa para ser analizados. En vista de esta imposibilidad, se han desarrollado técnicas que permiten conocer tanto propiedades como composición del crudo entre ellas; La destilación simulada la cual predice la distribución de puntos de ebullición real, TBP, (curva de porcentaje de destilado vs temperatura), el análisis SARA que separa el crudo en cuatro fracciones fundamentales, entre otras. La mayoría de estas técnicas tienen como limitante sus prolongados tiempos de respuesta para ser utilizados como herramienta en el proceso, esto ha llevado a un gran desarrollo de metodologías alternativas con respuestas más rápidas y con instrumentación más sencilla. Autores como Falla,⁵⁶ evaluó la espectroscopia NIR como técnica alternativa en la predicción de SimDis (destilación simulada) particularmente, en petróleo pesado. Los datos espectrales NIR fueron correlacionados con las curvas SimDis (por ciento en peso de vaporizado a una temperatura dada) y el contenido de sal del petróleo por la técnica de redes neuronales, demostrando la viabilidad técnica de la metodología propuesta, con resultados que reproduce con bastante exactitud la curva SimDis.

Aske, N,⁵⁷ y Hannisdal, A,⁵⁸ determinaron la concentración de Saturados, Aromáticos, Resinas y Alfarthenos, análisis SARA, en crudos pesados, usando la espectroscopia vibracional en combinación con técnicas de análisis multivariables

⁵⁶ FALLA, F.; Op. Cit.

⁵⁷ 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. Norway. Energy & Fuels **2001**, 15, 1304-1312.

⁵⁸ HANNISDAL, A.; HEMMINGSEN, P., and SJÖBLOM, J. Group-Type Analysis of Heavy Crude Oils Using Vibrational Spectroscopy in Combination with Multivariate Analysis. Ind. Eng. Chem. Res. **2005**, 44, 1349-1357

y la cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC). El análisis SARA es una metodología de caracterización que se encuentra estandarizada por las normas ASTM D2007-03 (para máltenos) por cromatografía en columna abierta y ASTM D6560- R05 (para asfáltenos). Los autores Aske y Hannisdal usaron la cromatografía líquida de alto rendimiento HPLC, para la determinación del análisis SARA, siendo esta última una técnica validada a partir de los métodos estándar. Cabe resaltar que las dos normas ASTM son específicas para la determinación SARA de petróleos crudos y derivados de éstos, con puntos de ebullición inicial superiores a 260°C. En ambos artículos los autores coincidieron en el tratamiento preliminar de los datos obtenidos por HPLC, sobre la caracterización SARA, debido al rendimiento típico del análisis en ésta determinación, la cual se encuentra en un rango de 90 a 100%. Los rendimientos fueron corregidos al 100%, mediante el ajuste de los valores en las fracciones de saturados y aromáticos, basados en los estudios realizados por Radke, M,⁵⁹ quien confirmó que las pérdidas durante el análisis son principalmente atribuidas a éstas fracciones, y es dada por razón de la evaporación de los solventes durante el desarrollo de la prueba. Posteriormente se tomaron las señales espectrales de los crudos, en el infrarrojo medio (MIR) e infrarrojo cercano (NIR). Estas señales fueron correlacionadas con la matriz de datos SARA por HPLC, mediante técnicas de análisis multivariantes; el análisis de componentes principales (PCA) y análisis de mínimos cuadrados parciales (PLS).

El desarrollo de los modelos de predicción demostraron que la distribución de SARA en los crudos, se puede obtener mediante la espectroscopia de infrarrojo medio y cercano, con buenos resultados, con valores de incertidumbre de la misma gama que las conseguidas en la determinación directa por HPLC, ofreciendo además, la posibilidad de determinar rápidamente la caracterización

⁵⁹ RADKE, M.; WILLSCH, H.; WELTE, D. H. Preparative hydrocarbon group type determination by automated medium pressure liquid chromatography. *Am. Chem. Soc.* 1980, 52,406-411.

mencionada. Sin embargo, cabe resaltar que la metodología antes mencionada aplica solos para crudos pesados, en donde los rendimientos del análisis SARA no supera el 10%. Por esta razón en el presente trabajo se pretende identificar y caracterizar las fracciones que se pierden durante el análisis SARA para de esta manera contar con datos consistentes y aplicados a cualquier clase de crudo.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 SELECCIÓN DE MUESTRAS

3.1.1 Selección de muestras para calibración

Un conjunto de 35 muestras de crudos (ver tabla 8) de alta disponibilidad y básicos en los esquemas de refinación de Ecopetrol en la Gerencia Refinería de Barrancabermeja (GRB) y la Gerencia refinería de Cartagena (GRC) de Ecopetrol, fueron utilizados para la finalidad del estudio. Las muestras (con densidades API entre 18,5 y 49,1 y rendimientos de Nafta y Keroseno entre 3.1 y 56 (%w) fueron guardadas por debajo del 10 °C con el fin de reducir la pérdida de los componentes livianos y los procesos de degradación natural.

Tabla 8. Relación de crudos analizados con respectivos densidades API y rendimientos de Nafta y Keroseno

Crudo	Densidad API	Rendimiento de Nafta y Kero (%w)
1	31	9,02
2	33	14,9
3	22	22,8
4	30	29,1
5	30	23,4
6	37	35,2
7	30	25,3
8	36	32,1
9	21	10,6
10	19	16,0
11	28	23,9
12	32	30,1
13	47	53,3
14	48	53,1
15	44	47,4
16	49	56,0
17	21	10,6
18	30	10,6
19	31	17,1
20	21	11,8
21	27	8,32
22	25	22,8
23	27	16,1
24	19	15,6
25	24	16,6
26	19	3,15
27	27	20,7
28	33	31,9
29	22	24,0
30	29	23,8
31	25	5,70
32	35	37,0
33	30	29,0
34	29	20,7
35	33	26,3

3.2 CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS POR METODOLOGIAS ESTANDAR

El estudio fue realizado con base en el petróleo nacional Colombiano y fundamentado en la evaluación tipo III (numeral 2.4.3) de 35 crudos ASSAY (crudos claves en la planeación estratégica de Ecopetrol) que fueron caracterizados según sus propiedades fisicoquímicas y destilados para obtener un mayor y más detallado número de fracciones, caracterizadas a profundidad. Las propiedades de los diferentes crudos y fracciones, fueron determinadas por ensayos realizados en ECOPETROL en el Instituto Colombiano del Petróleo (ICP)

a partir de métodos estandarizados en los laboratorios de caracterización y evaluación de crudos, cromatografía y espectroscopia.

3.2.1 Destilación Atmosférica ASTM D 2892

La unidad de destilación atmosférica tiene una eficiencia a reflujo total de 14 a 18 platos teóricos, en donde se obtiene las fracciones a diferentes alturas de la torre. Este método separó las fracciones de nafta y keroseno de cada uno de los crudo a estudiar, según los intervalos de punto de ebullición (corte de Nafta 15-199°C, corte de keroseno 199-259°C).

3.2.2 Caracterización de las naftas por Cromatografía de Gases, análisis PIANO

La caracterización por Cromatografía de Gases se realizó según la norma ASTM D 6729. Este procedimiento 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 ellos e luyen de la columna mediante un detector de ionización de llama. Cada componente se identifica comparando su tiempo de retención con el obtenido para estándares de referencia bajo las mismas condiciones y es cuantificado a partir del área normalizada de los picos generados y de los factores de respuesta de los componentes en el sistema de detección. 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. Para el objeto de este estudio, estas cinco familias de compuestos serán

finalmente agrupados en dos; el grupo de saturados conformados por parafinas, isoparafinas, naftenos y olefinas y el grupo conformado por los aromáticos.

3.2.3 Determinación de tipo de Carbono Aromático en el Keroseno

La determinación del tipo de carbono aromático se realizó según el procedimiento técnico de ensayo 114502 (basado en método SHELL SMS-2783-95). En este método la muestra es disuelta en metilciclohexano o ciclohexano el espectro ultravioleta de la solución problema se escanea en la región de longitud de onda de 190 a 410 nm. Se mide la máxima absorbancia en tres posiciones de longitud de onda, las cuales se localizan en los rangos de 190 a 205 nm (1λ), 218 a 238 nm (2λ) y 45 a 265 (3λ), respectivamente. Estas posiciones dependen de un cierto grado de sustitución, corresponde a una banda de absorción fuerte de mono-, di- y tri-aromáticos, respectivamente. Además, siete posiciones de longitudes de onda adicionales son derivadas, directamente relacionadas con la posición de 3λ . Desde las absorptividades en 1λ a 10λ el contenido de diferentes tipos aromáticos en la muestra se calculan en matrices basadas en la absorptividad molar de diferentes especies aromáticas. Con la caracterización de tipo de carbono aromático, la densidad y el rendimiento del Keroseno, se realizara un cálculo aproximado del Total de Aromático en la fracción.

3.2.4 Metodología SARA caracterización por cromatografía en columna abierta.

La técnica de cromatografía en columna se utilizó para la determinación cuantitativa de los cuatro grupos o familias; saturados, aromáticos, resinas y asfáltenos en los crudos del petróleo. El procedimiento técnico de ensayo utilizado en el laboratorio de espectroscopia del ICP para el análisis SARA de crudos es el

PTE 114902. Este procedimiento está fundamentado en las normas estándar ASTM D2007-03⁶⁰, ASTM D2549-02⁶¹, ASTM D6560-00⁶² y IP 143/96.⁶³

El primer paso del análisis consiste en el desasfaltado de la muestra⁶⁴, mezclando el crudo y n-heptano (n-C7) con reflujo a una temperatura de 60°C por una hora. La mezcla (n-C7-crudo) se filtra a través de un filtro Whatman 42. Los asfáltenos retenidos son lavados y sometidos a una extracción Soxhlet, utilizando para esto el filtrado anterior (maltenos+nC₇).

Posteriormente, el residuo es sometido a una nueva extracción soxhlet con cloroformo (CHCl₃) y el filtrado que se obtiene es concentrado en un rotaevaporador a 40 °C y 474 mbar para obtener la fracción de Asfáltenos.

La solución (maltenos+n-C6) es concentrada en un rotoevaporador a 40 °C y 335 mbar para continuar con la separación de los máltenos en las fracciones de Saturados, Aromáticos y Resinas en una columna cromatográfica empacada con cobre coloidal, sílica gel y alúmina.

Para eludir los compuestos saturados se adiciona gradualmente n-C7 (fase móvil) a la columna. Los compuestos aromáticos son separados con una solución 70% diclorometano - 30% metanol y la resinas se obtienen con la adición de una solución 60% tolueno- 40% metanol. Cada una de las fracciones obtenidas es concentrada en un rotoevaporador a 40°C y presión de vacío.

⁶⁰ ASTM D2007-97: Standard Test Method for Characteristic Groups in Rubber Extender and Processing Oils and Other Petroleum-Derived Oils by the Clay-Gel Absorption Chromatographic Method.

⁶¹ ASTM D2549-02: Standard Test Method for Separation of Representative Aromatics and Nonaromatics Fractions of High-Boiling Oils by Elution Chromatography.

⁶² ASTM D6560-00: Standard Test Method for Determination of Asphaltenes (Heptane Insolubles) in Crude Petroleum and Petroleum Products.

⁶³ IP 143/1996: Determination of asphaltenes (heptane insolubles) in crude petroleum and petroleum products.

⁶⁴ Manual de procedimientos ICP, PTE 114902

La distribución SARA se calcula como el porcentaje de cada fracción, incluyendo los asfáltenos, respecto al peso original de la muestra. Como se ha manifestado con anterioridad el análisis SARA, es una metodología que limita su rango de acción a crudos del petróleo o fracciones de crudos con punto de ebullición mayor a 260°C. Sin embargo, la necesidad de obtener información composicional y el interés de comparar con base en un estándar consistente los diferentes crudos, ha encaminado la búsqueda de alternativas que permitan extender el análisis SARA hasta crudos ligeros y super-ligeros.

Investigadores como Aske, N., *et al*,⁶⁵ y Hannisdal, A., *et al*,⁶⁶ han estudiado la determinación SARA de crudos pesados por espectroscopia de Infrarrojo y análisis multivariable usando HPLC. Estos trabajos coinciden en el ajuste de las pérdidas con la normalización de las fracciones de saturados y aromáticos, basados en los estudios de Radke, M., *et al*,⁶⁷ quienes confirmaron que las pérdidas durante el análisis SARA, son principalmente atribuidas a éstas dos fracciones. Esta normalización contribuye un porcentaje de error en el análisis SARA, el cual es inversamente proporcional al rendimiento obtenido, para nuestro caso particular, en donde el mayor interés está puesto en resolver el problema que se viene presentando en el análisis de crudos livianos, dado los bajos rendimientos obtenidos con la metodología actual, será muy impreciso normalizar como lo proponen los autores mencionados.

La tabla 9 muestra los resultados obtenidos en la caracterización SARA en el primer grupo de 15 muestras (crudos ASSAY) analizados. Allí se observan los

⁶⁵ 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. Norway. Energy & Fuels **2001**, 15, 1304-1312.

⁶⁶ HANNISDAL, A.; HEMMINGSEN, P., and SJÖBLOM, J. Group-Type Analysis of Heavy Crude Oils Using Vibrational Spectroscopy in Combination with Multivariate Analysis. Ind. Eng. Chem. Res. **2005**, 44, 1349-1357

⁶⁷ RADKE, M.; WILLSCH, H.; WELTE, D. H. Preparative hydrocarbon group type determination by automated medium pressure liquid chromatography. Am. Chem. Soc. 1980, 52,406-411.

bajos rendimientos y las altas pérdidas de componentes volátiles durante el desarrollo del análisis, mostrando en el crudo 16, pérdidas que superan el 50%. Así mismo, se identifica una marcada relación entre el porcentaje de pérdidas de livianos durante el análisis SARA y los rendimientos de nafta más keroseno. Esta relación aunque no es estrictamente igual, dado que en la mayoría de los datos, la suma de las fracciones de Nafta mas Keroseno es un poco mayor que las perdidas. Si se determina que fracción de keroseno es la que se está perdiendo durante el análisis, se puede minimizar en gran parte la incertidumbre en la composición SARA, si se incluye el análisis de estas dos fracciones del crudo, para corregir el balance de masa del análisis SARA cuando se aplica a crudos con $Peb \leq 260^{\circ}C$.

Tabla 9. Resultados de Análisis SARA de crudos ASSAY por cromatografía en columna abierta

Crudo N°	Saturado (%w)	Aromático (%w)	Resina (%w)	Asfálteno (%w)	% Recuperación SARA	% Perdidas SARA	Rendimiento Nafta+Kero (%w)	API 15.6°C (60°F)	Densidad a 15.0°C (g/cc)
20	43,5	26,6	13,7	1,80	85,6	14,4	11,8	21,1	0,930
17	39,6	29,5	14,7	2,10	85,9	14,1	10,6	20,8	0,930
34	40,1	35,3	4,60	2,30	82,3	17,7	20,7	28,7	0,880
5	48,4	21,1	6,30	1,60	77,4	22,6	23,4	29,7	0,880
7	43,6	24,1	7,30	3,00	78,0	22,0	25,3	29,9	0,880
33	31,8	28,5	7,90	3,80	72,0	28,0	29,0	29,8	0,880
4	41,2	24,6	5,30	0,30	71,4	28,6	29,1	29,7	0,880
10	22,1	29,3	14,0	14,2	79,6	20,4	16,0	18,5	0,940
11	51,5	20,1	4,40	3,20	79,2	20,8	23,9	27,7	0,890
28	41,1	21,3	8,30	0,70	70,7	29,3	31,9	32,5	0,860
32	54,0	25,2	5,60	1,50	65,2	34,8	37,0	34,6	0,850
27	54,0	25,2	5,60	1,50	86,3	13,7	20,7	26,9	0,890
13	39,3	15,6	1,00	0,40	56,3	43,7	53,3	47,1	0,790
15	44,9	13,9	1,40	0,20	60,4	39,6	47,4	44,1	0,810
16	35,5	7,60	0,50	0,80	44,4	56,0	56,0	49,1	0,780

Tabla 10. Resultados de las destilaciones de los Kerosenos y correlación de las pérdidas de livianos con el rendimiento de la fracción de Keroseno

Crudo N°		20	17	34	5	7	33	4	10	11	28	32	27	13	15	16
Destilación KERO Norma D - 86 (°C)	P.I.E.	203	201	206	200	192	203	201	203	210	208	207	211	210	212	201
	5% Vol a,	210	208	212	206	203	208	208	209	214	212	213	215	214	217	207
	10% Vol a,	213	211	213	209	207	211	211	212	215	212	216	216	215	217	210
	20% Vol a,	215	213	214	211	209	214	213	214	216	214	217	217	216	218	213
	30% Vol a,	216	216	216	213	211	215	215	215	217	215	219	218	218	219	214
	40% Vol a,	218	217	218	215	213	217	218	217	219	217	220	220	219	221	216
	50% Vol a,	220	220	220	218	216	219	220	219	221	219	222	222	221	222	218
	60% Vol a,	222	222	222	220	218	221	222	221	223	221	224	224	223	224	220
	70% Vol a,	224	225	225	223	221	224	225	224	226	223	226	226	226	227	223
	80% Vol a,	227	228	229	227	225	228	229	227	229	227	230	229	229	230	227
	90% Vol a,	232	233	233	232	231	233	235	233	235	231	234	234	234	235	232
95% Vol a,	237	238	237	237	237	239	240	239	239	236	238	239	238	239	237	
TDFreg*	242	244	244	249	240	243	244	243	245	241	241	245	244	242	242	
Rendimiento Kero (%v)	5,87	5,26	10,34	9,75	10,35	8,35	10,51	5,45	9,77	8,15	9,09	8,60	10,18	9,44	10,10	
Rendimiento Kero % w	5,32	4,77	9,78	9,16	9,53	7,84	10,13	4,76	9,14	7,71	8,88	7,96	9,80	9,72	9,73	
Densidad a 15.0°C (g/cc)	0,841	0,841	0,835	0,824	0,806	0,823	0,845	0,824	0,832	0,815	0,832	0,826	0,823	0,830	0,813	
% Perdidas SARA	14,4	14,1	17,7	22,6	22,0	28,0	28,6	20,4	20,8	29,3	34,8	13,7	43,7	39,6	56,0	
Rendimiento Nafta+Kero (%w)	11,8	10,6	20,7	23,4	25,3	29,0	29,1	16,0	23,9	31,9	37,0	20,7	53,3	47,4	56,0	
Rendimiento de Nafta	6,48	5,83	10,9	14,2	15,8	21,2	19,0	11,2	14,8	24,2	28,1	12,8	43,5	37,7	46,3	
Kero y ALC que se pierde (%w)	7,92	8,27	6,78	8,36	6,23	6,84	9,64	9,16	6,04	5,11	6,70	0,94	0,20	1,92	9,71	
% de Kero que se pierde en SARA	100	100	69,3	91,3	65,4	87,2	95,2	100	66,1	66,3	75,5	11,8	2,0	19,8	100	
% de ALC que se pierde en SARA	21	31	-	-	-	-	-	53	-	-	-	-	-	-	-	
T a la que se pierde en el SARA el Kero	270	270	225	232	221	233	249	270	226	223	230	217	214	218	249	
API 15.6°C (60°F)	21,1	20,8	28,7	29,7	29,9	29,8	29,7	18,5	27,7	32,5	34,6	26,9	47,1	44,1	49,1	

* Se cambia de PFE a TDFreg (temperatura de destilación final registrada)

Con el fin de establecer un criterio para determinar que fracción de keroseno se está perdiendo durante el análisis SARA, se incluyó la destilación ASTM D-86 de ésta fracción, para ver los puntos finales y la correlación del rendimiento con las pérdidas de livianos. En la tabla 10 se presentan los resultados de la destilación de keroseno, el porcentaje de pérdidas del análisis SARA y el rendimiento de nafta de 15 crudos. Adicionalmente, se observa el porcentaje en peso de la fracción de keroseno y ALC que se pierde durante el desarrollo de la prueba, la cual fue calculada con base en el porcentaje de pérdidas y el rendimiento de la nafta. El porcentaje de pérdidas de éstas fracciones es muy variado para cada crudo, sin embargo, a excepción de dos muestras (27 y 13), éstos valores superan el 65%, apreciando en los crudos más pesados (20, 17 y 10) que se alcanza a perder también parte de la fracción de ALC. El porcentaje de pérdidas de la fracción de keroseno y ALC y la curva de destilación del keroseno de cada crudo, permitió identificar el rango de temperaturas a la cual se perdieron las dos fracciones.

La cuantificación de los aromáticos y saturados de las fracciones livianas de cinco crudos se realizó llevando a cabo el siguiente procedimiento; se destiló el crudo hasta alcanzar el corte de nafta (corte 15-199°C), esta fracción fue caracterizada por análisis PIANO obteniendo cinco familias de compuestos que fueron finalmente agrupadas en dos; saturados (parafinas, isoparafinas, naftenos y olefinas) y aromáticos. No obstante, es importante tener presente que el análisis PIANO solo identifica hasta C12, y aunque los valores reportado C12+ en los diferentes crudos son despreciables comparados con las demás compuestos, habrá una pequeña incertidumbre en los aromáticos totales de la fracción en mención. Siguiendo con la destilación del crudo se obtiene dos fracciones mas; la fracción de keroseno (destilación de 199-249°C) y la una fracción pesada de 249°C+. En la fracción de keroseno se determinó el tipo de carbono aromático (mono-aromático, di-aromático, tri-aromático y tetra-aromático+) por UV-VIS y se calculó el tipo de hidrocarburo aromático dividiendo éste valor, por el factor de

aromaticidad cada grupo. Los aromáticos totales de la fracción fue el resultado de sumar los cuatro tipos de hidrocarburo aromáticos obtenidos. Finalmente, el valor de hidrocarburos saturados de la fracción de keroseno fue calculado por diferencia, con base en el rendimiento de la fracción y los aromáticos totales obtenidos.

Los cinco crudos y la fracción pesada del crudo (corte 250°C+) fueron caracterizadas mediante la metodología SARA por columna abierta.

Tabla 11. Resultados de Análisis SARA de cinco crudos y cinco fracciones pesadas (corte 250°C+) por cromatografía en columna abierta

Origen del Crudo	Saturado (%w)	Aromático (%w)	Resina (%w)	Asfáltenos (%w)	% Recuperación de SARA	Rendimiento Nafta+ Kero (%w)	Rendimiento fracción 250°C + (%w)
Crudo 7	43,6	24,1	7,30	3,00	78,0	25,3	74,7
Fracción pesada del crudo 7(corte 250°C+)	58,4	31,9	6,21	3,99	101		
Crudo 35	43,7	22,0	6,26	1,70	73,7	25,4	74,6
Fracción pesada del crudo 35 (corte 250°C+)	53,3	34,2	9,85	2,26	100		
Crudo 17	39,6	29,5	14,7	2,10	85,9	10,6	89,4
Fracción pesada del crudo 17 (corte 250°C+)	44,2	33,2	15,1	2,17	94,6		
Crudo 26	37,8	41,5	13,6	3,92	96,9	4,23	95,8
Fracción pesada del crudo 26 (corte 250°C+)	37,3	41,5	14,6	4,32	97,7		
Crudo 25	34,1	32,3	11,6	5,55	83,4	18,3	81,7
Fracción pesada del crudo 25 (corte 250°C+)	45,2	35,7	11,5	7,00	99,4		

En la tabla 11 se muestran los porcentajes en peso de cada una de las fracciones SARA, el porcentaje de recuperación del análisis y los rendimientos de las fracciones livianas y pesadas de cada uno de los crudos, observándose porcentajes de recuperación para las fracciones pesadas del orden de 95 al 100%, a excepción de una muestra que reporta un rendimiento de 101% indicado una incompleta separación del disolvente durante el análisis. Así mismo, en esta tabla se observa la relación existente entre el porcentaje de recuperación del análisis SARA de los cinco crudos y el rendimiento de la fracción del crudo destilado hasta

corte de 250°C+. De tal modo, que al calcular un nuevo valor de saturados y aromáticos a partir de concentración obtenida del análisis SARA de los crudos, con base en el rendimientos de la fracción de crudo destilados (corte de 250°C+), se obtienen resultados comparables con los reportados en las fracciones pesadas, confirmando que las pérdidas de livianos durante el análisis SARA, son atribuidas efectivamente a la pérdida de nafta y keroseno. (Ver tabla 12)

Tabla 12. Comparativo de valores de saturados y aromáticos a partir del cálculo de rendimientos de las fracciones pesadas (corte 250°C+)

Origen del Crudo	Saturado (%w)	Aromatico (%w)
Crudo 7	58,4	32,3
Fracción pesada del crudo 7(corte 250°C+)	58,4	31,9
Crudo 35	58,6	29,5
Fracción pesada del crudo 35 (corte 250°C+)	53,3	34,2
Crudo 17	44,3	33,0
Fracción pesada del crudo 17 (corte 250°C+)	44,2	33,2
Crudo 26	39,5	41,5
Fracción pesada del crudo 26 (corte 250°C+)	37,3	41,5
Crudo 25	41,7	39,5
Fracción pesada del crudo 25 (corte 250°C+)	45,2	35,7

Incluido el análisis de Nafta y Keroseno del crudo, que tienen puntos de ebullición menores de 260°C, para corregir el balance SARA de crudos que contienen estas fracciones se ha ampliado el uso de éste análisis, hasta crudos ligeros y superligeros (>39 °API). Los valores SARA con rendimientos por debajo de 100% serán normalizados mediante el ajuste de los valores de saturados y aromáticos, ya que las pérdidas por evaporación de la fracción de resinas es considerada insignificante comparada con las demás fracciones. La información detallada de la caracterización SARA para cada muestra se reporta en el anexo A.

3.2.5 Método *P-value*, SMS 1600-01

Este método se utilizó para determinar la reserva de estabilidad (*P-value* >1.00) de los crudos del presente estudio.

El parámetro *P-value* se expresa como:

$$P - value = 1 + X_{min} \quad \text{Ecuación (17)}$$

Donde:

$$X_{min} = \frac{\text{Cantidad minima de cetano para flocular afalteno (mL)}}{\text{cantidad de muestra (g)}} \quad \text{Ecuación (18)}$$

El método consiste en titular el crudo con cetano a intervalos de tiempo a una temperatura determinada. Durante el análisis, se monitorea la mezcla para determinar la presencia de asfáltenos floculados, mientras en la pantalla se registran los parámetros del proceso: voltaje, tiempo, volumen de cetano agregado, pendiente y ruido de la señal de voltaje (mV/min). Al alcanzar el “onset” de floculación el programa finaliza la titulación y reporta el valor del *P-value* correspondiente.

En el trabajo desarrollado por Aske et al.⁶⁸ estudiaron la estabilidad de crudos basados en el valor de E-crítico, observando que valores altos en aromáticos y la relación Resinas/(Resinas + asfáltenos) pueden ser dos variables importantes que afectan la estabilidad. En este trabajo se observara preliminarmente, si existe una correlación entre el p-value y la relación Resinas/(Resinas + asfáltenos) partiendo de los valores de la composición SARA obtenida luego de la corrección de pérdidas de livianos con las fracciones de nafta y keroseno.

⁶⁸ ASKE, Narve; Op. Cit.

3.3 CARACTERIZACION POR ESPECTROSCOPIA NIR

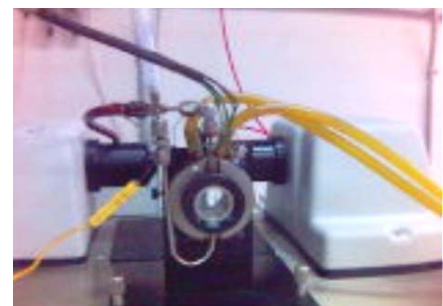
3.3.1 Instrumentación

Este análisis se realizó empleando un espectrómetro infrarrojo con transformada de Fourier modelo FTLA2000-154 (ABB Analytical) figura 9a. Este equipo cuenta con una fuente dual de radiación que cubre las regiones espectrales del infrarrojo medio y cercano en el rango de 500 a 12000 cm^{-1} , un detector DTGS (sulfato de triglicerina deuterado) de rango extendido, un sistema óptico no higroscópico que permite la operación en ambientes sin humedad controlada y un sistema de control de temperatura para operar en el rango de 0°C a 30°C, un laser interno de helio- neón (He-Ne) para la modulación de la frecuencia y una celda de fluoruro de calcio (CaF_2) con paso óptico de 0.5 mm (figura 9b). La celda de transmitancia está diseñada específicamente para el análisis de muestras líquidas y cuenta con un sistema de recirculación de agua para el control de temperatura. La adquisición de espectros se realizó en la región del infrarrojo cercano empleando la aplicación AIRS del programa GRAMS/LT Versión 7.00. (*Thermo Galactic*)

Figura 8. Sistema de caracterización NIR



a. Espectrómetro

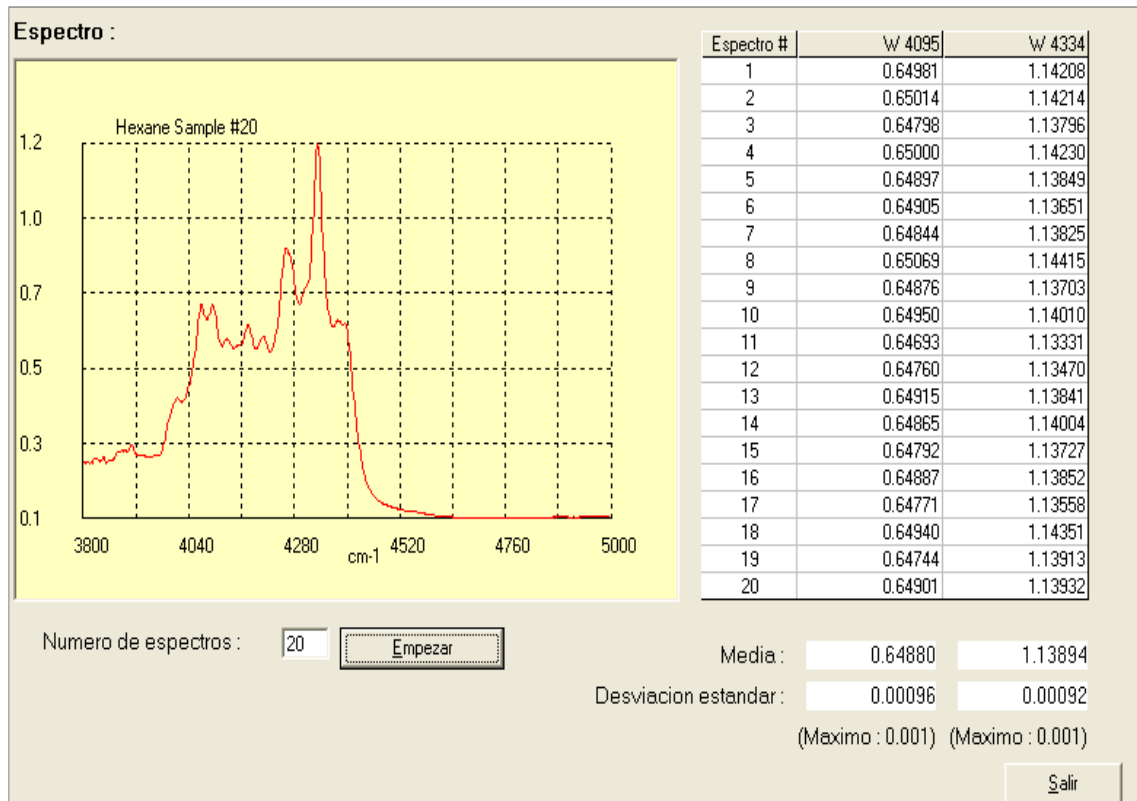


b. Celda de transmitancia

3.3.2 Verificación del espectrómetro

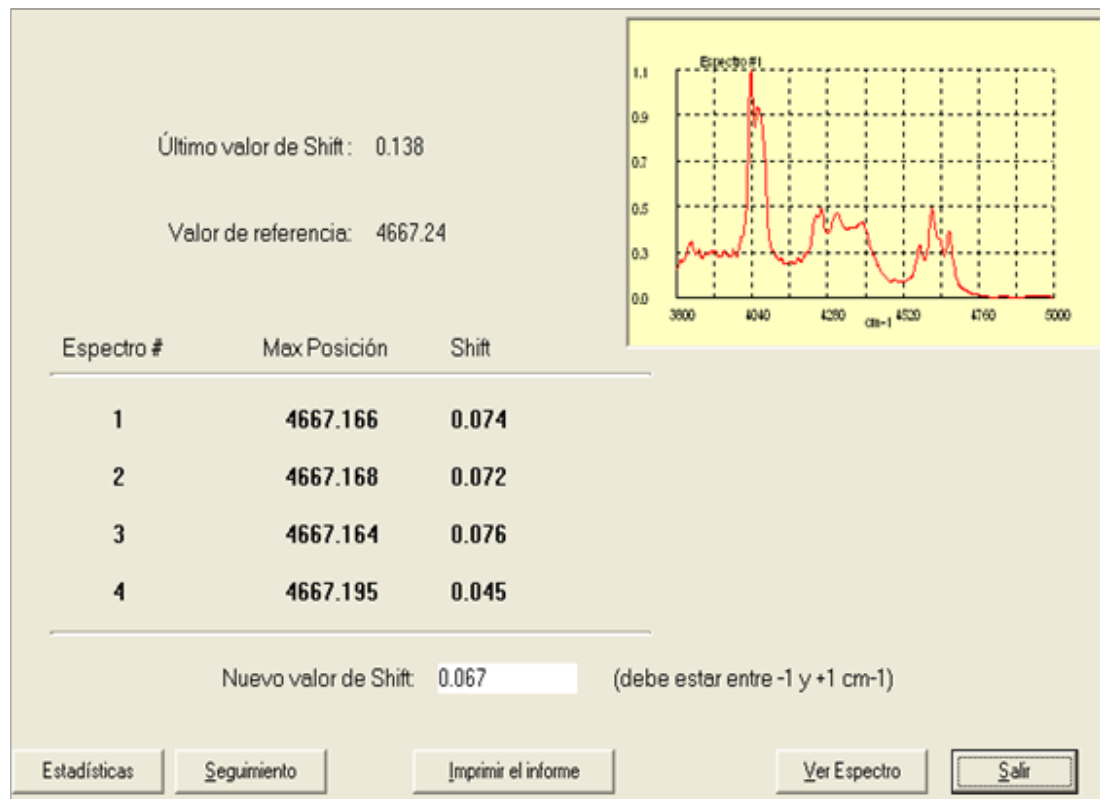
El desempeño de espectrómetro se verificó realizando dos pruebas establecidas dentro de los protocolos de funcionamiento del equipo; repetibilidad en la medida de absorbancia y desplazamiento en la medida de la longitud de onda. La repetibilidad del espectrómetro se determinó a partir de la desviación estándar calculada para la absorbancia mediada a 4095cm^{-1} y 4334cm^{-1} en 20 espectros adquiridos para una muestra de n-hexano (grado analítico) a 25°C . Las desviaciones halladas para cada pico de absorbancia fueron inferiores de 0.001(figura 10), asegurando, de esta manera la repetibilidad de las mediciones en el equipo.

Figura 9. Prueba de repetibilidad del espectrómetro NIR con n-hexano



El desplazamiento en la medida de longitud de onda del espectrómetro se determinó a partir de la frecuencia de absorción observada 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 cuatro espectros del tolueno, adquiridos bajo las mismas condiciones experimentales, no mostró diferencias apreciables en las bandas de absorción de esta región (figura 11). La desviación del desplazamiento de la longitud de onda para las mediciones no mostró diferencias apreciables en la banda de absorción de esta región, considerando como satisfactorio el desempeño del espectrómetro.

Figura 10. Prueba de desplazamiento en el espectrómetro NIR con tolueno

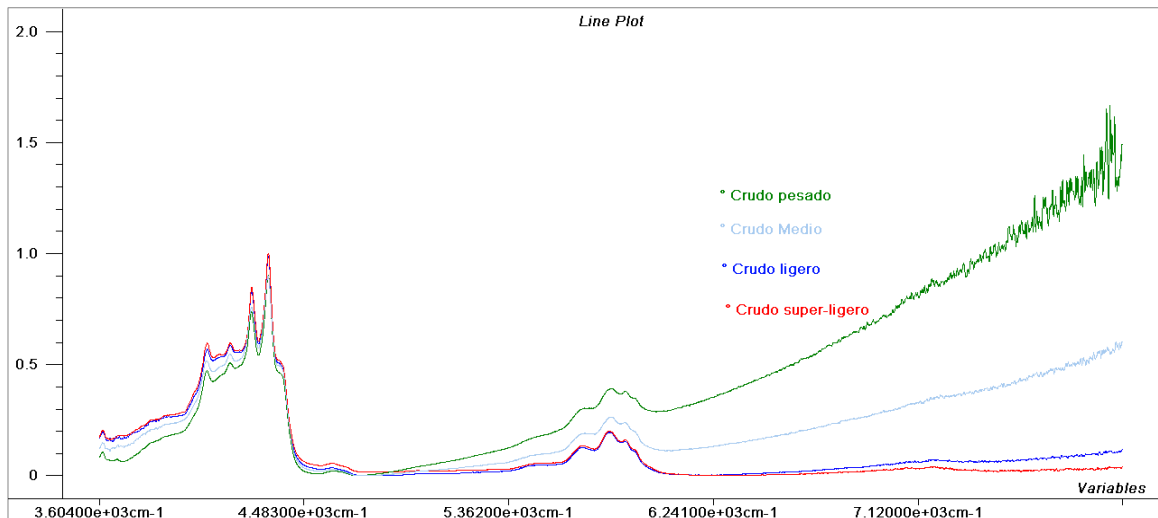


3.3.3 Medidas espectroscópicas en NIR

Los espectros NIR fueron colectados en un rango de 3600 a 8000 cm^{-1} a una resolución de 4cm^{-1} , 32 barridos (*scans*) y a una temperatura de 35°C . El aire fue tomado como espectro de referencia.

Aunque las características de los espectros NIR son bandas ancha y sumamente superpuestas, ellos presentan algunas vibraciones características; La banda del primer sobretono de vibraciones de estiramiento de enlace C-H de grupos metilo entre 5900 y 6300 cm^{-1} proveniente de la vibración fundamental en la región de 3000 a 2800 cm^{-1} y el doblamiento CH_3/CH_2 alrededor de 1400cm^{-1} en el infrarrojo medio. En el rango de 4500 a 4600 cm^{-1} se encuentran la bandas de combinación C=C ($1600 -1450 \text{ cm}^{-1}$) y C-H ($3100-3000\text{cm}^{-1}$). Las bandas de combinación C-H+C-H (alifáticos o aromáticos) se ubican en el intervalo de 3600 a 4800 cm^{-1} .

Figura11. Espectros NIR de crudos súper- ligero, ligero, medio y pesado



La figura 12 muestra superpuestos cuatro espectros NIR típicos de un crudo súper- ligero, ligero, medio y pesado. En ellos se observan dos bandas fuertes de absorción en los rangos $5900-6300\text{ cm}^{-1}$ y $3600-4800\text{ cm}^{-1}$ correspondientes al primer sobretono C-H y primera banda de combinación respectivamente. Las diferencias en las posiciones de la línea base entre 6000 y 8000 cm^{-1} de los cuatro crudos es originada por la diferencia en los tamaños de las partículas entre las muestras (agregados de asfáltenos), efecto más prominente en los crudos más pesado. Debido al paso óptico (0.5 mm) utilizado en celda de transmisión, no es posible distinguir en los espectros más bandas de absorción.

3.4 ANÁLISIS QUIMIOMÉTRICO DE DATOS

3.4.1 Análisis exploratorio de datos espectrales

Con el fin de comprobar la calidad de la información espectral obtenida se realizó inicialmente una inspección visual de los espectros NIR para los 35 crudos en estudio (figura 14) con el fin de detectar agrupaciones, muestras discrepantes y posibles errores instrumentales durante la lectura. La alta dispersión en la señal espectral se corrigió transformando la línea de base con pendiente, en línea de base horizontal. Este pretratamiento es denominado *Linear Baseline Correction* (figura 15) y consiste en señalar dos variables, definidas como cero (4489 cm^{-1} y 5590 cm^{-1}), dada la contribución observada en el coeficiente de regresión del componente principal. Adicionalmente se aplicó derivada de primer orden, utilizando el algoritmo de Savitzky-Golay (figura 16).

Se realizó la descomposición en componentes principales PCA del conjunto total de espectros, corregidos con la primera derivada de S-Golay en las frecuencias

entre de 3962 y 4502 cm^{-1} . Este conjunto comprende 35 muestras de crudo de petróleo Colombianos con densidades API entre 18.5 hasta 49.1.

Figura 12. Espectros NIR de 35 crudos sin tratamiento

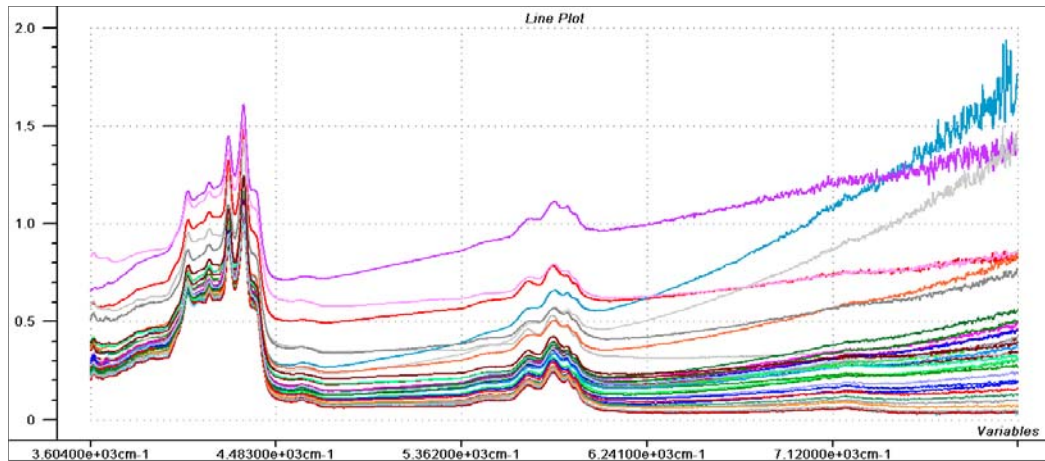


Figura 13. Espectros con transformacion de linea base (Linear Baseline correction)

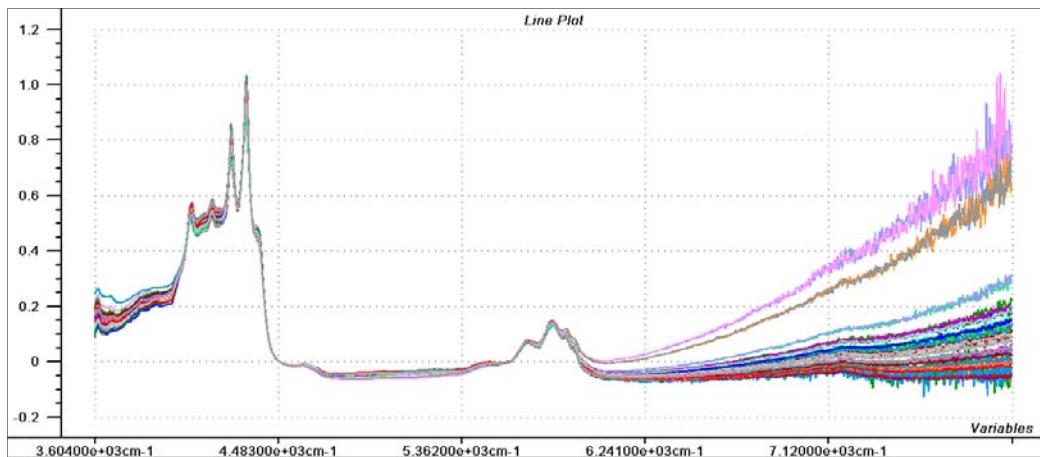
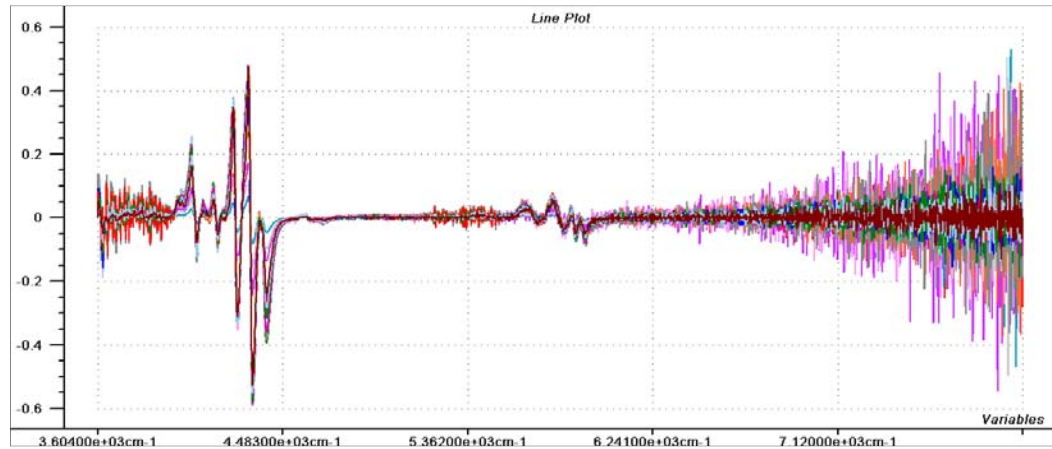
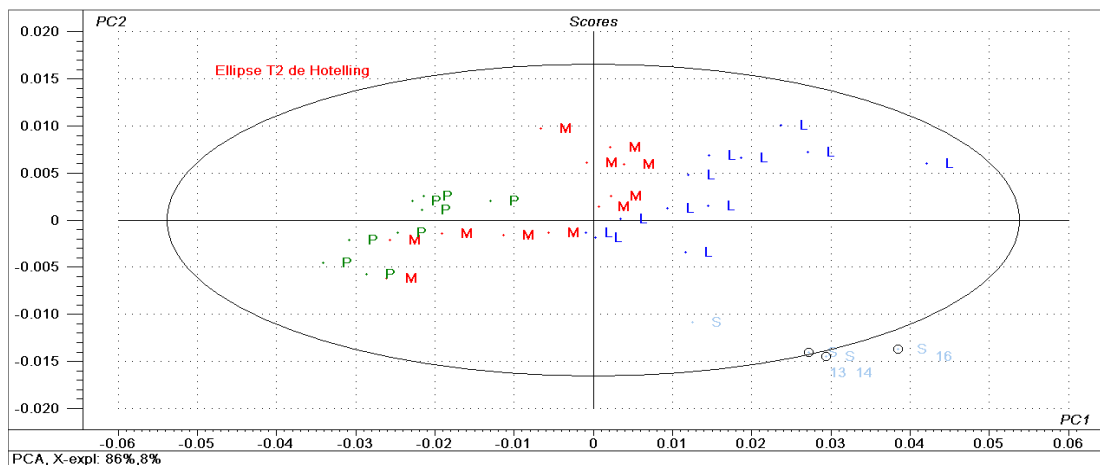


Figura 14. Espectros con derivada de primer orden Savitzky-Golay



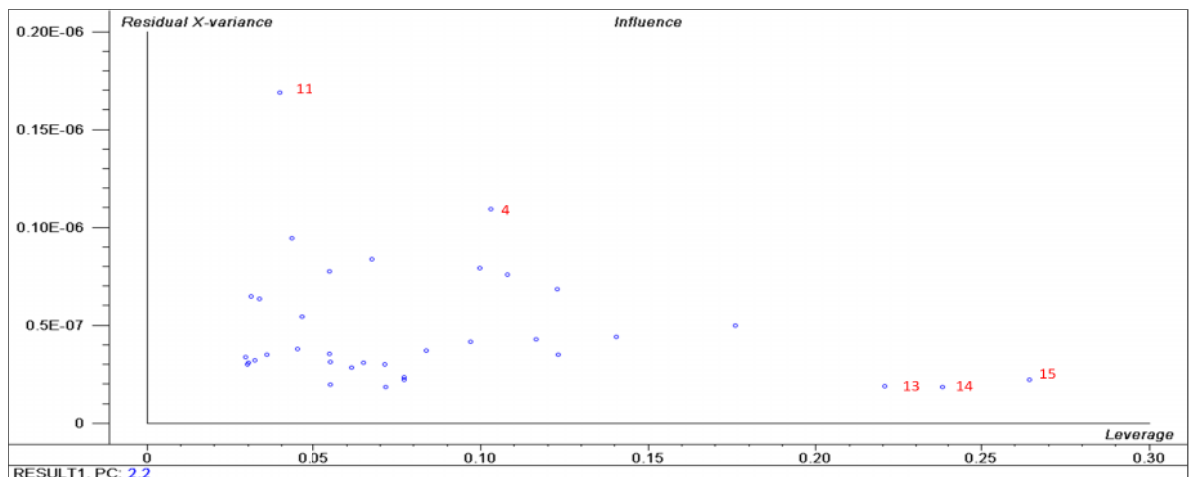
En la figura 17, se observa el grupo de muestras identificadas por colores de acuerdo su clasificación por densidad API; las muestras celestes identificadas con la letra “S” son los crudos super-ligeros, las azules identificadas con la letra “L” son crudos ligeros, las rojas identificadas con la letra “M” crudos medios y las verdes identificadas con la letra “P” son crudos pesados. Todas las muestras están ubicadas en espacios bidimensionales cuyos ejes son los componentes principales que mejor explica la variabilidad en los espectros.

Figura 15. Score en los dos primeros componentes principales



Sobre los scores de la descomposición PCA se aplicó la estrategia de detección de muestras discrepantes, como el test de *outliers* sobre la Elipse T^2 de Hotelling (figura 17), éste criterio esta basados en un intervalo de confianza del 95%, y considera potenciales muestras discrepantes (*outliers*), a las muestras que se ubiquen fuera de la elipse. El test de Hotelling sugiere que las muestra 13 (API 47), 14 (API 48) y 16 (API 49) pueden ser muestras *outliers*. Sin embargo, la confirmación de estas muestras, como *outliers*, se realiza combinando el test de Elipse T^2 , con el gráfico que representa el residual (espectral o de concentraciones) frente al *leverage* de las muestras (figura 18). En esta figura se observan dos muestras 4 (API 30) y 11 (API 28) con una varianza residual más elevada que el resto del grupo, lo que las identifica como muestras discrepantes u *outliers*. Las muestras 13, 14 y 15 en cambio, tienen un *leverage* alto y una varianza residual baja por lo que consideran muestras influyentes en el modelo, pero no necesariamente *outliers*.

Figura 16. Grafica de varianza residual-x frente al *leverage*



3.4.2 Desarrollo de modelo PLS

Utilizando el algoritmo matemático de mínimos cuadrados parciales (PLS) y el programa de análisis multivariado THE UNSCRAMBLER® versión 9.7 (Software

de CAMO) se valoró el potencial de la espectroscopia NIR en la predicción de las fracciones SARA en 35 crudos de alta disponibilidad y básicos en los esquemas de refinación de Ecopetrol. Adicionalmente se evaluó la posibilidad de predecir el p-value para los crudos en mención.

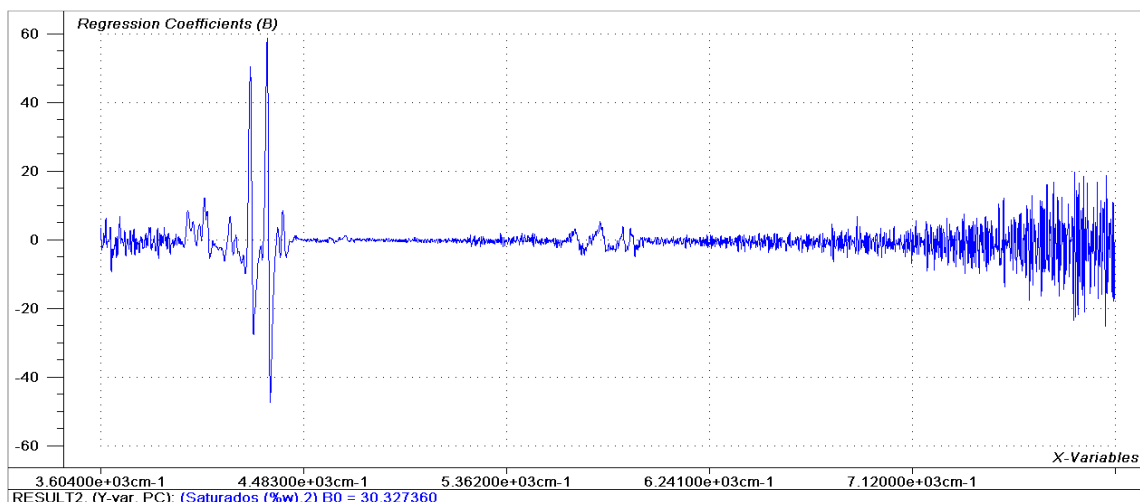
Debido al número de muestras disponibles (35 muestras), se utilizó el conjunto completo para construir el modelo de calibración y la validación cruzada completa para la selección de número óptimo de factores y la determinación de la habilidad predictiva global del modelo.

Las 35 muestras de crudo fueron caracterizadas determinado la composición SARA por cromatografía en columna abierta e incluyendo para la cuantificación total (ajuste de perdidas), los aromáticos totales del keroseno y el análisis PIANO de la nafta.

A continuación se describen los detalles del procedimiento empleado tanto en la calibración, como en la validación de los modelos de predicción tomando como ejemplo el desarrollo del modelo para determinar hidrocarburos saturados en crudos con densidades API entre 18,5 y 49,1. Para los modelos de aromáticos, resinas y asfáltenos, así como para el *p-value*, se utilizó la misma metodología, por tanto serán mostrados únicamente los resultados más relevantes.

3.4.2.1 Calibración del modelo PLS de Saturados: Los componentes principales permiten representar la variabilidad presente en el rango espectral mediante la combinación lineal de las absorbancias medidas en las diferentes frecuencias multiplicadas por un coeficiente de regresión que determina el peso de la frecuencia sobre el componente (PCs)

Figura 17. Coeficiente de regresión para el primer componente principal del modelo de predicción.



En la figura 19 se observan los coeficiente de regresión hallados para la primera componente principal del modelo de predicción de saturados en la región de 4000 a 8000 cm^{-1} (PLS-RT). Allí se logra identificar notoriamente la región espectral de 3960 a 4500 cm^{-1} (PLS-R1) como la región de mayor influencia sobre el primer componente principal. Observándose un efecto positivo marcado, sobre el componente principal en las regiones de 4240 a 4260 cm^{-1} y 4300 a 4330 cm^{-1} y un efecto contrario en las regiones de 4261 a 4310 cm^{-1} y 4330 a 4360 cm^{-1} . Las demás regiones del espectro obedecen a señales de absorbancias atribuidas a efectos de dispersión causados por la transiciones electrónicas ($\pi-\pi^*$) y transiciones de las moléculas de asfáltenos ($n-\pi^*$) y las condiciones instrumentales y ambientales de medición. Con el desarrollo de modelos PLS en las regiones entre 3960 y 4500 cm^{-1} (PLS-R1) y entre 4240 y 4330 cm^{-1} (PLS-R2) se minimizan los efectos antes mencionados.

En la figura 18 se observa la varianza expandida de calibración del modelo desarrollado en la región de 3960 a 4500 cm^{-1} (PLS-R1) para la predicción de saturados en las muestras. Para el caso particular, con un mínimo de cuatro

componentes principales es posible explicar más del 97.55% de la variación en los datos de saturados (variable Y) a partir de los espectros NIR.

Sin embargo, para determinar el número óptimo de componentes es necesario evaluar el comportamiento del error estándar de calibración (SEC) y el error estándar de validación cruzada (SECV). El primero de estos parámetros se define como la desviación estándar para la diferencia entre los valores del análisis de referencia y los valores estimados para las muestras incluidas en el conjunto de calibración. El segundo parámetro se basa en un algoritmo iterativo que selecciona muestras dentro del grupo de calibración para desarrollar el modelo de predicción y posteriormente se evalúa sobre las muestras restantes.

Figura 18. Varianza explicada en el modelo de Saturados en la región PLS-R1

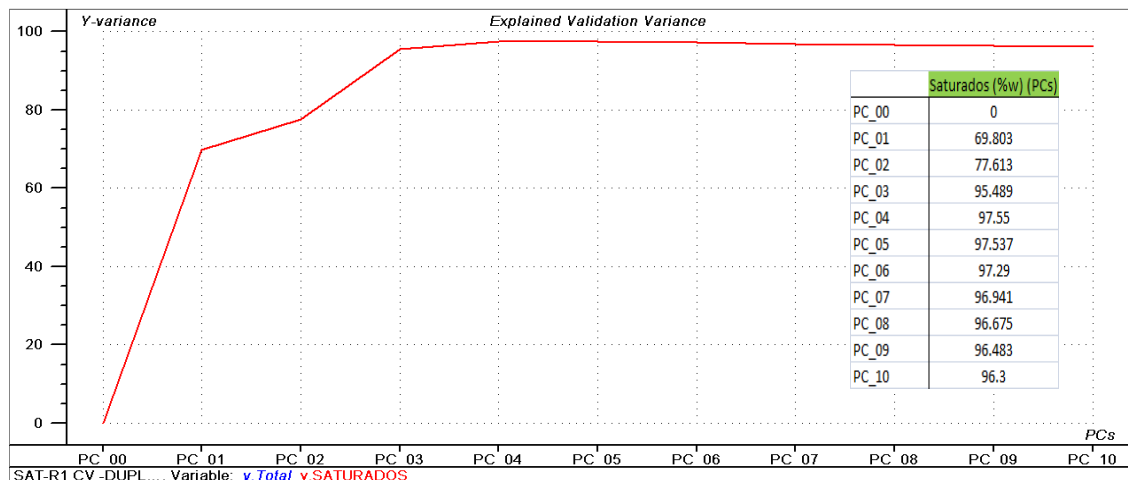
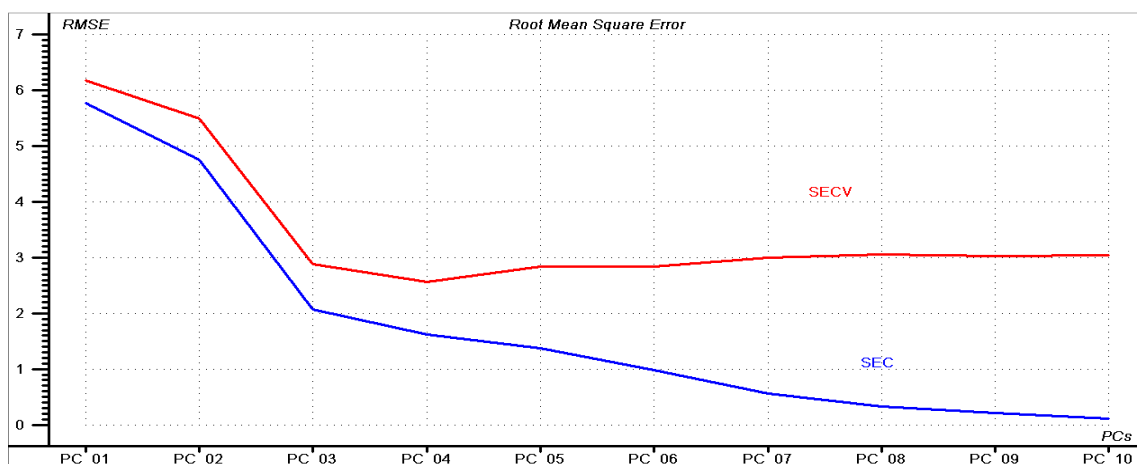


Figura 19. Error calculado en función del número de componentes para el modelo de Saturados en la región PLS-R1



En la figura 19 se representa el comportamiento del error calculado en función del número de componentes principales para el modelo de saturados en la región PLS-R1, allí se observa como decrece continuamente SEC mostrando un resultado más satisfactorio respecto al desempeño del modelo, por otra parte el SECV presenta un comportamiento prácticamente constante a partir del cuatro componente, en un valor de 2.5% de error. Lo que sugiere que cuatro es el número óptimo de componentes principales en el modelo de saturados e la región PLS-R1 para predecir el contenido de saturados.

Los modelos PLS en las regiones entre 3960 y 4500 cm^{-1} (PLS-R1) y 4240 y 4330 cm^{-1} (PLS-R2), fueron evaluados mediante el error estándar de predicción en función del número de componentes principales. En la figura 20 se muestran superpuestos los valores del error estándar de predicción para cada uno de los modelos desarrollados. Al comparar los dos modelos en las regiones (PLS-R1) y (PLS-R2) para un número igual de componentes principales, se observa que usando cuatro componentes, el modelo en la región PLS-R1 presenta un error

estándar más bajo. Este modelo se ve favorecido por la ausencia de la región en donde la absorbancia de debe únicamente al aumento de la línea base.

Figura 20. Error calculado en función de los componentes principales de los modelos de predicción de saturados con diferentes regiones espectrales

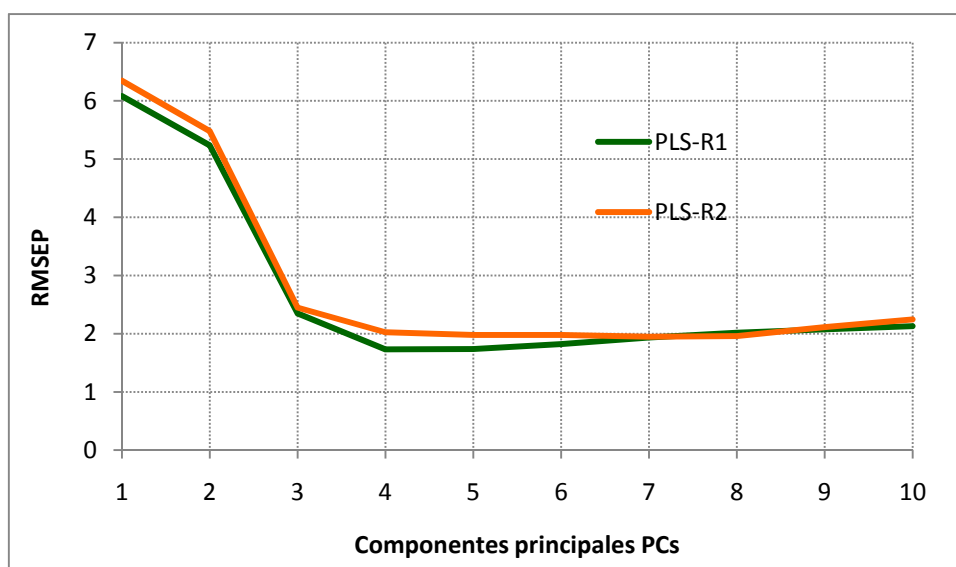


Tabla 13. Parámetros estadísticos de los modelos generados para la predicción de saturados

Modelo	Región Espectral	PCs	R ²	RMSEC	RMSEP	Excluidas
SAT-R1	3962-4502	4	0.976	1.37	1.73	4
SAT-R2	4240-4330	4	0.966	1.68	2.03	4

3.4.2.2 Validación cruzada del modelo PLS para saturados: Este proceso permitió obtener predicciones independientes sin renunciar al uso de toda la información (35 muestras). El principio del método consiste en dejar una parte de la información fuera del conjunto de calibración, se realiza el modelo con las

muestras restantes y se predicen las muestras descartadas y así sucesivamente hasta calibrar y validar con cada una de las muestras. Las muestras fueron caracterizadas determinando la composición SARA por cromatografía en columna abierta e incluyendo para la cuantificación total, los aromáticos totales del keroseno y el análisis PIANO de la nafta y el espectro NIR tomando en las mismas condiciones y parámetros experimentales que fueron empleados en las muestras de calibración del modelo. Sobre los espectros NIR se aplicó el modelo seleccionado como de mejor desempeño, para el caso de los saturados fue el SAT-R1 con cuatro componentes principales.

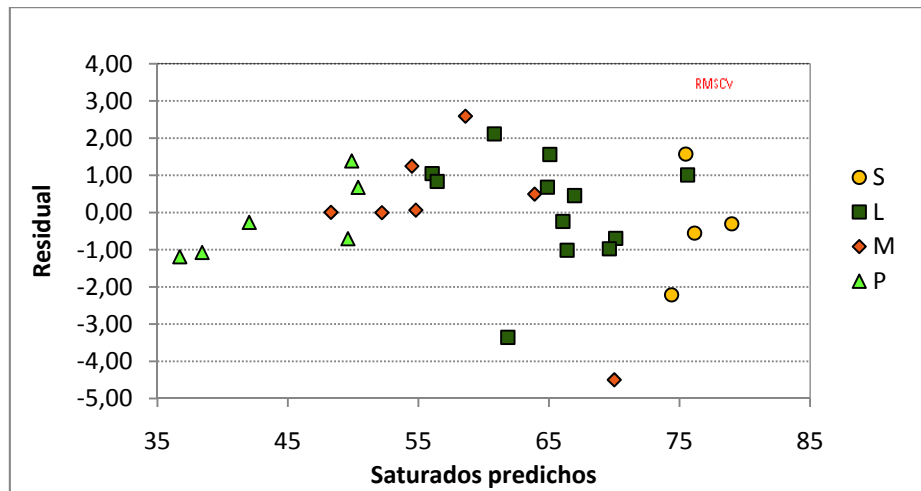
Siguiendo el procedimiento para determinación de muestras discrepantes mostrado en el apartado 4.41. Se excluyeron cuatro outliers del modelo PLS de predicción de saturados en la región PLS-R1, los crudos 3 (API 22), 11(API 28), 19 (API 31), 27 (API 27).

El buen desempeño del modelo se demuestra comparando los resultados de los valores predichos por el modelo en la región PLS-R1 con los valores de referencia determinado por las técnicas estandarizadas, solo en dos muestras empleadas en la validación, los residuales calculados entre los valores predichos y de referencia fue superior a 2.2. En un solo caso (muestra 5) el error relativo calculado entre éstos valor para el modelo propuesto fue superior al 5% ver tabla 14.

Tabla 14. Validación cruzada del modelo de predicción de saturados en la región PLS-R1 con cuatro componentes principales

Crudo N°	Predicted	Reference	Residual	Error relativo(%)
1	61,1	58,7	2,37	4,04
2	70,6	70,8	0,22	0,31
4	63,9	64,2	0,29	0,46
5	61,9	65,2	3,28	5,03
6	75,7	74,6	1,06	1,42
7	65,9	67,4	1,50	2,22
8	64,5	63,5	0,95	1,50
9	50,3	49,7	0,62	1,25
10	36,7	37,9	1,20	3,16
12	65,6	66,3	0,66	1,00
13	75,6	73,9	1,72	2,32
14	74,6	76,6	2,00	2,61
15	76,3	76,7	0,42	0,55
16	78,9	79,3	0,35	0,44
17	49,0	50,3	1,30	2,59
18	57,1	55,0	2,07	3,77
20	54,5	54,8	0,34	0,63
21	63,8	63,9	0,15	0,23
22	55,9	54,5	1,38	2,53
23	60,8	58,6	2,23	3,81
24	37,8	39,5	1,66	4,21
25	48,45	48,3	0,15	0,32
26	42,6	42,3	0,32	0,76
28	66,6	66,5	0,09	0,14
29	49,4	48,5	0,86	1,78
30	55,1	54,8	0,26	0,47
31	51,6	52,2	0,64	1,22
32	69,0	70,6	1,56	2,21
33	57,0	55,6	1,36	2,45
34	57,0	56,0	1,01	1,80
35	65,0	66,6	1,55	2,33

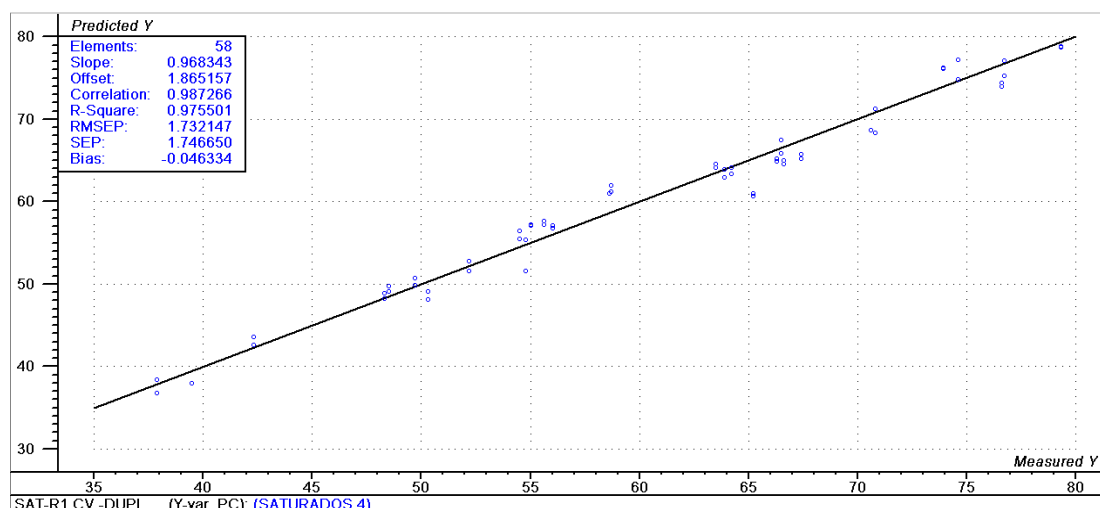
Figura 21. Distribución de residuales en muestras de validación del modelo de saturados en la región PLS-R1



La figura 21 muestra la distribución de los residuales en las muestras de validación. Estas muestras fueron identificadas de acuerdo a su clasificación por densidad API, con un triángulo verde claro los crudos pesados, con un diamante naranja los crudos medios, con cuadros verdes los crudos ligeros y con círculos amarillos los crudos super-ligeros, confirmando el apropiado desempeño del modelo al exhibir un comportamiento aleatorio para cada clase de crudo.

El buen desempeño del modelo de predicción de saturados se ve reflejado en el coeficiente de correlación entre los valores referencia y predichos obtenido en el modelo SAT-R1 fue de 0.987 y el error de predicción de 1.73, valor por debajo de obtenido por la metodología estándar (2.1) ver figura 22.

Figura 22. Validación cruzada del modelo PLS-R1 con cuatro componentes principales para predicción de saturados.



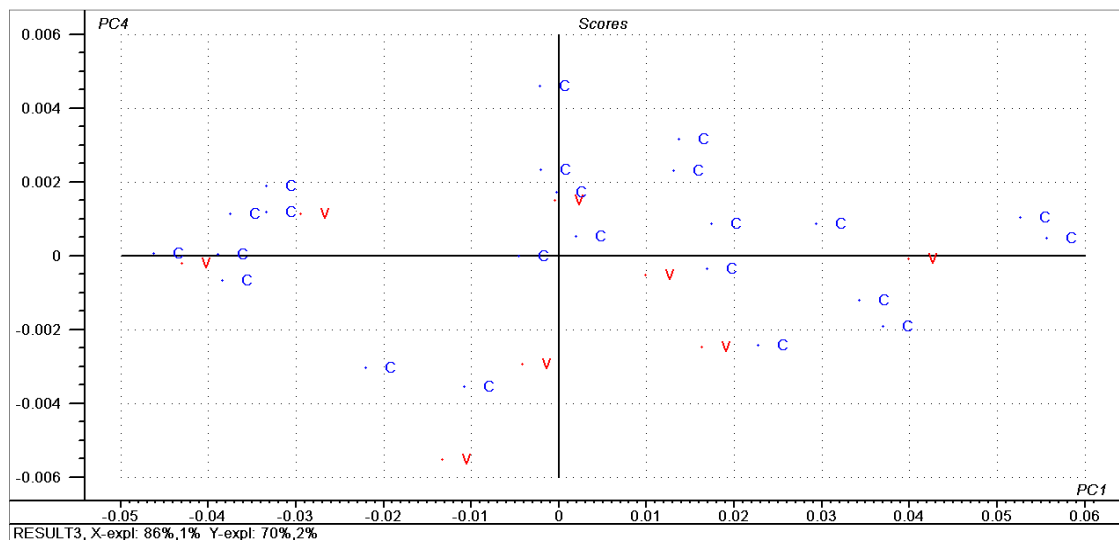
La repetibilidad de la metodología propuesta en la predicción de saturados se determino seleccionando al azar cuatro muestras (una por cada clase de crudo), estas muestras fueron inyectadas en la celda de transmitancia y su espectros NIR fueron recogidos conservando las mismas condiciones instrumentales utilizadas en la etapa de calibración. Sobre los espectros NIR obtenidos, se aplicó el modelo PLS-R1 con cuatro componentes principales logrando las desviaciones mostradas en la tabla 15.

Tabla 15. Prueba de repetibilidad de predicción de saturados en modelo PLS-R1

Inyección	Crudo super- ligero	Crudo ligero	Crudo medio	Crudo pesado
1	74.77	64.29	55.047	49.98
1	74.43	64.62	55.073	50.67
Promedio	74.60	64.45	55.06	50.32
Desviación estándar	0.2376	0.2355	0.0184	0.4914

3.4.2.3 Validación externa del modelo PLS para saturados: Se consideró que era necesario realizar validación externa sobre los modelos, para ello se seleccionaron 8 muestras para la validación, sobre los score de una descomposición PCA de los 35 espectros (ver figura 23).

Figura 23. Grafica de Score, PC1 vs PC4 con variable de categoría, mostrando la distribución de muestras para la validación de los modelos.



En la figura anterior, se observan las 35 muestras divididas en dos conjuntos (calibración y validación) en azul e identificadas con la letra “C” se encuentran las muestras para la calibración. Las muestras en rojo e identificadas con la letra “V” son las muestras seleccionadas para la validación. Todas las muestras están ubicadas en espacios bidimensionales cuyos ejes son los componentes principales que mejor explican la variabilidad en los espectros. En la tabla 16 se relacionan la muestras de calibración y validación para los modelos. Con la información de muestras discrepantes obtenida en la validación cruzada, se eliminaron del modelo PLS los crudos (3, 11, 19, 27). Las muestras utilizadas en la calibración y validación se describen en la tabla 16.

Tabla 16. Muestras utilizadas en la calibración y validación del modelo de predicción de saturados

CRUDO N°	CALIBRACION	VALIDACION
1	X	X
2	X	
3	OUTILER	
4	X	
5	X	
6	X	
7	X	
8	X	
9	X	
10	X	
11	OUTILER	
12	X	
13	X	
14		X
15		X
16	X	
17	X	
18	X	
19	OUTILER	
20		X
21	X	
22		X
23	X	
24		X
25	X	
26	X	
27	OUTILER	
28	X	
29	X	
30	X	
31		X
32	X	
33		X
34	X	
35	X	

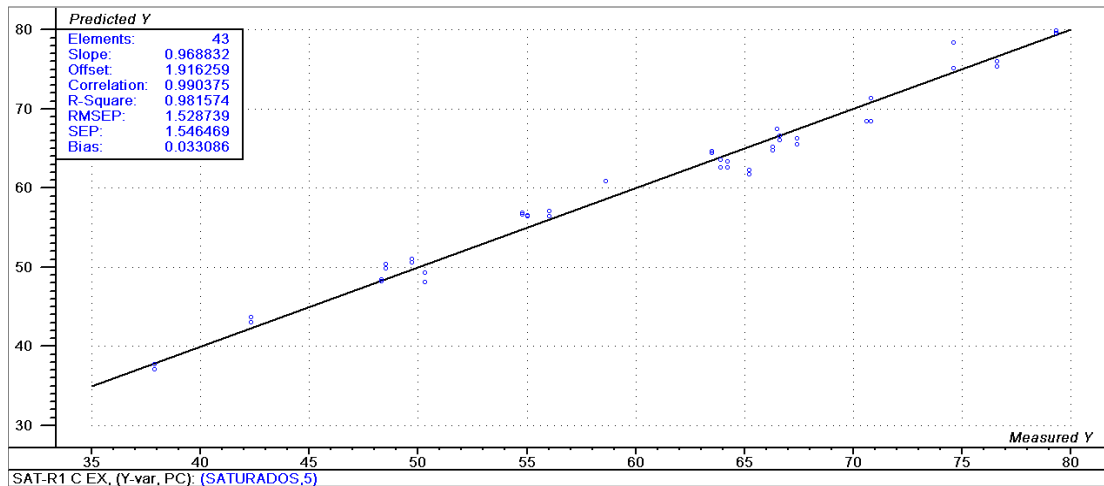
El buen desempeño del modelo desarrollado en la región espectral entre 3960 y 4500 cm^{-1} , se demuestra comparando los resultados de los valores predichos por el modelo SATEx-R1 con los valores de referencia determinado por las técnicas estandarizadas. El porcentaje de error relativo calculado entre el valor predicho y de referencia se encuentran por debajo del 5% ver tabla 17.

Tabla 17. Validación externa del modelo de predicción de saturados SATEX-R1 con cuatro componentes principales

Crudo N°	Predicted	Reference	RESIDUAL	ERROR RELATIVO %
1	60.69	58.7	1.99	3.39
14	76.02	76.6	0.58	0.76
15	79.40	76.7	2.70	3.52
20	53.26	54.8	1.54	2.82
22	57.19	54.5	2.69	4.94
24	36.87	39.5	2.63	6.67
31	52.60	52.2	0.40	0.77
33	58.07	55.6	2.47	4.44

El buen desempeño del modelo de predicción de saturados se refleja en el coeficiente de correlación obtenido entre los valores referencia y predichos en el modelo SATEX-R1 el cual fue de 0.9903 y en el error de predicción de 1.528, valor por debajo de obtenido por la metodología estándar (2.1) ver figura 24.

Figura 24. Validación externa del modelo PLS-R1 con cuatro componentes principales para predicción de saturados.



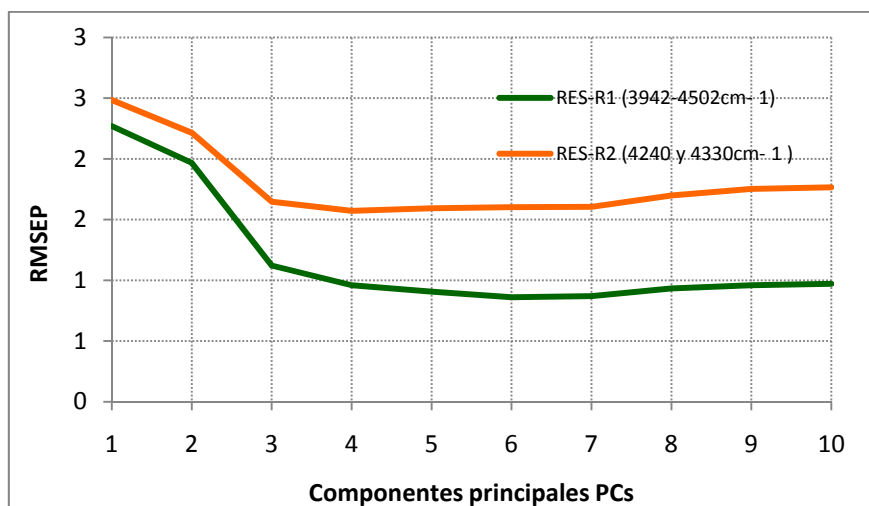
4. RESULTADOS DE LOS MODELOS DE PREDICCIÓN

A continuación se describen los resultados más relevantes obtenidos en los procedimientos empleados tanto en la calibración, como en la validación de los modelos de predicción de resinas, aromáticos, asfáltenos.

4.1 MODELO PLS PARA PREDICCIÓN DE RESINAS

En la figura 27 se muestran superpuestos los valores del error estándar de validación cruzada para cada uno de los modelos desarrollados en las diferentes regiones espectrales, El modelo con cuatro componentes RES-R1, desarrollado en la región espectral de 3960 a 4500 cm^{-1} presenta el error estándar más bajo mostrando mejor desempeño que los demás modelos con igual número de componentes.

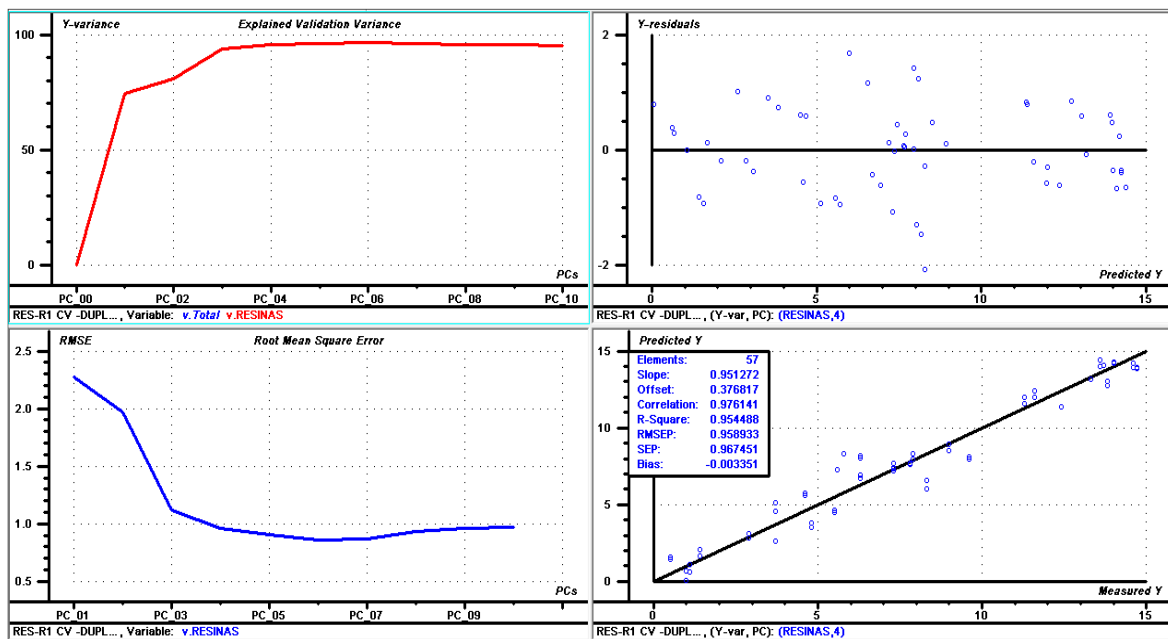
Figura 25. Error calculado en función de los componentes principales de los modelos de predicción de resinas con diferentes regiones espectrales



El modelo RES-R1 desarrollado en la región espectral entre 3942 y 4502 cm^{-1} , con cuatro componentes principales explica más del 95.5 % de la varianza de los datos con respecto al contenido de resinas. Al comparar los demás modelos; (RES-R1) y (RES-R2) para un número igual de componentes principales, se observa que usando cuatro componentes, el modelo RES-R1 presenta un error estándar más bajo. Este modelo se ve favorecido por la ausencia de la región en donde la absorbancia debe únicamente al aumento de la línea base.

Siguiendo el procedimiento para determinación de muestras discrepantes mostrado en el apartado 4.41. Se excluyeron cuatro muestras discrepantes (*outliers*) del modelo PLS de predicción de resinas RES-R1, los crudos 1(API 31), 4(API 30), 11(API 28), 18(API 30).

Figura 26. Ventana de resultados del modelo RES-R1



La ventana superior izquierda de la figura anterior muestra la varianza explicada por el modelo propuesto sobre la variable de respuesta, que en este caso es el

contenido de resina. Los cuatro primeros componentes explican el 95% de la varianza observada en la variable de respuesta. A partir de este componente el aumento en la varianza explicada es mínimo. La ventana inferior izquierda de la figura 26, indica que el error de estimación a partir del cuarto componente, varía en muy poca proporción, en un valor de 0.97. Este valor se obtiene en la validación cruzada del modelo. El análisis anterior sugiere que cuatro es un número óptimo de componentes para el modelo de estimación.

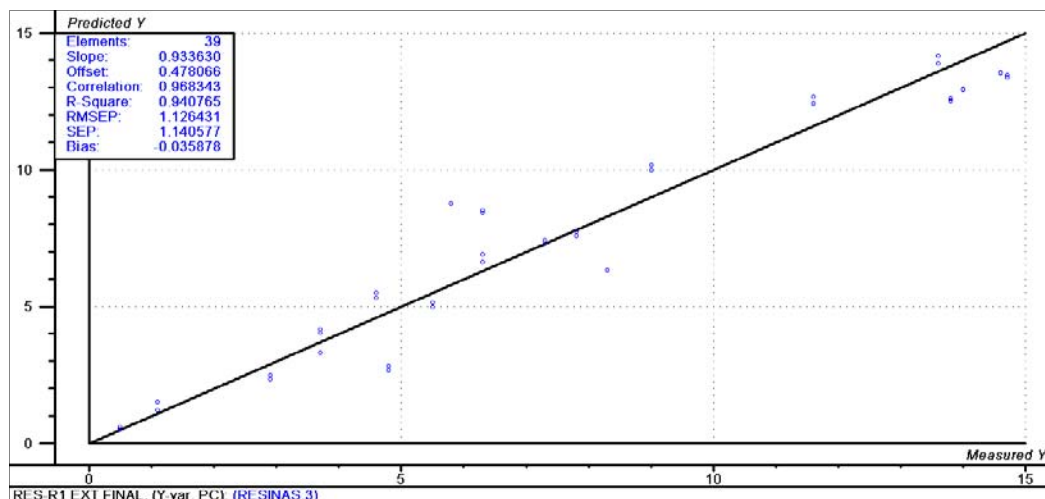
Las ventanas de la derecha en la figura 26 muestran los residuales en función del valor predicho para la variable de respuesta y la curva de observados versus predichos con sus parámetros estadísticos tanto para las etapas de calibración (azul) como validación cruzada (rojo). De la gráfica de residuales se concluye que el modelo no presenta ningún tipo de sesgo o desviación en función del contenido estimado de resinas. El máximo residual observado fue de 2 para la muestra 23. La curva de valores observados versus predichos presenta un coeficiente de correlación (R^2) superior a 0.954 en la etapa de validación asegurando la calidad en el modelo de estimación (figura 27).

En la etapa de validación externa, para dos muestras (23 y 28) empleadas en la validación, los residuales calculados entre los valores predichos y de referencia fue superior a 1.23. El modelo propuesto mostró un desempeño adecuado para la predicción de resinas en los crudos de interés. Sobre los espectros NIR obtenidos, se aplicó el modelo RES-R1 con cuatro componentes principales logrando las desviaciones mostradas en la tabla 18 para las cuatro clases de crudos.

Tabla 18. Validación externa del modelo de predicción de resinas RES-R1 con tres componentes principales

Inyección	Crudo super-ligero	Crudo ligero	Crudo medio	Crudo pesado
1	0.72	4.90	7.597	14.13
1	0.73	4.91	7.761	14.37
Promedio	0.72	4.91	7.68	14.25
Desviación estándar	0.0071	0.0078	0.1160	0.1704

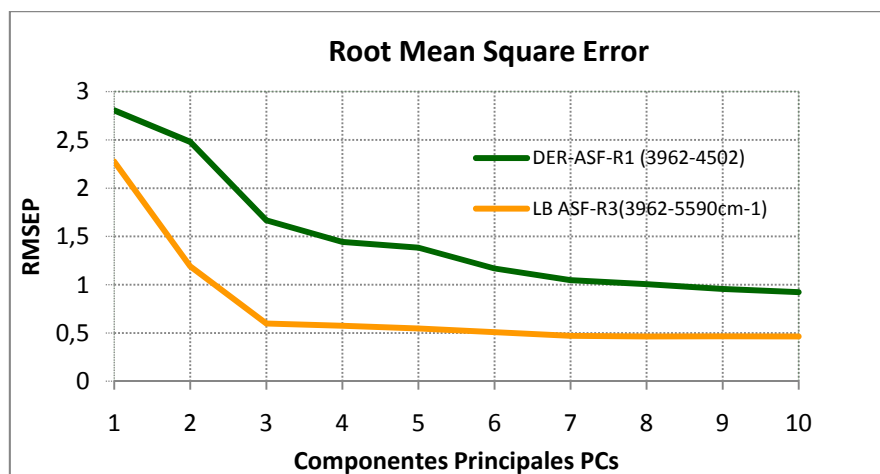
Figura 27. Validación cruzada del modelo RES-R1 con tres componentes principales para predicción de resinas.



4.2 MODELO PARA PREDICCIÓN DE ASFALTENOS

Para la predicción del contenido de asfaltenos, se generaron modelos en diferentes regiones espectrales mostrando un error estándar mas bajo el modelo LB ASF-R3, desarrollado en la región de $3962-5590\text{cm}^{-1}$ para un mismo número de componentes principales (PC3).

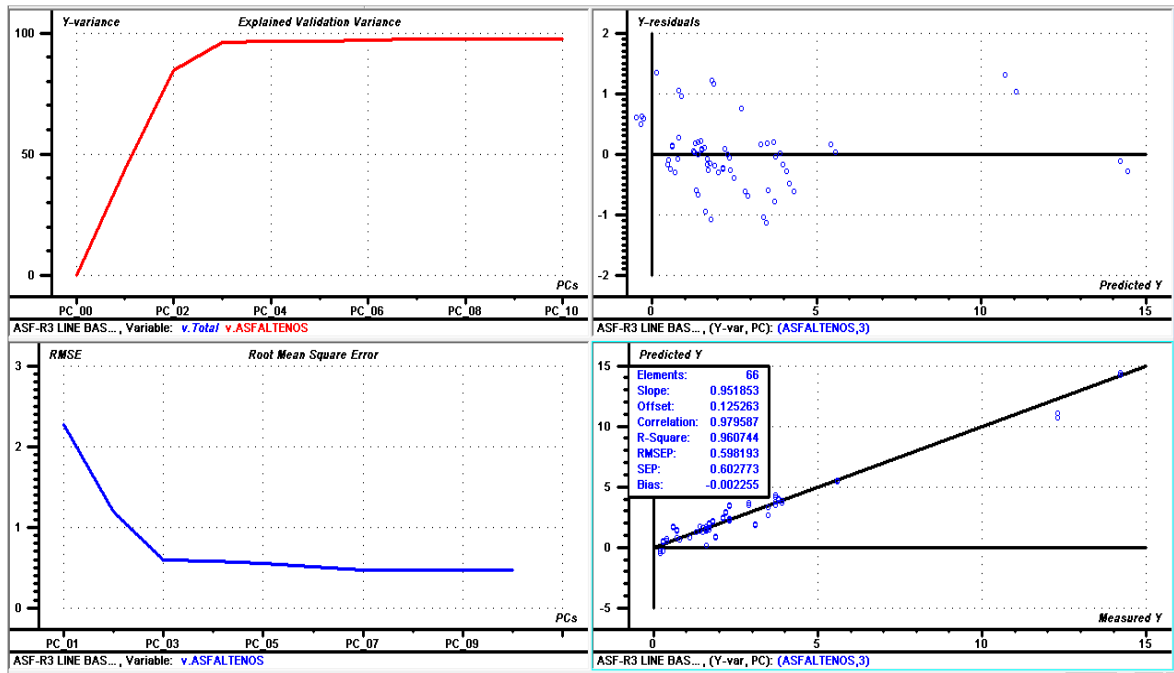
Figura 28. Error calculado en función de los componentes principales de los modelos de predicción de resinas con diferentes regiones espectrales



El modelo LB ASF-R3 se desarrolló realizando pretratamiento de los datos espectrales para corrección de línea base llevando a cero las frecuencias (4489 cm^{-1} y 5590 cm^{-1}) como se describe en el apartado 4.4.1. El modelo se realizó en la región espectral entre $3962\text{-}5590\text{ cm}^{-1}$. Tres componentes principales explica más del 96.07 % de la varianza de los datos con respecto al contenido de asfáltenos. En la figura 28 se observa un comportamiento desfavorable en el modelo desarrollado con la primera derivada algoritmo S-Golay en el rango total del espectro ($3692\text{-}4502\text{ cm}^{-1}$), por lo que se descarta éste rango del espectro para la predicción de resinas.

No se detectan muestras discrepantes siguiendo el procedimiento mostrado en el apartado 4.41.

Figura 29. Ventana de resultados del modelo LB ASF-R3



La ventana superior izquierda de la figura anterior muestra la varianza explicada por el modelo propuesto sobre la variable de respuesta, que en este caso es el contenido de asfáltenos. Los tres primeros componentes explican el 96.7% de la varianza observada en la variable de respuesta. A partir de este componente el aumento en la varianza explicada es mínimo. La ventana inferior izquierda de la figura 29, indica que el error de estimación a partir del tercer componente, varía en muy poca proporción, en un valor de 0.598. Este valor se obtiene en la validación cruzada del modelo. El análisis anterior sugiere que tres es un número óptimo de componentes para el modelo de estimación.

Las ventanas de la derecha en la figura 29 muestran los residuales en función del valor predicho para la variable de respuesta y la curva de observados versus predichos con sus parámetros estadísticos tanto para las etapas de calibración (azul) como validación cruzada (rojo). De la gráfica de residuales se concluye que el modelo no presenta ningún tipo de sesgo o desviación en función del contenido

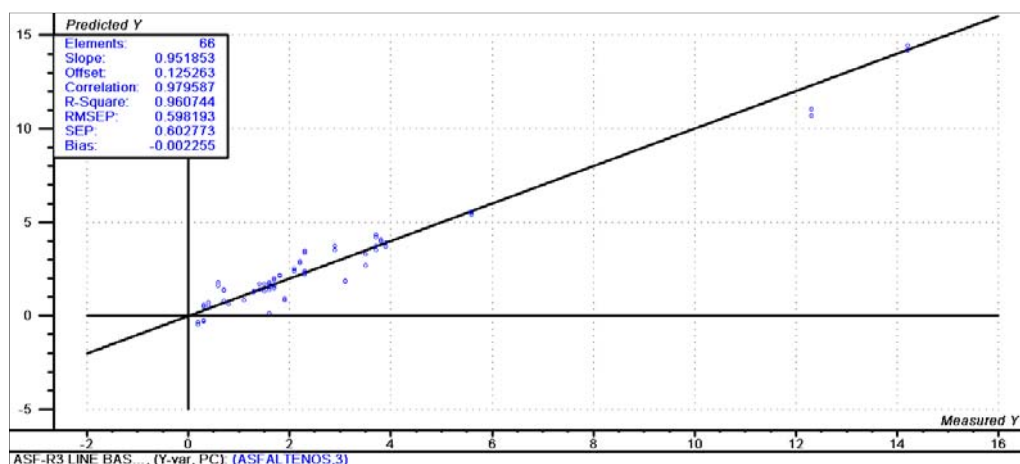
estimado de resinas. El máximo residual observado fue de 1.29 para la muestra 24. La curva de valores observados versus predichos presenta un coeficiente de correlación (R^2) superior a 0.9607 en la etapa de validación asegurando la calidad en el modelo de estimación (figura 30).

En la etapa de validación externa, para dos muestras (1 y 22) empleadas en la validación, los residuales calculados entre los valores predichos y de referencia fue superior a 0.6. El modelo propuesto mostró un desempeño adecuado para la predicción de asfaltenos en los crudos de interés. Sobre los espectros NIR obtenidos, se aplicó el modelo LB ASF-R3 con tres componentes principales logrando las desviaciones mostradas en la tabla 19 para las cuatro clases de crudos.

Tabla 19. Validación externa del modelo de predicción de asfaltenos LB ASF-R3 con tres componentes principales

Inyeccion	Crudo super-ligero	Crudo ligero	Crudo medio
1	0.77	1.94	3.97
1	0.78	1.89	4.08
Promedio	0.77	1.91	4.02
Desviación estándar	0.0049	0.0375	0.0735

Figura 30. Validación cruzada del modelo LB ASF-R3 con tres componentes principales para predicción de asfaltenos.



4.3 MODELO PARA PREDICCIÓN DE AROMATICOS

En la predicción del contenido de aromáticos en las muestras de crudo, se experimentó la generación de modelos PLS, mostrando comportamientos desfavorables en las diferentes regiones espectrales modeladas. Algunas de las posibles razones por lo que resultó tedioso encontrar correlación con esta propiedad puede estar relacionado con; la estructura aromática, la cual hace parte también de las fracciones de resinas y asfaltenos. Adicionalmente las vibraciones de los enlaces Ar-H de primera banda de combinación y primer sobretono, pueden verse perturbadas por el ruido causado por la alta dispersión de los aglomerados de asfaltenos (ver figura 14) y posibles errores en la cuantificación de la fracción por la metodología estándar.

Es por ello, que se descarta la determinación de la fracción de aromáticos por predicción en modelos PLS y se propone obtener la concentración por diferencia

(tal como se contempla en la norma ASTM 2007), con las fracciones de saturados, resinas y asfáltenos.

4.4. RELACION DE P-VALUE CON ANALISIS SARA

El objetivo de medir la reserva de estabilidad de los crudos por el método P-value es poder encontrar una posible relación de este parámetro, con la composición química del crudo, dada en cuatro fracciones (Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfáltenos). Para ello, se determinó el valor *p-value* de 11 crudos, según la norma SMS 1600-01, (procedimiento descrito en el numeral 4.2.5) y se evaluó la existencia de una posible relación entre el valor *P* y el factor producto de la relación; (saturados + asfáltenos)/(resinas asfáltenos) y resinas/(resinas+ asfáltenos) aprovechando los datos de caracterización SARA obtenidas por el método estándar y con el ajuste propuesto en la presente tesis para la normalización de las fracciones de saturados y aromáticos, los cuales se pierden durante el análisis convencional.

Tabla 20. Matriz de datos de la caracterización SARA y p-value de 11 crudos

Saturados (%w)	Aromaticos (%w)	Resina (%w)	Asfalteno (%w)	S+Asph/(R+A)	R/(R+Asph)	P-value	Ln p-value
58.7	24.4	13.8	3.1	1.62	0.82	2.1	0.73
46.9	39.3	12.4	1.4	0.93	0.90	2.9	1.07
64.2	30.2	5.3	0.3	1.82	0.95	2.7	1.01
50.3	32.9	14.7	2.1	1.10	0.88	2.9	1.06
55.0	30.7	11.4	2.9	1.38	0.80	2.2	0.79
54.8	29.7	13.7	1.8	1.30	0.88	2.8	1.03
63.9	27.2	7.3	1.6	1.90	0.82	2.3	0.82
54.5	32.6	11.3	1.7	1.28	0.87	2.2	0.80
58.6	33.3	5.8	2.3	1.56	0.72	2.1	0.74
54.8	32.5	9.0	3.7	1.41	0.71	2.0	0.71
52.2	36.7	7.3	3.7	1.27	0.66	2.1	0.75

Como se puede observar en la tabla 20, existe una posible relación entre el logaritmo natural del p-value y la relación entre resinas / (resinas+ asfáltenos). Para estudios futuros sería bueno desarrollar modelos de predicción de p-value con base en la data de la caracterización SARA, la relación de (saturados + asfáltenos)/(resinas asfáltenos) y resinas/(resinas+ asfáltenos), la elasticidad de la interfase y mediante el coeficiente de regresión observar los principales contribuyentes en la estabilidad del crudo.

5. CONCLUSIONES

Fue posible la ampliación del análisis SARA hasta crudos supe-ligeros (>39 °API), incluyendo para la cuantificación total, el análisis de las fracciones livianas que se pierden durante el desarrollo de la metodología convencional (el PIANO de la nafta y los aromáticos totales del keroseno).

Usando PCA, fue posible clasificar los crudos de acuerdo a su densidad API en pesados, medios y ligeros y super-ligeros. Las incertidumbres en los modelos de predicción basada en la espectroscopia NIR fueron de 1.52, 1.12 y 0.6% en peso para saturados, resinas, y la fracción de asfáltenos respectivamente. Estos valores están por debajo del rango de incertidumbres calculadas en la determinación SARA por Cromatografía de absorción en Silica-Gel.

El análisis PLS empleado sobre los espectros de absorción NIR, mostraron satisfactoriamente el desempeño para predecir la composición química de hidrocarburos saturados, resinas y asfáltenos en crudos colombianos. Este método proporciona información detallada y confiable en muy corto tiempo, si se compara con la metodología estándar.

No fue posible encontrar correlación entre los espectros NIR de los crudos y la fracción de aromáticos, por lo que se propone obtener la concentración por diferencia (tal como se contempla en la norma ASTM 2007), con las fracciones de saturados, resinas y asfáltenos.

Los modelos desarrollados deben ser aplicados a muestras con propiedades similares a las de las muestras de calibración. Así mismo, los espectros NIR deben ser adquiridos bajo las mismas condiciones y parámetros experimentales. La aplicación de los modelos predictivos a muestras de naturaleza diferente puede llevar a resultados erróneos.

Con la caracterización SARA obtenida por el método estándar y con el ajuste propuesto en la presente tesis para la normalización de las fracciones de saturados y aromáticos las cuales se pierden durante el análisis convencional, se encontró una posible relación entre el logaritmo natural del *p-value* y la relación de resinas / (resinas+ asfáltenos).

6. RECOMENDACIONES

Aunque los resultados de la validación de los modelos de predicción muestran un buen desempeño, se recomienda que éstos sean evaluados constantemente y actualizados con nueva muestras, o mezclas del proceso.

Los modelos son aplicables únicamente al equipo en el cual fue desarrollado, debido a que dependen considerablemente de las condiciones ambientales, parámetros instrumentales y propiedades intrínsecas del espectrómetro.

Se recomienda el desarrollar modelos de predicción de *p-value* con base en la data de la caracterización SARA, la relación de (saturados + asfáltenos)/(resinas asfáltenos) y resinas/(resinas+ asfáltenos), la elasticidad de la interfase, con el fin de obtener información del coeficiente de regresión en lo relacionado con los principales contribuyentes que afectan la estabilidad del crudo.

BIBLIOGRAFÍA

- ANCHEYTA, J.; CENTENO, G. TREJO, F; MARROQUIN, G.; GARCIA, J. A. Extraction and Characterization of Asphaltenes from Different Crude Oils and Solvents. *Energy & Fuels* 2002, 16, 1121-1127.
- ANDERSEN, S. I.; SPEIGHT, J. G. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 1999, 22, 53-66.
- 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. Norway. *Energy & Fuels* **2001**, 15, 1304-1312.
- 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. *Energy & Fuels* 2001, 15, 1304-1312.
- ASKE, Narve. Characterization of crude oil components, asphaltene aggregation and emulsion stability by means of near infrared spectroscopy and multivariate analysis. Trondheim, 2002. 49 p. Thesis (Doktor Ingenior), Norwegian University of Science and Technology. Department of Chemical Engineering.
- ASTM 2892-05: Standard Test Method for Distillation of Crude Petroleum (15-Theoretical Plate Column)

- ASTM D2007-97: Standard Test Method for Characteristic Groups in Rubber Extender and Processing Oils and Other Petroleum-Derived Oils by the Clay-Gel Absorption Chromatographic Method.
- ASTM D2549-02: Standard Test Method for Separation of Representative Aromatics and Nonaromatics Fractions of High-Boiling Oils by Elution Chromatography.
- ASTM D4124-01: Standard Test Methods for Separation of Asphalt into Four Fractions.
- ASTM D6560-00: Standard Test Method for Determination of Asphaltenes (Heptane Insolubles) in Crude Petroleum and Petroleum Products.
- B. SCHRADER, *Infrared and Raman Spectroscopy*, VCH, New York, 1995, p.2 y ss.
- BLANCO, M.; MASPOCH, S.; VILLARROYA, I.; PERALTA, X.; GONZÁLEZ, M., and TORRES, J. Determination of the penetration value of bitumens by near infrared spectroscopy. *Analyst*, **2000**, 125, 1823–1828
- BOHÁCS, G., and OVÁDI, Z. Prediction of gasoline properties with near infrared spectroscopy. *J. Near Infrared Spectrosc.* **1998**, 6, 341–348
- BRERETON, R. *Chemometrics: Data Analysis for the Laboratory and Chemical Plant*, John Wiley & Sons: England 2003
- BUENO, Alexis. Caracterización de Corrientes de la planta de Aromáticos de la GCB mediante espectroscopia NIR y métodos quimiométricos de análisis.

Bucaramanga, 2008, p_. Tesis (Maestría en Química), Universidad Industrial de Santander. Facultad de ciencias. Escuela de química.

- CASTRO, G. M.; MACÍAS, C. A. Estudio del comportamiento de las propiedades fisicoquímicas y reológicas de mezclas de crudo y su relación con la compatibilidad. Bucaramanga, 2004. P__. Tesis de grado (Ingeniería Química), Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingenierías Físico-químicas. Escuela de Ingeniería Química.
- CHUNG, H. KU, M. S. Comparison of Near- Infrared, and Raman Spectroscopy for the analysis of Petroleum Products. Society for Applied Spectroscopy, 2000, 54(2), 239-245.
- CHUNG, H.* CHOI, H. J.; Ku, M. S. Rapid Identification of Petroleum Products by Near-Infrared Spectroscopy. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1999**, Vol. **20**, No. 9, 1021-1025
- CHUNG. H.; CHOI. H.J.; KU. M. S. Rapid Identification of Petroleum Products by Near-Infrared Spectroscopy. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1999**, Vol. 20, No. 9. 1021-1025
- FALLA, F.; LARINI, C.; LE ROUX, G.; QUINA, F.; MORO, L., and NASCIMENTO, C. Characterization of crude petroleum by NIR. *Journal of Petrol. Sci. and Eng.* **2006**, 51 127– 137.
- GONZALEZ, Marcos. Use of multivaried analysis to determine the gasoline composition from the FT-Raman spectroscopy and gaseous chromatography. Departamento de Química – PUC-Rio, 2004. Dissertação de Mestrado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

- GUCHARDI, R.; COSTA FILHO, P.A.; POPPI, R. J. and 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. *J. Near Infrared Spectrosc.* **1998**, 6, 333–339.
- HAMMAMI, A.; FERWORN, K.; NIGHSWANDER, J. Asfaltenic crude oil characterizatio: an experimental investigation of effect of resins on the stability of asphaltenes. *Petroleum Science and Technology*. V. 16, 1998. P. 227-246.
- HAMMAMI, A.; PHELPS, C. H.; MONGER-MCCLURE, T.; Little, T. M. *Energy & Fuels* 2000, 14, 14-18.
- HANNISDAL, A.; HEMMINGSEN, P., and SJÖBLOM, J. Group-Type Analysis of Heavy Crude Oils Using Vibrational Spectroscopy in Combination with Multivariate Analysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, 44, 1349-1357
- HIRSCHBERG, A.; DEJONG, L. N. J.; SCHIPPER, B. A.; MEIJER, J. G. *Society of Petroleum Engineers Journal* 1984, 283-293.
- HIRSCHBERG, A.; DE JONG, L. N. J.; SCHIPPER, B. A.; MEIJER, J. G. Society of Petroleum
- http://co.invertia.com/noticias/noticia.aspx?idNoticia=200810021559_RTI_1222963185nN02277511&idtel=
- <http://www.biodisol.com/medio-ambiente/que-es-el-petroleo-tipos-de-petroleo-hidrocarburos-west-texas-intermediate-petroleo-brent-blend-clasificacion-del-crudo/abril de 2009>

- <http://www.ecopetrol.com.co/contenido.aspx?catID=210&conID=36446>
- http://www.ecopetrol.com.co/documentos/41921_Anexo_3_3_Cond__Grles_SO A-ON-0107-CG-PR-0006-R0.pdf
- http://www.ecopetrol.com.co/especiales/Informe_Carta_Abr2006/rev_refinacion 2.htm
- IP 143/1996: Determination of asphaltenes (heptane insolubles) in crude petroleum and petroleum products.
- KERKER, M. *The Scattering of Light: and Other Electromagnetic Radiation*, 1 ed.; Academic Press: New York, 1969.
- LAIDLER, K. J.; MEISER, J. H. *Physical Chemistry*, 1 ed.; Benjamin/Cummings Publishing Company: Menlo Park, 1982.
- LOB, A.; BUENAFE, R., and ABBAS, N. Determination of oxygenates in gasoline by FTIR. *Fuel*, 1998, 77, 1861-1864
- MACHO, Santiago. *Metodologías analíticas basadas en espectroscopia de infrarrojo y calibración multivariable. Aplicación a la industria petroquímica*. Tarragona, 2002, p_. Tesis (Doctorado en química), Universitat Roviera I Virgili. Departamento de química Analítica y química Orgánica.
- MCCLURE, W. F. *Analytical Chemistry* 1994, 66, A43-A53
- NAVARRO, L. *Obtención, caracterización y evaluación de las resinas presentes en el crudo castilla*. Bucaramanga, 2004. P6. Tesis (Maestría en Ingeniería

Química), Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingenierías Físico-químicas. Escuela de Ingeniería Química.

- ÖZDEMİR. Durmuş. Determination of Octane Number of Gasoline Using Near Infrared Spectroscopy and Genetic Multivariate Calibration Methods. *Petroleum Science and Technology*, 23:1139–1152, 2005
- RADKE, M.; WILLSCH, H.; WELTE, D. H. Preparative hydrocarbon group type determination by automated medium pressure liquid chromatography. *Am. Chem. Soc.* 1980, 52,406-411.
- RONNINGSEN, H. P; SKJEVRAK I. Characterization of North Sea Petroleum Fractions: Aromatic Ring Class Distribution. *Energy Fuels*, 1990, 4(%), 608-626.
- SPIECKER, P. M. Ph. D. thesis, North Carolina State University, Raleigh, 2001.
- WAUQUIER, J P. El refino del petróleo: Petróleo crudo, productos petrolíferos, esquemas de fabricación, Ediciones Díaz de Santos, 2004. P
- ZANIER-SZYDLOWSKI, N.; QUIGNARD, A.; BACO, F.; BIGUARD, H.; CARPOT, L., and WAHL, F. “Control of Refining Processes on Mid-Distillates by Near Infrared Spectroscopy.” *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP.* 1999, 54, 463-472

ANEXO

ANEXO A Tabla de resultados caracterización SARA

Crudo Nº	Saturados (%w)	Aromaticos (%w)	Resina (%w)	Asfalteno (%w)	Densidad API	S+Asph/(R+A)	R/(R+Asph)	P-value
1	58.74	24.36	13.78	3.12	31	1.6	0.82	2.1
2	70.79	22.08	5.53	1.60	33	2.6	0.78	
3	46.88	39.32	12.40	1.40	22	0.9	0.90	2.9
4	64.22	30.18	5.30	0.30	30	1.8	0.95	2.7
5	65.21	26.89	6.30	1.60	30	2.0	0.80	
6	74.62	22.23	2.90	0.25	37	3.0	0.92	
7	67.37	21.33	7.80	3.50	30	2.4	0.69	
8	63.50	31.10	4.80	0.60	36	1.8	0.89	
9	49.71	33.49	14.55	2.25	21	1.1	0.87	
10	37.87	33.93	14.00	14.20	19	1.1	0.50	
11	69.21	23.19	4.40	3.20	28	2.6	0.58	
12	66.26	28.76	3.69	1.29	32	2.1	0.74	
13	73.91	24.69	1.00	0.40	47	2.9	0.71	
14	76.55	21.73	1.06	0.66	48	3.4	0.62	
15	76.72	21.68	1.40	0.20	44	3.3	0.88	
16	79.34	19.36	0.50	0.80	49	4.0	0.38	
17	50.33	32.87	14.70	2.10	21	1.1	0.88	2.9
18	55.03	30.66	11.41	2.90	30	1.4	0.80	2.2
19	58.36	30.14	9.60	1.90	31	1.5	0.83	
20	54.75	29.75	13.70	1.80	21	1.3	0.88	2.8
21	63.86	27.20	7.30	1.64	27	1.9	0.82	2.3
22	54.50	32.58	11.25	1.67	25	1.3	0.87	2.2
23	58.64	33.26	5.80	2.30	27	1.6	0.72	2.1
24	39.51	34.88	13.33	12.28	19	1.1	0.52	
25	48.32	34.56	11.57	5.55	24	1.2	0.68	
26	42.27	40.19	13.62	3.92	19	0.9	0.78	
27	66.96	25.94	5.60	1.50	27	2.2	0.79	
28	66.51	24.49	8.30	0.70	33	2.0	0.92	
29	48.52	35.46	13.82	2.20	22	1.0	0.86	
30	54.75	32.55	9.00	3.70	29	1.4	0.71	2.0
31	52.23	36.73	7.30	3.70	25	1.3	0.66	2.1
32	70.58	24.62	3.70	1.10	35	2.5	0.77	
33	55.58	32.72	7.90	3.80	30	1.5	0.68	
34	56.02	37.08	4.60	2.30	29	1.4	0.67	
35	66.63	25.41	6.26	1.70	33	2.2	0.79	