

FRACCIONAMIENTO POR DESTILACIÓN MOLECULAR Y CARACTERIZACIÓN  
DE FONDOS DE VACÍO DE CRUDOS COLOMBIANOS.

JORGE ARMANDO ORREGO RUIZ

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
POSTGRADO EN QUÍMICA  
BUCARAMANGA  
2014

FRACCIONAMIENTO POR DESTILACIÓN MOLECULAR Y CARACTERIZACIÓN  
DE FONDOS DE VACÍO DE CRUDOS COLOMBIANOS.

JORGE ARMANDO ORREGO RUIZ

Trabajo de Grado en Investigación presentado como requisito parcial para optar al  
título de Doctor en Química

Directores:

Dr. Enrique Mejía Ospino  
Universidad Industrial de Santander-UIS

Dr. Daniel Molina Velasco  
Universidad Industrial de Santander-UIS

Dr. Alexander Guzmán Monsalve  
Instituto Colombiano del Petróleo – ICP – ECOPETROL

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
POSTGRADO EN QUÍMICA  
BUCARAMANGA  
2014

## Tabla de contenido

|   |    |
|---|----|
| CAPITULO 1 .....  | 12 |
| INTRODUCCIÓN. ....  | 13 |
| 1. PARTE EXPERIMENTAL .....   | 17 |
| 1.1. Fraccionamiento por destilación molecular.....                 | 17 |
| 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....                                     | 19 |
| 3.1. Puesta en marcha de la unidad de destilación molecular .....   | 19 |
| 3.1.1. Modelado lineal.....   | 23 |
| 3.1.2. Modelado no-lineal.....                                      | 28 |
| 3.2. Fraccionamiento de fondos de vacío de crudos colombianos. .... | 32 |
| 4. CONCLUSIONES. ....   | 39 |
| REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....                                     | 40 |
| CAPÍTULO 2.....   | 42 |
| INTRODUCCIÓN. ....  | 43 |
| 1. PARTE EXPERIMENTAL. ....   | 44 |
| 1.1. Muestras.....  | 44 |
| 1.2. Adquisición de espectros infrarrojo. ....                      | 45 |
| 1.3. Análisis de datos. ....  | 46 |
| 1.3.1. Regresión por mínimos cuadrados parciales .....              | 46 |
| 1.3.2. Validación cruzada.....                                      | 50 |
| 1.4. Modelado.....  | 51 |
| 2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....                                     | 52 |
| 2.1. Características espectrales. ....                              | 52 |
| 2.2. Pre-tratamiento de los espectros ATR-MIR.....                  | 54 |
| 2.3. Escogencia de las intensidades de alta precisión. ....         | 58 |
| 2.4. Construcción de los modelos. ....                              | 58 |
| 2.4.1. Residuo de carbón-micro (MCR).....                           | 59 |
| 2.4.2. Gravedad API .....   | 60 |
| 2.4.3. Azufre.....  | 61 |
| 2.4.4. Saturados .....  | 62 |

|   |     |
|---|-----|
| 2.4.5. Aromáticos.....  | 64  |
| 2.4.6. Resinas.....   | 65  |
| 2.4.7. Níquel.....  | 66  |
| 2.4.8. Vanadio.....   | 67  |
| 2.4.9. Nitrógeno básico.....  | 68  |
| 2.5. Repetibilidad y reproducibilidad.....  | 72  |
| 2.6. Predicción de propiedades de fracciones de destilación molecular.....                | 79  |
| 3. CONCLUSIONES.....  | 83  |
| REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....   | 84  |
| CAPITULO 3.....   | 87  |
| INTRODUCCIÓN.....   | 88  |
| 1. PARTE EXPERIMENTAL.....  | 90  |
| 1.1. Muestras.....  | 90  |
| 1.2. Caracterización de las muestras.....   | 90  |
| 1.3. Adquisición de espectros IR.....   | 91  |
| 1.4. Adquisición de los espectros $^1\text{H}$ - y $^{13}\text{C}$ -RMN.....              | 92  |
| 1.5. Análisis por componentes principales (PCA) y análisis de cluster jerárquico (HCA) .. | 92  |
| 1.5.1. Teoría.....  | 93  |
| 2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....  | 93  |
| 2.1. Muestras.....  | 93  |
| 2.2. Análisis IR.....   | 94  |
| 2.3. Análisis de clúster jerárquico (HCA).....  | 96  |
| 2.4. Análisis por componentes principales (PCA).....                                      | 98  |
| 2.4.1. PCA de la región 700-900 $\text{cm}^{-1}$ .....                                    | 99  |
| 2.4.2. PCA de la región 2835-3000 $\text{cm}^{-1}$ .....                                  | 102 |
| 2.5. Parámetros estructurales.....  | 103 |
| 2.5.1. Correlación entre la densidad (API) y los parámetros estructurales.....            | 108 |
| 2.5.2. Correlación entre MCR y los parámetros estructurales.....                          | 111 |
| 2.5.3. Validación de los parámetros estructurales.....                                    | 113 |
| 2.6. Análisis $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$ -RMN.....                                    | 114 |

|                                 |     |
|---------------------------------|-----|
| 3. CONCLUSIONES. ....           | 120 |
| REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS..... | 121 |
| Anexos .....                    | 126 |

Anexos.

|   |     |
|---|-----|
| Anexo A. Publicaciones.....   | 128 |
| Anexo B. Trabajos de grado co-dirigidos.....                                  | 129 |
| Anexo C. Gráficos de dispersión de las predicciones de los modelos finales... | 133 |

## RESUMEN

**TÍTULO:** “FRACCIONAMIENTO POR DESTILACIÓN MOLECULAR Y CARACTERIZACIÓN DE FONDOS DE VACÍO DE CRUDOS COLOMBIANOS”\*

**Autores:** ORREGO RUIZ, Jorge Armando \*\*

**Palabras claves:** Destilación molecular, Espectroscopía MIR-ATR, Quimiometría, Parámetros estructurales, fondos de vacío, crudos colombianos

**Descripción:** En el presente trabajo se establecieron condiciones para operar de forma eficiente una unidad de destilación molecular para el fraccionamiento de fondos de vacío. Se evidenció que el rendimiento de este tipo de matrices depende del flujo de entrada al evaporador, del grosor de la muestra en contacto con el evaporador y de las temperaturas del evaporador y el condensador. La técnica se utilizó para fraccionar 9 crudos colombianos a partir de sus fondos de vacío 510°C+. Cada una de las fracciones fue caracterizada según el análisis de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos (análisis SARA), la densidad, el residuo de carbón micro (MCR), y el contenido de azufre, vanadio, níquel y nitrógeno básico. De acuerdo a los resultados obtenidos, se confirmó que los compuestos polares se concentran en las fracciones con temperaturas altas de ebullición y están asociados con las resinas y los asfaltenos. Adicionalmente, fueron construidos modelos para la predicción de 10 propiedades fisicoquímicas de fondos de vacío y fracciones de destilación molecular usando espectroscopía MIR-ATR y Quimiometría. Para tres muestras de referencia se estableció que la predicción de todas las propiedades fue un proceso reproducible a lo largo de cuatro meses. Finalmente, mediante el análisis jerárquico de clúster (HCA) y el análisis por componentes principales (PCA) de los espectros IR, se propusieron cuatro parámetros estructurales (no publicados hasta ahora) a partir de los cuales puede ser posible calcular la densidad y el residuo micro-carbón de fracciones pesadas. Estos parámetros podrían ser usados para seguir los cambios composicionales de procesos de conversión profunda de fondos de vacío.

---

\* Trabajo de grado, Modalidad Investigación

\*\* Facultad de ciencias, Escuela de Química. Posgrado en Química. Directores: Dr. Enrique Mejía Ospino (UIS), Daniel Molina Velasco (UIS) y Alexander Guzmán Monsalve (ECOPETROL - ICP S.A.)

## ABSTRACT

**TITLE:** "FRACTIONATION BY MOLECULAR DISTILLATION AND CHARACTERIZATION OF VACUUM RESIDUES FROM COLOMBIAN CRUDE OILS"\*.

**Authors:** ORREGO RUIZ, Jorge Armando\*\*

**Key words:** Molecular distillation, MIR-ATR spectroscopy, Chemometrics, structural parameters, vacuum residues, Colombian crude oils.

**Content:** In the present work were established conditions to operate efficiently a molecular distillation (MD) unit to the vacuum residues fractioning. It was evidenced that the distillation yield depends on flow, thickness of feed which is in contact with the evaporator, and the temperatures of evaporator and condenser. Molecular distillation was used to fractioning nine Colombian crude oils from their vacuum residues 510°C+. Each fraction was characterized according SARA analysis, density, micro carbon residue (MCR), and sulfur, basic nitrogen, vanadium and nickel contents. Based on the characterization, it was confirmed that the polar compounds are concentrated in the highest boiling temperatures and are associated with resins and asphaltenes. Moreover, predictive models were built to predict ten (10) physicochemical properties of vacuum residues and molecular distillation fractions by MIR-ATR spectroscopy and chemometrics. For three reference samples was established that the prediction of all properties was reproducible along four months. Finally, through hierarchical cluster analysis (HCA) and Principal Components Analysis (PCA) of IR spectra were proposed four (4) structural parameters (non-published so far). From them, it was possible to calculate density and micro carbon residua of heavy fractions. These parameters could be used to follow compositional changes in vacuum residues deep conversion processes.

---

\* Thesis, Research work

\*\* Faculty of Science, School of Chemistry. Directors: Enrique Mejía Ospino *Ph.D* (UIS), Daniel Molina Velasco *Ph.D* (UIS) y Alexander Guzmán Monsalve *Ph.D* (ECOPETROL - ICP S.A.)

# **CAPITULO 1**

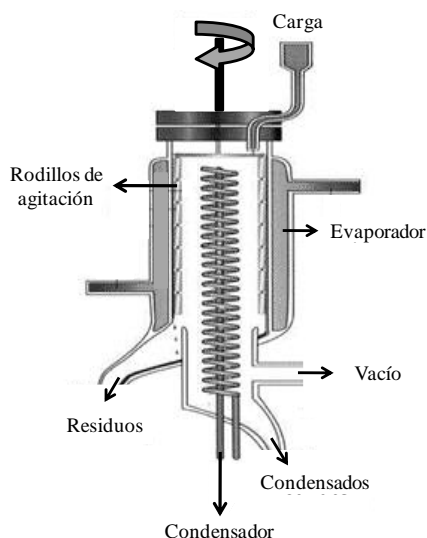
## **MODELO ESTADÍSTICO DE DESTILACIÓN MOLECULAR Y FRACCIONAMIENTO DE FONDOS DE VACÍO DE CRUDOS COLOMBIANOS.**

### **Resumen**

En el presente trabajo se establecieron condiciones para operar de forma eficiente una unidad de destilación molecular para el fraccionamiento de fondos de vacío. Se evidenció que el rendimiento de este tipo de matrices depende del flujo de entrada al evaporador, del grosor de la muestra en contacto con el evaporador (velocidad de rotación de los rodillos internos), y de las temperaturas del evaporador y el condensador. La técnica se utilizó para obtener 6 fracciones de 9 crudos colombianos a partir de sus fondos de vacío 510°C+. Los cortes tuvieron puntos de ebullición iniciales y finales entre 510°C y 687°C. Cada una de las fracciones fue caracterizada según el análisis de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos (análisis SARA), la densidad, el residuo de carbón micro (MCR), y el contenido de azufre, vanadio, níquel y nitrógeno básico. De acuerdo a los resultados obtenidos, se confirmó que los compuestos polares se concentran en las fracciones con temperaturas altas de ebullición y están asociados con las resinas y los asfaltenos. El fraccionamiento por destilación molecular redujo la complejidad estructural de los fondos de vacío de partida permitiendo una caracterización más detallada de este tipo de cargas. Una caracterización molecular detallada es el punto de partida para proponer los procesos de conversión profunda más adecuados según sea el caso.

## INTRODUCCIÓN.

La destilación molecular (DM) es un proceso de separación que utiliza alto vacío, tiempos cortos de exposición del material a la temperatura de operación y un evaporador cilíndrico de diseño particular que reduce las temperaturas de destilación de los componentes de mezclas en estado líquido [1]. Este proceso ha encontrado aplicaciones importantes en la purificación de materiales termosensibles como carotenoides y esteril ésteres [2-4], en el enriquecimiento de tocoferoles en aceites destilados [5,6] y en la extensión de la curva TBP de crudos [7,8]. De acuerdo a su diseño, existen dos tipos de destiladores moleculares: el destilador de película descendente, que usa la fuerza de la gravedad para promover la formación de una capa delgada con ayuda de un sistema de rodillos que mezcla y expande el líquido en la superficie interna del evaporador [9]; y el destilador centrífugo, que usa la fuerza centrífuga para generar dicha capa [10]. En ambos casos durante el proceso se generan destilados que contienen las moléculas que escaparon del evaporador y fueron atrapadas en el condensador, y residuos que corresponden a la fracción que no se evapora durante el descenso del líquido. La figura 1.1 muestra un destilador de película descendente.



**Figura 1.1. Esquema de un destilador molecular de película descendente**

El diseño básico de un destilador molecular incluye un dispositivo de alimentación (tambor de carga), un cilindro vertical de doble camisa, un condensador interno centrado, una canasta de rodillos de agitación (que homogenizan la película descendente permitiendo la transferencia de energía en forma de calor desde las capas internas hacia la superficie de la película), un sistema de dos carruseles donde se descargan los condensados y los residuos de la destilación (cada carrusel consta de seis colectores que pueden ser posicionados y movidos por el operador sin interrumpir el proceso de destilación), un sistema de bombas de vacío, una trampa fría en línea y tres unidades de calentamiento (usadas en el dispositivo de alimentación, el evaporador y el condensador). Una condición importante es que la distancia entre el evaporador y el condensador debe ser menor o igual al recorrido libre medio de las moléculas para evitar que las moléculas retornen a la fase líquida luego de haber sido evaporadas. De este modo la tasa de condensación es gobernada por la tasa de las moléculas que escapan de la superficie del líquido. La tasa de evaporación puede ser calculada a partir de la teoría cinética de los gases. Para ese caso Langmuir [11] planteó la ecuación 1.1 que relaciona la tasa de evaporación (y por lo tanto la de destilación) con la presión de vapor en condiciones de vacío:

$$E_i = C_{iS} P_i^{sat} \left( \frac{M_{Wi}}{2\pi R_g T_s} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Ecuación 1.1})$$

donde  $E_i$  es la tasa de evaporación ( $\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ),  $P^{sat}$  es la presión de vapor del componente  $i$ ,  $M_{Wi}$  es el peso molecular de  $i$ ,  $R_g$  es la constante de los gases,  $T_s$  es la temperatura de la superficie y  $C_{iS}$  es la fracción molar de  $i$  en la superficie del líquido. Es importante observar que esta expresión es función de las condiciones de superficie y no es afectada por la fase de vapor. Las colisiones en la fase de vapor entre las moléculas evaporadas y los gases no condensables a las condiciones de operación de la unidad son mínimas y las moléculas alcanzarán el condensador sin la influencia de las moléculas vecinas. De no ser así, la tasa de evaporación real sería menor que la propuesta por la ecuación 1.1 y las colisiones

en la fase de vapor serán considerables. Este fenómeno puede ser importante cuando la presión de operación es mayor a  $5 \times 10^{-3}$  mm Hg [12].

Para ilustrar la acción básica de separación, tomemos como ejemplo un líquido compuesto por dos moléculas de masas  $m_1$  y  $m_2$  (donde  $m_1 < m_2$ ) que difieren entre sí por la presencia de dos isótopos. Si las presiones de vapor de los componentes por separado son iguales, la teoría cinética de los gases permite inferir que la relación de abundancia de las moléculas livianas y pesadas en el vapor será la raíz cuadrada del cociente  $m_2/m_1$  por el cociente de abundancia en el líquido. Esto indica que el condensado tendrá una mayor proporción del isótopo más liviano y el líquido evaporante una mayor proporción del más pesado. De esta manera podría realizarse una separación parcial de los dos [13].

Se debe aclarar que un pequeño aumento de la temperatura de la superficie del líquido causará un incremento notable en la presión de vapor del componente  $i$ , ya que la presión de vapor de los líquidos aumenta exponencialmente con la temperatura de acuerdo a la ecuación de Clausius-Claperyon (ecuación 1.2).

$$P^{sat} = P_{ext} e^{\frac{\Delta H_{vap}}{R} \left( \frac{1}{T_{ext}} - \frac{1}{T_v} \right)} \quad (\text{Ecuación 1.2})$$

Esta ecuación considera el fenómeno de la fase líquida pero no considera las condiciones de la fase de vapor. La ecuación 1.1 es válida cuando la presión del sistema es menor a  $1 \times 10^{-3}$  torr; la distancia entre el evaporador y el condensador es menor que el recorrido libre medio de las moléculas; la temperatura del condensador es más baja que la temperatura del evaporador; y el evaporador y el condensador son planos y de superficies paralelas. El recorrido libre medio está dado por la ecuación 1.3 que se infiere de la ecuación de gases ideales:

$$\beta = \frac{1}{\sqrt{2}\pi\delta^2 N} \quad \text{para } N = 9.66 \times 10^{18} \frac{P}{T} \quad (\text{Ecuación 1.3})$$

No obstante, en la práctica las moléculas grandes con diámetro  $\delta_2$  que escapan de la fase líquida chocan con las moléculas relativamente pequeñas de los gases

residuales con diámetro  $\delta_1$ , por lo que el recorrido libre medio se debe corregir a la ecuación 1.4:

$$\beta_{\delta_2} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi N_2 \delta_2^2 + \pi N_1 \delta_1^2} \sqrt{\frac{c_1^2 + c_2^2}{c_2}} \quad (\text{Ecuación 1.4})$$

Donde  $c$  es la velocidad media de las moléculas en estado gaseoso y  $\beta_{\delta_2}$  es el recorrido libre medio de una molécula en presencia de gases residuales [12].

Tomando en cuenta las consideraciones anteriores, la eficiencia de un destilador molecular puede estar entre 0,4 y 0,6, mientras que la de un destilador convencional al vacío entre 0,001 y 0,0001. Dicho de otra forma, en un destilador molecular una molécula escapa del líquido de forma permanente luego de aproximadamente dos intentos, mientras que en un destilador convencional la molécula retornará al líquido cerca de 10.000 veces antes de escapar definitivamente [12-14].

Al ser la destilación molecular un fenómeno de superficie se hace imprescindible que el área superficial por unidad de volumen sea máxima para favorecer la transferencia de calor desde el evaporador hasta la muestra. Por otro parte, la alta viscosidad de las muestras y la ausencia de ebullición inhiben la transferencia de calor por convección, a diferencia de lo que ocurre en la destilación convencional. Por lo tanto la destilación molecular exige una renovación mecánica de la película superficial que -en destiladores tipo película- se logra con una serie de rodillos dispuestos a lo largo del interior del evaporador.

Tomando en cuenta lo anterior para establecer condiciones para operar de forma eficiente la unidad de destilación molecular, se debe verificar la relación entre las variables flujo de la carga, velocidad de esparcimiento de la carga al interior del evaporador, temperatura del condensador, temperatura del evaporador, presión y el rendimiento en la destilación.

## 1. PARTE EXPERIMENTAL

Para esto fueron usados dos fondos de vacío típicos de la refinería de Barrancabermeja. Una vez se fijaron las condiciones de operación de la unidad, se fraccionaron 9 fondos de vacío de crudos colombianos. La tabla 1.1 contiene la caracterización de las dos muestras (VR1 y VR2) usadas en la puesta en marcha de la unidad.

**Tabla 1.1. Caracterización de los fondos de vacío usados para la optimización de las variables operacionales de la UDM**

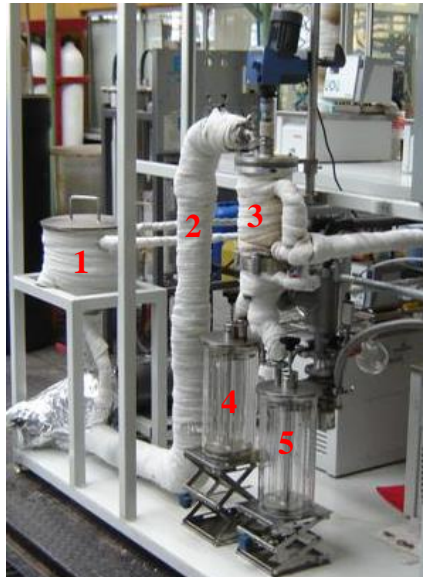
|  | VR1 (T253) | VR2 (5-ago) | Unidades |       |
|--|------------|-------------|----------|-------|
| Gravedad API (ASTM D70)                    | 7.30       | 7.79        | N.A.     |       |
| MCR (ASTM D4530)                           | 21.89      | 20.50       | % wt     |       |
| SARA<br>(ASTM<br>D2007)                    | Saturados  | 13.68       |          | 14.77 |
|  | Aromáticos | 46.49       |          | 51.35 |
|  | Resinas    | 29.84       |          | 24.83 |
|  | Asfaltenos | 9.99        | 9.05     |       |
| Destilación<br>simulada<br>(ASTM<br>D7169) | IBP        | 424.2       | 312.4    | °C    |
|  | 10%        | 567.8       | 516.5    |       |
|  | 20%        | 602.2       | 564.1    |       |
|  | 30%        | 630.4       | 598.3    |       |
|  | 40%        | 658.2       | 632.3    |       |
|  | 50%        | 691.4       | 669.8    |       |
|  | 60%        | 718.8       | 708.4    |       |
| Recuperación                               | 60.4       | 63.4        | % wt     |       |

De acuerdo a los datos de la tabla 1.1, ambas muestras son composicionalmente muy similares aunque presentaron una diferencia de alrededor de 10% en su destilación simulada.

### 1.1. Fraccionamiento por destilación molecular

La eficiencia del proceso fue evaluada a lo largo de 37 corridas en las que se variaron la velocidad de agitación, la temperatura del evaporador, la temperatura del condensador y el flujo de entrada de la carga (tabla 1.2), a presión constante ( $1 \times 10^{-2}$  torr). Esta última variable no pudo ser controlada apropiadamente ya que el tubo que va desde el tambor de carga hasta la entrada al evaporador

transportaba aire sobrecalentado de la tea de las plantas piloto del ICP. La energía en forma de calor entregada por este aire no pudo ser controlada y por ende tampoco el flujo a la entrada del evaporador. En la figura 2 se aprecian las partes más importantes de la unidad de destilación molecular.



1. Tambor de carga
2. Tubing
3. Evaporador
4. Carrusel residuos
5. Carrusel condensados

**Figura 1.2. Unidad de destilación molecular KD-6-1S**

La unidad descrita en la figura 1.2 corresponde a una unidad de destilación molecular modelo KD-6-1S marca Chem. Tech. Services, Inc. Los gases que no se condensaron al interior de la unidad se atraparon en una trampa fría (-30°C). Tomando en cuenta que la presión más baja que se pudo alcanzar con la unidad fue  $1 \times 10^{-2}$  torr y que la temperatura máxima alcanzada con el evaporador fue 345°C, la temperatura atmosférica equivalente más alta alcanzada fue de 691°C. De cada corte se obtuvieron un condensado y un residuo. Las corridas 4 a 25 se llevaron a cabo con el fondo VR1 y las corridas 26 a 40 con el fondo VR2. Para establecer las relaciones entre las variables operacionales y la destilación se llevó a cabo regresión lineal múltiple (MLR) empleando el software The Unscrambler versión X.

Una vez obtenidas las mejores condiciones de operación de la unidad, se procedió a fraccionar nueve fondos de vacío de crudos colombianos usando los cortes IBP-603 °C, IBP-645 °C y IBP-687 °C (tabla 2). Estas temperaturas corresponden a temperaturas atmosféricas equivalentes. Cada una de las fracciones fue caracterizada según densidad (gravedad API), residuo de carbón micro (MCR), análisis SARA, contenido de nitrógeno básico, azufre, níquel y vanadio. Los métodos de caracterización ASTM utilizados se encuentra en el capítulo 2 así como también el detalle de los modelos predictivos MIR-ATR con los cuales algunas muestras fueron caracterizadas.

**Tabla 1.2. Caracterización y rendimiento de los fondos de vacío usados**

| Propiedad  | Unidades | C    | R    | V    | CL   | Te   | SF   | P    | G    | T    |
|------------|----------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| API        | °API     | 0.8  | 2.0  | 3.4  | 4.7  | 4.7  | 7.1  | 8.8  | 9.9  | 11.6 |
| Azufre     | %wt      | 3.60 | 2.11 | 2.12 | 1.63 | 2.78 | 1.43 | 2.46 | 1.85 | 2.20 |
| MCR        | %wt      | 35.1 | 35.1 | 28.6 | 27.3 | 25.1 | 21.5 | 24.3 | 18.3 | 18.3 |
| S          | %wt      | 4.1  | 13.0 | 5.4  | 11.5 | 6.4  | 16.5 | 17.9 | 16.7 | 21.7 |
| A          | %wt      | 37.1 | 39.5 | 40.7 | 36.0 | 45.7 | 41.7 | 29.6 | 50.9 | 50.8 |
| R          | %wt      | 27.5 | 18.2 | 35.8 | 33.8 | 30.4 | 30.2 | 37.7 | 26.0 | 21.4 |
| A          | %wt      | 31.3 | 29.3 | 18.1 | 18.6 | 17.4 | 11.6 | 12.7 | 6.4  | 6.1  |
| IBP-603 °C | %wt      | 2.2  | 6.1  | 12.8 | 29.3 | 18.1 | 37.2 | 19.2 | 21.4 | 21.2 |
| IBP-645 °C | %wt      | 7.8  | 17.7 | 38.6 | 42.5 | 25.9 | 47.7 | 34.3 | 33.6 | 39.8 |
| IBP-687 °C | %wt      | 21.8 | 34.4 | 46.1 | 54.8 | 33.8 | 56.2 | 47.2 | 44.5 | 60.0 |

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Puesta en marcha de la unidad de destilación molecular

La tabla 1.3 contiene los rendimientos del proceso a diferentes condiciones así como el porcentaje teórico de destilación según la destilación simulada de las muestras, y la eficiencia del proceso definida como el cociente entre el porcentaje de destilación experimental y el obtenido por destilación simulada. Las corridas del

fondo VR1 fueron hechas sin un diseño experimental (ya que se trataba de corridas exploratorias) y dejaron en evidencia que el flujo era una variable no-controlable. Con base en los resultados del fondo VR1, las corridas del fondo VR2 se realizaron siguiendo un diseño factorial de experimentos en el cual la temperatura de condensación y la velocidad de agitación se variaron con dos niveles, y el flujo y la temperatura del evaporador con 3 niveles. Así fue posible establecer la influencia de las variables operacionales sobre el rendimiento de la destilación a través del análisis de varianza de los datos.

**Tabla 1.3. Rendimientos y variables operacionales usadas.**

| Corrida N° | Cortes | Flujo (g/h) | Velocidad agitación (rpm) | Tev. (°C) | Tcond. (°C) | AET (°C) | % D. exp | % D (SIMDIS) | Eficiencia (%) |
|------------|--------|-------------|---------------------------|-----------|-------------|----------|----------|--------------|----------------|
| 4          | 1      | 335.6       | 100                       | 230       | 100         | 553      | 10.0     | 17           | 59             |
|            | 2      | 760.7       | 300                       | 270       | 100         | 603      | 17.2     | 31           | 55             |
|            | 3      | 663.2       | 500                       | 305       | 100         | 645      | 30.2     | 44           | 69             |
| 5          | 1      | 850.9       | 300                       | 230       | 100         | 553      | 6.1      | 17           | 36             |
|            | 2      | 673.5       | 300                       | 270       | 100         | 603      | 17.0     | 31           | 55             |
|            | 3      | 413.5       | 300                       | 305       | 100         | 645      | 32.4     | 44           | 74             |
| 7          | 1      | 1445.0      | 100                       | 270       | 100         | 603      | 7.3      | 31           | 23             |
|            | 2      | 1434.8      | 300                       | 270       | 100         | 603      | 11.8     | 31           | 38             |
|            | 3      | 1288.0      | 500                       | 270       | 100         | 603      | 13.7     | 31           | 44             |
| 8          | 1      | 400.0       | 200                       | 270       | 100         | 603      | 18.7     | 31           | 60             |
|            | 2      | 442.5       | 350                       | 270       | 100         | 603      | 19.0     | 31           | 61             |
|            | 3      | 341.3       | 430                       | 270       | 100         | 603      | 21.1     | 31           | 68             |
| 9          | 1      | 221.3       | 200                       | 270       | 100         | 603      | 21.1     | 31           | 68             |
|            | 2      | 966.0       | 350                       | 270       | 100         | 603      | 15.2     | 31           | 49             |
|            | 3      | 682.0       | 430                       | 270       | 100         | 603      | 17.6     | 31           | 57             |
| 10         | 1      | 720.0       | 350                       | 270       | 100         | 603      | 17.3     | 31           | 56             |
|            | 2      | 762.0       | 430                       | 270       | 100         | 603      | 17.7     | 31           | 57             |
|            | 3      | 829.1       | 200                       | 270       | 100         | 603      | 16.1     | 31           | 52             |
| 11         | 1      | 1143.4      | 450                       | 230       | 100         | 553      | 6.1      | 17           | 36             |
|            | 2      | 1061.9      | 450                       | 255       | 100         | 585      | 10.8     | 26           | 42             |
|            | 3      | 843.1       | 450                       | 292       | 100         | 633      | 23.3     | 39           | 60             |
| 12         | 1      | 865.3       | 450                       | 318       | 100         | 661      | 33.3     | 48           | 69             |
|            | 2      | 702.9       | 450                       | 340       | 100         | 687      | 39.8     | 54           | 74             |
|            | 3      | 271.9       | 450                       | 345       | 100         | 692      | 46.5     | 55           | 85             |
| 15         | 1      | 141.6       | 100                       | 230       | 100         | 553      | 12.1     | 17           | 71             |

| <b>Corrida N°</b> | <b>Cortes</b> | <b>Flujo (g/h)</b> | <b>Velocidad agitación (rpm)</b> | <b>Tev. (°C)</b> | <b>Tcond. (°C)</b> | <b>AET (°C)</b> | <b>% D. exp</b> | <b>% D (SIMDIS)</b> | <b>Eficiencia (%)</b> |
|-------------------|---------------|--------------------|----------------------------------|------------------|--------------------|-----------------|-----------------|---------------------|-----------------------|
| 15                | 2             | 334.2              | 450                              | 290              | 100                | 627             | 30.0            | 38                  | 79                    |
|                   | 3             | 586.8              | 100                              | 340              | 100                | 687             | 37.9            | 54                  | 70                    |
| 16                | 1             | 77.7               | 450                              | 230              | 100                | 553             | 14.6            | 17                  | 86                    |
|                   | 2             | 196.4              | 100                              | 290              | 100                | 627             | 18.1            | 38                  | 48                    |
|                   | 3             | 193.1              | 450                              | 340              | 100                | 687             | 44.3            | 54                  | 82                    |
| 17                | 1             | 58.5               | 450                              | 230              | 100                | 553             | 15.4            | 17                  | 91                    |
|                   | 2             | 419.6              | 100                              | 290              | 100                | 627             | 20.5            | 38                  | 54                    |
|                   | 3             | 1022.5             | 450                              | 340              | 100                | 687             | 37.5            | 54                  | 70                    |
| 18                | 1             | 113.4              | 100                              | 230              | 100                | 553             | 10.8            | 17                  | 63                    |
|                   | 2             | 275.3              | 450                              | 290              | 100                | 627             | 28.9            | 38                  | 76                    |
|                   | 3             | 627.0              | 100                              | 340              | 100                | 687             | 34.3            | 54                  | 64                    |
| 19                | 1             | 359.8              | 450                              | 185              | 80                 | 495             | 3.9             | 7                   | 55                    |
|                   | 2             | 991.8              | 450                              | 200              | 80                 | 514             | 4.6             | 9                   | 51                    |
|                   | 3             | 961.8              | 450                              | 215              | 80                 | 534             | 5.8             | 13                  | 45                    |
| 20                | 1             | 169.2              | 450                              | 230              | 80                 | 553             | 13.2            | 17                  | 78                    |
|                   | 2             | 731.5              | 100                              | 290              | 80                 | 627             | 18.3            | 38                  | 48                    |
|                   | 3             | 754.3              | 450                              | 340              | 80                 | 687             | 40.4            | 54                  | 75                    |
| 21                | 1             | 77.2               | 100                              | 230              | 80                 | 553             | 12.5            | 17                  | 73                    |
|                   | 2             | 287.8              | 450                              | 290              | 80                 | 627             | 28.5            | 38                  | 75                    |
|                   | 3             | 747.8              | 100                              | 340              | 80                 | 687             | 34.2            | 54                  | 63                    |
| 22                | 1             | 420.4              | 450                              | 230              | 60                 | 553             | 10.9            | 17                  | 64                    |
|                   | 2             | 747.4              | 100                              | 290              | 60                 | 627             | 19.9            | 38                  | 52                    |
|                   | 3             | 509.8              | 450                              | 340              | 60                 | 687             | 42.9            | 54                  | 79                    |
| 23                | 1             | 320.7              | 100                              | 230              | 60                 | 553             | 8.9             | 17                  | 52                    |
|                   | 2             | 560.7              | 450                              | 290              | 60                 | 627             | 24.7            | 38                  | 65                    |
|                   | 3             | 671.2              | 100                              | 340              | 60                 | 687             | 34.1            | 54                  | 63                    |
| 24                | 1             | 414.9              | 450                              | 185              | 60                 | 495             | 4.5             | 7                   | 64                    |
|                   | 2             | 706.1              | 450                              | 200              | 60                 | 514             | 5.0             | 9                   | 56                    |
|                   | 3             | 1088.0             | 450                              | 215              | 60                 | 534             | 6.4             | 13                  | 50                    |
| 25                | 1             | 268.4              | 450                              | 185              | 100                | 495             | 3.7             | 7                   | 52                    |
|                   | 2             | 806.1              | 450                              | 200              | 100                | 514             | 3.4             | 9                   | 38                    |
|                   | 3             | 928.7              | 450                              | 215              | 100                | 534             | 4.7             | 13                  | 36                    |
| 26                | 1             | 1205               | 450                              | 200              | 100                | 550             | 1.7             | 7                   | 24                    |
|                   | 2             | 968                | 100                              | 270              | 100                | 603             | 9.3             | 20                  | 46                    |
|                   | 3             | 486                | 450                              | 340              | 100                | 687             | 35.0            | 49                  | 72                    |
| 27                | 1             | 270                | 100                              | 200              | 40                 | 550             | 1.4             | 7                   | 20                    |
|                   | 2             | 348                | 450                              | 270              | 50                 | 603             | 10.9            | 20                  | 55                    |
|                   | 3             | 441                | 100                              | 340              | 50                 | 687             | 26.5            | 49                  | 54                    |
| 28                | 1             | 504                | 450                              | 200              | 100                | 550             | 2.8             | 7                   | 40                    |

| Corrida N° | Cortes | Flujo (g/h) | Velocidad agitación (rpm) | Tev. (°C) | Tcond. (°C) | AET (°C) | % D. exp | % D (SIMDIS) | Eficiencia (%) |
|------------|--------|-------------|---------------------------|-----------|-------------|----------|----------|--------------|----------------|
| 28         | 2      | 423         | 100                       | 270       | 100         | 603      | 10.9     | 20           | 54             |
|            | 3      | 233         | 450                       | 340       | 100         | 687      | 40.7     | 49           | 83             |
| 29         | 1      | 833         | 450                       | 200       | 50          | 550      | 1.1      | 7            | 15             |
|            | 2      | 813         | 100                       | 270       | 50          | 603      | 7.2      | 20           | 36             |
|            | 3      | 466         | 450                       | 340       | 50          | 687      | 28.2     | 49           | 58             |
| 30         | 1      | 1044        | 100                       | 200       | 50          | 550      | 0.8      | 7            | 11             |
|            | 2      | 1035        | 450                       | 270       | 50          | 603      | 7.7      | 20           | 38             |
|            | 3      | 763         | 100                       | 340       | 50          | 687      | 16.9     | 49           | 34             |
| 31         | 1      | 786         | 100                       | 200       | 100         | 550      | 2.1      | 7            | 31             |
|            | 2      | 756         | 450                       | 270       | 100         | 603      | 11.9     | 20           | 60             |
|            | 3      | 349         | 100                       | 340       | 100         | 687      | 30.2     | 49           | 62             |
| 32         | 1      | 870         | 100                       | 200       | 100         | 550      | 2.3      | 7            | 33             |
|            | 2      | 822         | 450                       | 270       | 100         | 603      | 10.8     | 20           | 54             |
|            | 3      | 431         | 100                       | 340       | 100         | 687      | 28.9     | 49           | 59             |
| 33         | 1      | 395         | 450                       | 200       | 50          | 550      | 2.5      | 7            | 36             |
|            | 2      | 377         | 100                       | 270       | 50          | 603      | 9.7      | 20           | 49             |
|            | 3      | 146         | 450                       | 340       | 50          | 687      | 46.2     | 49           | 94             |
| 34         | 1      | 654         | 450                       | 200       | 100         | 550      | 2.0      | 7            | 28             |
|            | 2      | 1037        | 100                       | 270       | 100         | 603      | 8.0      | 20           | 40             |
|            | 3      | 523         | 450                       | 340       | 100         | 687      | 36.8     | 49           | 75             |
| 35         | 1      | 812         | 450                       | 200       | 50          | 550      | 2.2      | 7            | 32             |
|            | 2      | 1014        | 100                       | 270       | 50          | 603      | 5.5      | 20           | 28             |
|            | 3      | 588         | 450                       | 340       | 50          | 687      | 33.1     | 49           | 68             |
| 36         | 1      | 1024        | 450                       | 200       | 50          | 550      | 2.4      | 7            | 35             |
|            | 2      | 993         | 100                       | 270       | 50          | 603      | 5.5      | 20           | 28             |
|            | 3      | 345         | 450                       | 340       | 50          | 687      | 30.3     | 49           | 62             |
| 37         | 1      | 809         | 100                       | 200       | 50          | 550      | 0.2      | 7            | 3              |
|            | 2      | 676         | 450                       | 270       | 50          | 603      | 12.3     | 20           | 62             |
|            | 3      | 363         | 100                       | 340       | 50          | 687      | 24.5     | 49           | 50             |
| 38         | 1      | 334         | 100                       | 200       | 50          | 550      | 0.4      | 7            | 5              |
|            | 2      | 271         | 450                       | 270       | 50          | 603      | 11.0     | 20           | 55             |
|            | 3      | 157         | 100                       | 340       | 50          | 687      | 22.0     | 49           | 45             |
| 39         | 1      | 438         | 450                       | 318       | 100         | 661      | 48.8     | 41           | 119            |
|            | 2      | 464         | 450                       | 340       | 100         | 687      | 58.6     | 49           | 120            |
|            | 3      | 289         | 450                       | 345       | 100         | 692      | 43.1     | 50           | 86             |
| 40         | 1      | 847         | 450                       | 230       | 100         | 553      | 4.5      | 7            | 64             |
|            | 2      | 955         | 450                       | 255       | 100         | 585      | 7.7      | 15           | 51             |
|            | 3      | 823         | 450                       | 292       | 100         | 630      | 19.0     | 30           | 63             |
| 41         | 1      | 499         | 450                       | 318       | 100         | 661      | 31.2     | 41           | 76             |

| Corrida N° | Cortes | Flujo (g/h) | Velocidad agitación (rpm) | Tev. (°C) | Tcond. (°C) | AET (°C) | % D. exp | % D (SIMDIS) | Eficiencia (%) |
|------------|--------|-------------|---------------------------|-----------|-------------|----------|----------|--------------|----------------|
| 41         | 2      | 589         | 450                       | 340       | 100         | 687      | 37.9     | 49           | 77             |
|            | 3      | 168         | 450                       | 345       | 100         | 692      | 45.4     | 50           | 91             |
| 42         | 1      | 642         | 100                       | 200       | 50          | 550      | 0.0      | 7            | 0              |
|            | 2      | 255         | 450                       | 270       | 50          | 603      | 22.4     | 20           | 112            |
|            | 3      | 337         | 100                       | 340       | 50          | 687      | 25.4     | 49           | 52             |
| 43         | 1      | 340         | 100                       | 200       | 50          | 550      | 0.8      | 7            | 11             |
|            | 2      | 505         | 450                       | 270       | 50          | 603      | 13.1     | 20           | 65             |
|            | 3      | 307         | 100                       | 340       | 50          | 687      | 24.4     | 49           | 50             |

### 3.1.1. Modelado lineal

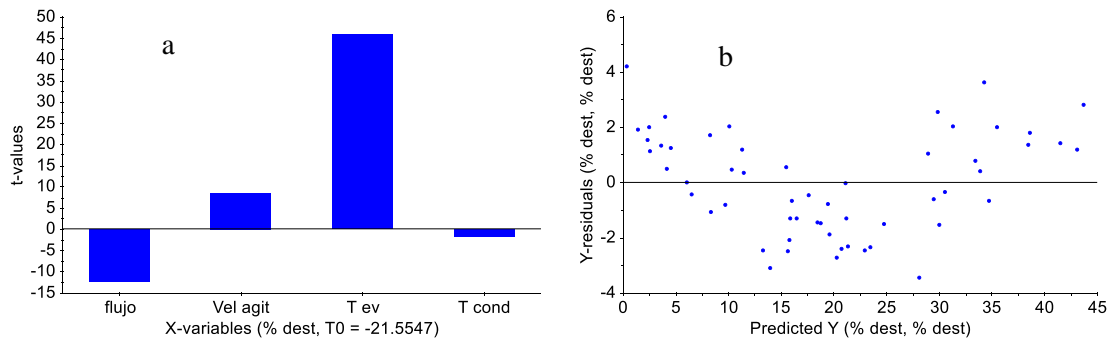
La tabla 4 muestra los principales resultados del análisis de varianza (ANOVA) de las corridas hechas con el VR1. La tabla incluye el número de grados de libertad (df); la suma de los cuadrados (ss) que es una medida de la dispersión o variabilidad de los datos y se refiere a la suma de los cuadrados de la distancia de las muestras con respecto al promedio; el promedio de los cuadrados (MS) que es el cociente entre ss y df, y estima la varianza de las observaciones de diferentes fuentes en una unidad comparable; el cociente F (F ratio) que corresponde al cociente entre la varianza explicada (asociada a un predictor dado) y la varianza residual; y el valor p (p value) que es la probabilidad de obtener un valor por fuera de una distribución normal de error y está relacionado con la significancia del dato obtenido. Si el valor p está por debajo del nivel de significancia establecido (que en este caso es determinado de 0.05 para un 95% de confianza) se considera que la variable tiene una pequeña probabilidad de que el efecto observado sea debido a una variación aleatoria. De acuerdo a la tabla 1.4, en términos generales se puede inferir que el 97.7% de la varianza del rendimiento de destilación del fondo VR1 se explica por la variación de las condiciones operacionales de la unidad. Dado que el valor p del modelo es inferior a 0.05, el modelo es mejor explicado por las variables operacionales que por un fenómeno aleatorio. Según los valores ss contenidos, la variable que causó una mayor variabilidad en el porcentaje de

destilación fue la temperatura de evaporación y la de menor variabilidad fue la temperatura de condensación.

**Tabla 1.4. Análisis de varianza de las corridas VR1.**

| Correlación múltiple: 0.988 (cal); 0.986 (val) |      |    |      |         |         |                 |         |
|--|------|----|------|---------|---------|-----------------|---------|
| R <sup>2</sup> : 0.977 (cal); 0.973 (val)      |      |    |      |         |         |                 |         |
|  | SS   | df | MS   | Valor F | Valor p | Coefficientes-B | Valor t |
| Model  | 7922 | 4  | 1981 | 550     | 0.000   |                 |         |
| Error  | 184  | 51 | 3.60 |         |         |                 |         |
| Adjusted Total                                 | 8106 | 55 | 147  |         |         |                 |         |
| <b>Variables</b>                               |      |    |      |         |         |                 |         |
| Intercept                                      | 1674 | 1  | 1674 | 465     | 0.000   | -46.1           | -21.6   |
| flujo  | 543  | 1  | 543  | 151     | 0.000   | -0.009          | -12.3   |
| Vel agit                                       | 261  | 1  | 261  | 72.5    | 0.000   | 0.015           | 8.51    |
| T ev   | 7589 | 1  | 7589 | 2107    | 0.000   | 0.257           | 45.9    |
| T cond   | 12.5 | 1  | 12.5 | 3.48    | 0.068   | -0.032          | -1.86   |

De acuerdo a los valores F, el orden decreciente de significancia de las variables fue T<sub>ev</sub>>flujo>velocidad de agitación>T<sub>cond</sub>. Asimismo, el valor p para la temperatura de condensación indicó que el efecto de esta variable fue producto de una variación aleatoria. La figura 1.3a muestra los valores t de las variables y la figura 1.3b los residuales del porcentaje de destilación.

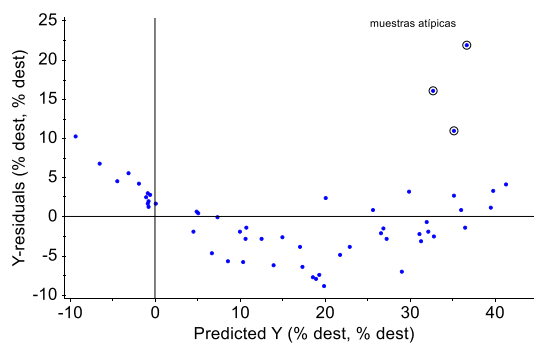


**Figura 1.3. Valores t (a) y residuales (b) para las corridasVR1**

La temperatura de condensación mostró ser no significativa al considerar su valor  $t$  inferior a -2.02 (el valor  $t$ -crítico para 57 datos ( $\alpha=0.05$ )). No obstante un valor  $p$  de 0.0679, que significa una probabilidad de 6.79% de que el efecto causado por esta variable sea debido a una casualidad, es bajo y podría no ser del todo concluyente. Esto porque la temperatura de condensación no se varió de manera sistemática durante las primeras 14 corridas (corridas 4-18). Las demás variables fueron significativas para explicar el rendimiento del proceso. Según la figura 1.3a, el flujo presentó una correlación negativa y la velocidad de agitación y la temperatura de evaporación correlaciones positivas. Esto quiere decir que un mayor rendimiento del proceso se consigue con un flujo mínimo, y una velocidad de agitación y una temperatura de evaporación máximas. Esto es atribuible a que la transferencia de energía en forma de calor es mayor cuando la capa de muestra se hace más delgada debido a una mayor velocidad de agitación y a un flujo pequeño.

En cuanto a la figura 1.3b, las corridas con rendimientos 0 y 12 % aproximadamente presentaron residuales positivos al igual que las corridas con rendimientos superiores a 32%, mientras que las corridas con rendimientos entre 14 y 30% presentaron residuales negativos. Es decir, no se observó una distribución aleatoria de los errores con respecto al cero, lo cual es un fuerte indicador de no-linealidad entre las variables y el rendimiento del proceso.

Con base en estos resultados, para las corridas del VR2 se varió sistemáticamente la temperatura del condensador así como las demás variables. Una vez obtenidos los resultados de las corridas con el fondo VR2, se llevó a cabo un análisis de varianza (ANOVA) con estos datos. Fue necesario excluir los datos de los cortes 1 y 2 de la corrida 39 y el corte 2 de la corrida 42, porque presentaron residuales superiores al 10% (figura 4). Estas muestras con una eficiencia superior al 100% se clasificaron como atípicas producto de errores de transcripción de datos o pesaje erróneo de los colectores.



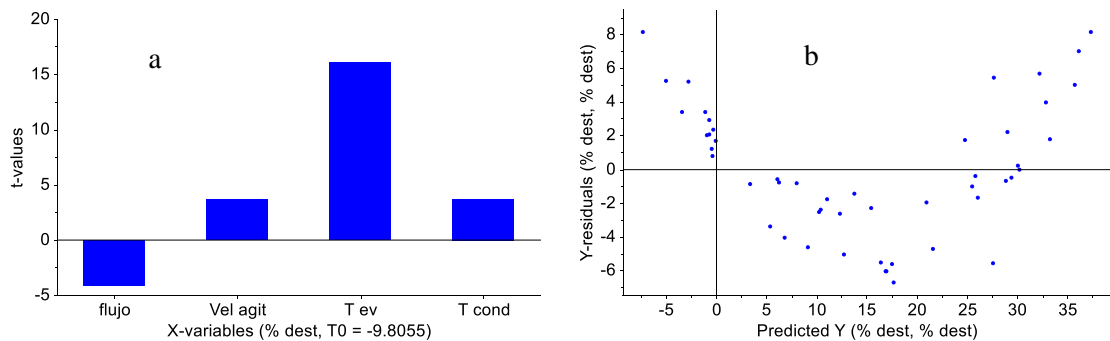
**Figura 1.4. Residuales del modelo MLR para las corridas VR2**

El análisis de varianza de las corridas del fondo VR2 luego de excluir las muestras señaladas en la figura 1.4, se resume en la tabla 1.5. Tanto los valores de  $R^2$  (*R-square*) de calibración y validación como los valores F del modelo y las variables (tabla 5) fueron muy inferiores a los conseguidos con las corridas del fondo VR1. Como era de esperarse el valor ss de la temperatura del condensador fue mayor debido a una mayor dispersión de esta variable.

**Tabla 1.5. Análisis de varianza de las corridas VR2.**

| Correlación múltiple: 0.958 (cal); 0.948 (val) |      |    |      |         |         |                |           |
|--|------|----|------|---------|---------|----------------|-----------|
| $R^2$ : 0.918 (cal); 0.899 (val)               |      |    |      |         |         |                |           |
|  | SS   | df | MS   | F ratio | p value | B-coeficientes | valores-t |
| Model  | 8334 | 4  | 2084 | 126     | 0.000   |                |           |
| Error  | 745  | 45 | 16.6 |         |         |                |           |
| Adjusted Total                                 | 9080 | 49 | 185  |         |         |                |           |
| <b>Variables</b>                               |      |    |      |         |         |                |           |
| Intercept                                      | 1593 | 1  | 1593 | 96.1    | 0.000   | -40.3          | -9.81     |
| flujo  | 278  | 1  | 278  | 16.8    | 0.000   | -0.010         | -4.10     |
| Vel agit                                       | 220  | 1  | 220  | 13.3    | 0.001   | 0.012          | 3.64      |
| T ev   | 4292 | 1  | 4292 | 259     | 0.000   | 0.187          | 16.10     |
| T cond   | 229  | 1  | 229  | 13.8    | 0.001   | 0.091          | 3.71      |

El valor  $p$  de la  $T_{\text{cond}}$  fue inferior a 0.05 lo cual la hizo una variable significativa para la predicción del rendimiento de destilación. La distribución de los valores  $t$  de todas las variables se muestra en la figura 1.5a. Tal distribución fue bastante similar a la obtenida en el caso de VR1 (figura 1.3a). El flujo mostró una correlación negativa, mientras la velocidad de agitación y las temperaturas del evaporador y del condensador una correlación positiva. Esta última correlación debería ser negativa porque si la temperatura del condensador se incrementara hasta alcanzar la temperatura del evaporador ninguna molécula podría condensarse [9]. No obstante, este comportamiento puede ser explicado por el hecho de que a temperaturas de condensación muy bajas, los condensados no fluyen hacia los colectores. Es decir que a temperaturas altas de condensación los condensados pueden fluir hacia los colectores. La figura 1.5b muestra los residuales de los valores predichos del porcentaje de destilación.



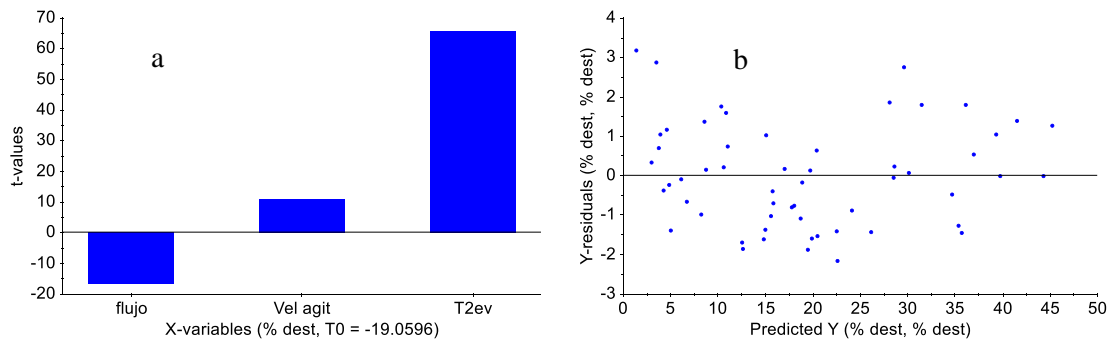
**Figura 1.5. Valores  $t$  (a) y residuales (b) para las corridas VR2**

Tal y como se observó para las corridas del VR1, la figura 1.5b sugiere que la correlación entre las variables y el porcentaje de destilación es no-lineal. Es importante resaltar que se obtuvieron valores predichos del rendimiento por debajo de cero, lo cual indica que un modelo lineal no resulta confiable en todo el rango de predicción.

### 3.1.2. Modelado no-lineal.

Motivados por los resultados anteriores, se realizó regresión no-lineal múltiple con las variables originales elevadas al cuadrado y multiplicadas entre sí excluyendo las muestras atípicas detectadas. Las variables que presentaron valores p superiores a 0.05, fueron excluidas hasta obtener el modelo final.

El modelo MLR no-lineal para VR1 se obtuvo al incluir la temperatura del evaporador al cuadrado como efecto adicional. De acuerdo a la figura 1.6a el flujo presentó correlación negativa, la velocidad de agitación y la temperatura del evaporador al cuadrado una correlación positiva. Al analizar los residuales de las corridas VR1 (figura 1.6b), no se observó una preferencia hacia residuales positivos o negativos con algún grupo particular de corridas, tal y como pasó con el modelo lineal.



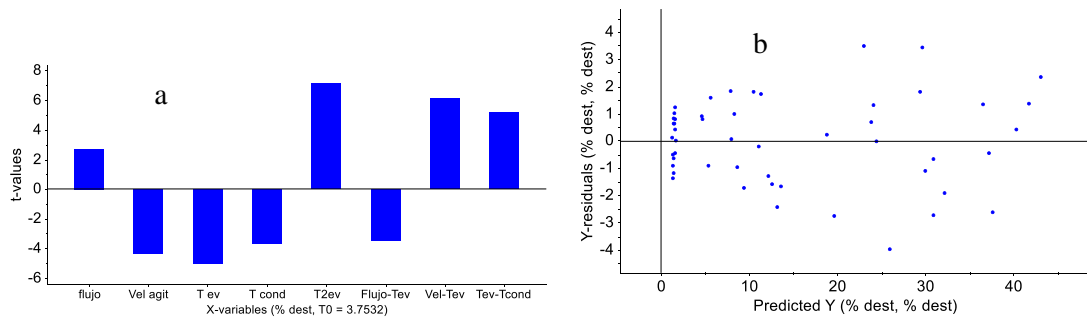
**Figura 1.6. Valores t (a) y residuales (b) de la regresión no-lineal para las corridas VR1**

De estos resultados se puede concluir que la correlación entre las variables del proceso y el porcentaje de destilación es no-lineal. La tabla 1.6 contiene los resultados del análisis de varianza. La adición del cuadrado de la temperatura del evaporador aumentó el  $R^2$  de calibración de 0.977 (tabla 1.4) a 0.988 (tabla 1.6).

**Tabla 1.6. Análisis de varianza de las corridas VR1.**

| Correlación múltiple: 0.994 (cal); 0.993 (val) |      |    |      |         |         |                |           |
|--|------|----|------|---------|---------|----------------|-----------|
| R <sup>2</sup> : 0.988 (cal); 0.986 (val)      |      |    |      |         |         |                |           |
|  | SS   | df | MS   | F ratio | p value | B-coeficientes | valores-t |
| Model  | 8012 | 3  | 2671 | 1480    | 0.000   |                |           |
| Error  | 93.8 | 52 | 1.80 |         |         |                |           |
| Adjusted Total                                 | 8106 | 55 | 147  |         |         |                |           |
| <b>Variables</b>                               |      |    |      |         |         |                |           |
| Intercept                                      | 656  | 1  | 656  | 363     | 0.000   | -14.8          | -19.1     |
| flujo  | 505  | 1  | 505  | 280     | 0.000   | -0.009         | -16.7     |
| Vel agit                                       | 214  | 1  | 214  | 119     | 0.000   | 0.013          | 10.9      |
| T <sup>2</sup> ev                              | 7763 | 1  | 7763 | 4302    | 0.000   | 0.000          | 65.6      |

Asimismo, se llevó a cabo una regresión lineal múltiple empleando el VR2 con las variables originales elevadas al cuadrado y multiplicadas entre sí y excluyendo las muestras atípicas detectadas. Los valores t y los residuales del modelo se presentan en las figuras 1.7a y 1.7b respectivamente. En este caso las relaciones entre las variables y el porcentaje de destilación no resultaron fáciles de explicar. En términos generales, la velocidad de agitación y las temperaturas del evaporador y del condensador tienen correlaciones positivas, mientras que el flujo tiene una correlación negativa, resultados similares a los obtenidos con el VR1. La gráfica de residuales (figura 1.7b) muestra una distribución normal de los errores en todo el rango de medición.



**Figura 1.7. Valores t (a) y residuales (b) de la regresión no-lineal para las corridas VR2**

La tabla 1.7 contiene el análisis de varianza del modelo MLR no-lineal para VR2. De acuerdo a la tabla 1.6 se puede ver que al considerar las no-linealidades el coeficiente de correlación ( $R^2$ ) se incrementó de 0.918 a 0.988.

**Tabla 1.7. Análisis de varianza de las corridas VR2.**

| Correlación múltiple: 0.993 (cal); 0.989 (val) |      |    |      |         |         |                |           |
|--|------|----|------|---------|---------|----------------|-----------|
| $R^2$ : 0.986 (cal); 0.979 (val)               |      |    |      |         |         |                |           |
|  | SS   | df | MS   | F ratio | p value | B-coeficientes | valores-t |
| Model  | 8955 | 8  | 1119 | 369.5   | 0.000   |                |           |
| Error  | 124  | 41 | 3.0  |         |         |                |           |
| Adjusted Total                                 | 9080 | 49 | 185  |         |         |                |           |
| <b>Variables</b>                               |      |    |      |         |         |                |           |
| Intercept                                      | 42.7 | 1  | 42.7 | 14.1    | 0.001   | 40.9           | 3.75      |
| flujo  | 22.4 | 1  | 22.4 | 7.41    | 0.009   | 0.0154         | 2.72      |
| Vel agit                                       | 57.8 | 1  | 57.8 | 19.1    | 0.000   | -0.0323        | -4.37     |
| T ev   | 76.4 | 1  | 76.4 | 25.2    | 0.000   | -0.3881        | -5.02     |
| T cond   | 40.8 | 1  | 40.8 | 13.5    | 0.001   | -0.1940        | -3.67     |
| T <sup>2</sup> ev                              | 153  | 1  | 153  | 50.5    | 0.000   | 0.0009         | 7.11      |
| Flujo-Tev                                      | 36.4 | 1  | 36.4 | 12.0    | 0.001   | -0.0001        | -3.47     |
| Vel-Tev  | 113  | 1  | 113  | 37.4    | 0.000   | 0.0002         | 6.11      |
| Tev-Tcond                                      | 80.4 | 1  | 80.4 | 26.5    | 0.000   | 0.0010         | 5.15      |

Los valores F de los modelos MLR de las muestras VR1 y VR2 estuvieron por encima del valor crítico de 2.56 para un límite de confianza del 95%. Las ecuaciones 1.5 y 1.6 corresponden a las expresiones obtenidas de los modelos MLR considerando las no-linealidades para VR1 y VR2, respectivamente.

$$\% D = -14.81 - 0.0089 \times \text{flujo} + 0.0135 \times \text{vel} + 0.0005 \times \text{Te}v^2 \quad (\text{Ecuación 1.5})$$

$$\% D = 40.90 + (-0.0001\text{Te}v + 0.0154) \times \text{flujo} + (0.0002\text{Te}v - 0.0323) \times \text{vel} + (0.0010\text{Te}v - 0.194) \times \text{Tcond} + (0.0009\text{Te}v - 0.388) \times \text{Te}v \quad (\text{Ecuación 1.6})$$

Tomando en cuenta lo anterior, la dependencia de las variables respecto al rendimiento de destilación no cambió: un rendimiento de destilación alto se consigue con un flujo bajo, y velocidad de agitación, temperatura del evaporador y temperatura del condensador altas. Resultados similares fueron obtenidos por Martinello y colaboradores, quienes estudiaron la dependencia del rendimiento de destilación molecular del aceite de semilla de uva respecto al flujo y la temperatura del evaporador [15]. Sin embargo, la correlación obtenida para la temperatura del condensador fue inesperada tomando en cuenta el trabajo de Cvengro y colaboradores [9], en el cual los autores mostraron teóricamente que una temperatura baja del condensador favorece el rendimiento de la destilación. Sin embargo, si la temperatura del condensador es menor que el punto de fluidez de la fracción condensada, esta no fluiría hacia los colectores y el rendimiento sería menor que el esperado.

Maciel y colaboradores [16] propusieron una ecuación (ecuación 1.6) para predecir el rendimiento de la destilación de fondos de vacío a partir del flujo y la temperatura.

$$\% D = -50.28 - 1.0 \times 10^{-2} \times \text{flujo} + 0.26 \times \text{Te}v \quad (\text{Ecuación 1.7})$$

Si se comparan las ecuaciones 1.5, 1.6, y 1.7 se puede ver que nuestro trabajo agregó la dependencia de la velocidad de agitación y la temperatura del

condensador y mostró además que existen relaciones no-lineales entre las variables operacionales.

### **3.2. Fraccionamiento de fondos de vacío de crudos colombianos.**

Una vez estudiadas las variables operacionales que afectan el porcentaje de destilación molecular, se procedió a fraccionar nueve fondos de vacío en los cortes IBP-603°C , IBP-645°C e IBP-687°C empleando una temperatura de condensador de 80°C, una velocidad de agitación de 500 rpm, y un flujo que osciló entre 200 y 300 g/h. Para facilitar el análisis de los resultados, a los cortes IBP-603°C, IBP-645°C e IBP-687°C se les llamó cortes 2, 4 y 6, respectivamente. Tomando en cuenta esto, a los condensados se les llamó C2, C4 y C6 y a los residuos R2, R4 y R6. Por ejemplo, al corte IBP-645°C (condensado) del fondo R se le denominó C4R, mientras que al residuo del corte IBP-687°C (es decir, a la fracción 687°C+) del fondo T se le denominó R6T. La figura 1.8 muestra la variación de la gravedad API y el MCR para cada una de las fracciones y los fondos de vacío analizados. Se observó una reducción de la gravedad API en el orden C2, C4, C6, VR, R2, R4 y R6 para casi todas las muestras, lo cual quiere decir que la aromaticidad de las muestras y la relación C/H se incrementan con la temperatura de ebullición. Se observó un incremento gradual del MCR en el mismo orden, lo cual puede atribuirse a un aumento en la concentración de las especies precursoras de coque. La figura 1.8 también permite apreciar una mayor variación entre la densidad y el MCR de los residuos respecto a la variación de las de los condensados. Esto puede ser debido a que las correlaciones entre la densidad y el MCR no son lineales con respecto a la temperatura de ebullición de las muestras. Finalmente, las propiedades de los residuos presentaron mayor similitud a las propiedades de los fondos de vacío de partida debido a que los rendimientos del proceso en la mayoría de los casos no superaron el 50%. Es decir, más de la mitad del peso de los residuos correspondieron a compuestos de los fondos de vacío originales.

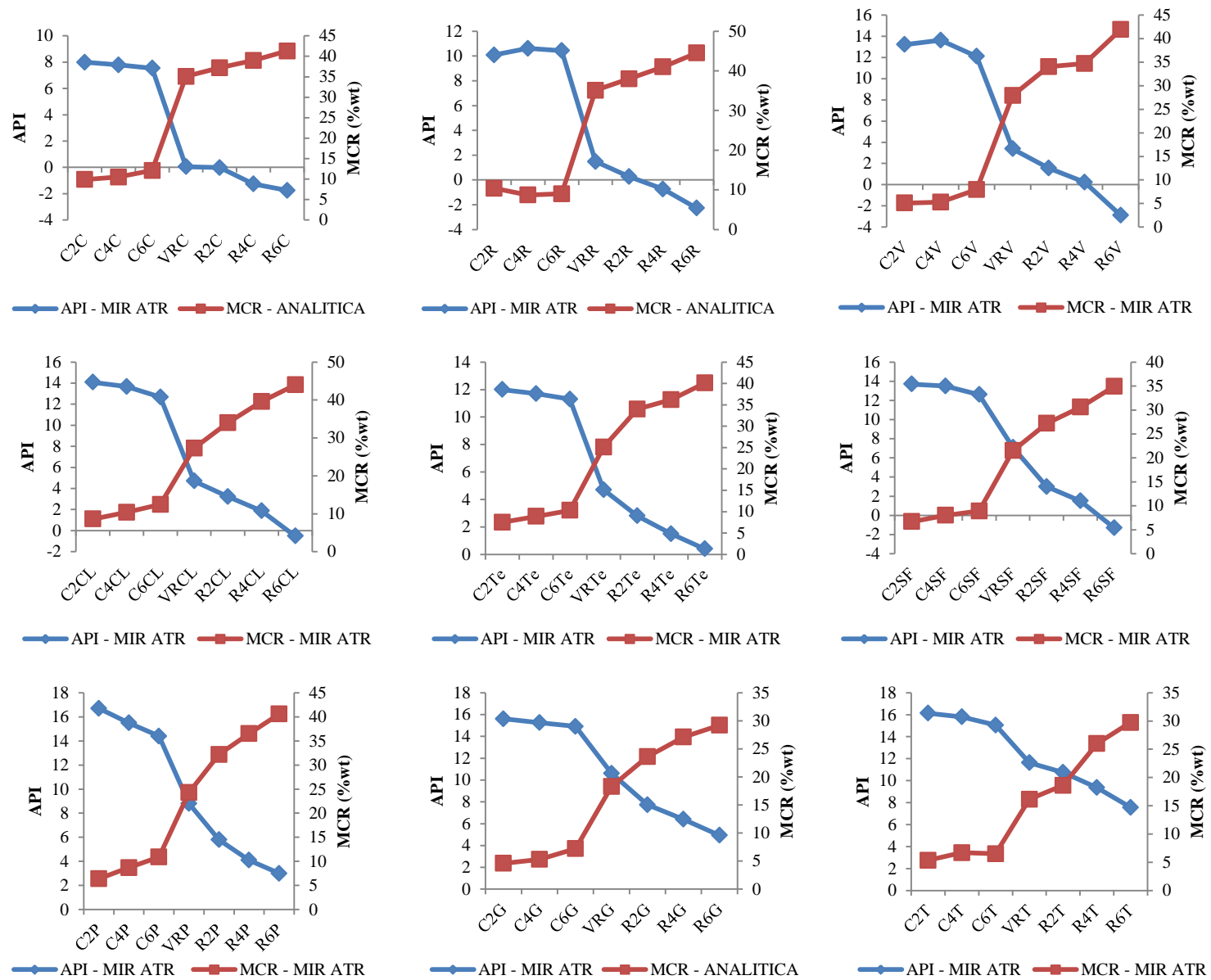


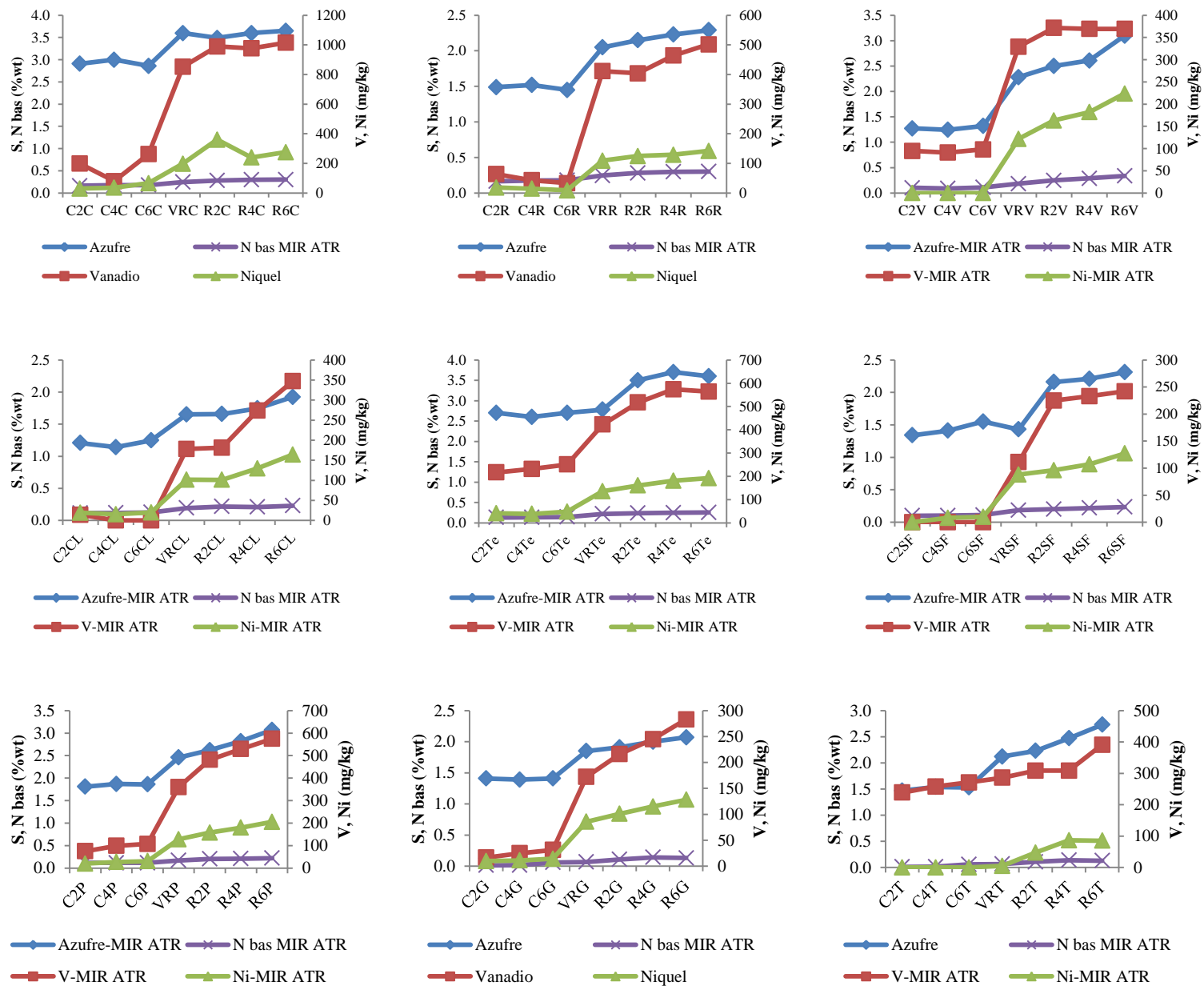
Figura 1.8. Variación de la densidad (API) y el MCR de las fracciones de destilación molecular

De otro lado, la variación del contenido de heteroátomos en las fracciones se muestra en la figura 1.9. En la mayoría de los casos se aprecia un incremento del contenido de azufre, vanadio, níquel y nitrógeno básico hacia temperatura de ebullición mayores. Tal comportamiento demuestra que los compuestos polares se concentran en los cortes de temperaturas más elevadas y en las fracciones con asfaltenos (fondos de vacío y residuos).

Respecto a los metales, la diferencia entre el contenido de níquel y vanadio en los condensados fue más pequeña que la diferencia entre los residuos. Por ejemplo, en el caso de las fracciones G la diferencia entre el contenido de níquel y vanadio del R6 es aproximadamente 150 mg/kg, mientras que esta diferencia para C6 es menor a 50 mg/kg. Algo peculiar se presentó con los condensados de V, Te y T los cuales tuvieron altas concentraciones de vanadio con relación a los demás condensados. Un estudio detallado de las distribuciones de este tipo de metales en las fracciones esta por fuera del alcance de este proyecto y podría ser tema de estudios posteriores mediante la espectroscopia de masas de alta resolución (FT-ICR-MS).

En relación al azufre, algo de resaltar tiene que ver con su distribución entre las fracciones de los fondos R y T que provienen de un crudo pesado y uno liviano, respectivamente. Mientras que los residuos de R presentaron gravedades API inferiores a 0 y los residuos de T valores por encima de 6, el contenido de azufre para estos últimos fue levemente superior a los residuos R. Es decir, esta es una prueba que el aumento del contenido de azufre no necesariamente está ligado al aumento de la densidad de las muestras o al aumento de su aromaticidad. Podríamos suponer que el azufre en el fondo R está asociado a moléculas aromáticas (azufre tipo tiofeno) que le confieren la alta densidad, mientras que en el fondo T el azufre lo estaría a moléculas alifáticas (azufre tipo mercaptano). Este tipo de resultados confirma que el conocimiento composicional de fracciones del petróleo es clave para definir sus aplicaciones futuras y por ende sus valores comerciales, ya que la reactividad en procesos de hidrosulfurización de los

residuos T podría ser mayor a la de los residuos R. Esto por el hecho de que en general, los compuestos con azufres alifáticos son más reactivos que los compuestos con azufre aromáticos [17-20].



**Figura 1.9. Variación del contenido de heteroátomos de las fracciones de destilación molecular de los fondos estudiados**

Finalmente, la figura 1.10 muestra los análisis SARA de las fracciones de los fondos de vacío estudiados. En todos los casos se puede ver una disminución gradual del contenido de saturados y aromáticos y un aumento en resinas y asfaltenos, con el incremento de la temperatura de ebullición. No obstante los mayores cambios se presentaron en la fracción saturada que concentra principalmente compuestos alifáticos. Esto implica que el porcentaje de destilación podría tener una fuerte dependencia con la fracción alifática de los fondos de vacío. El contenido de asfaltenos en los residuos de los fondos provenientes de crudos pesados (C, R y V) fue considerablemente mayor respecto al de los residuos de fondos de crudos medio o livianos (P, G y T).

En cuanto a la composición de las fracciones del fondo P, se detectó un elevado contenido de resinas con relación al resto de las muestras (para R6P este valor estuvo por encima de 60%) lo que convierte a P en una muestra atípica. Tales resinas presentaron un elevado punto de ebullición puesto que en general apenas un 15% de ellas hizo parte de los condensados de P. De hecho, el contenido de resinas de los condensados P (del orden de 15%) estuvo por debajo del de los condensados G, SF, Te, CL, R y C. Tales resinas podrían estar asociadas al elevado contenido de vanadio detectado en los residuos P.

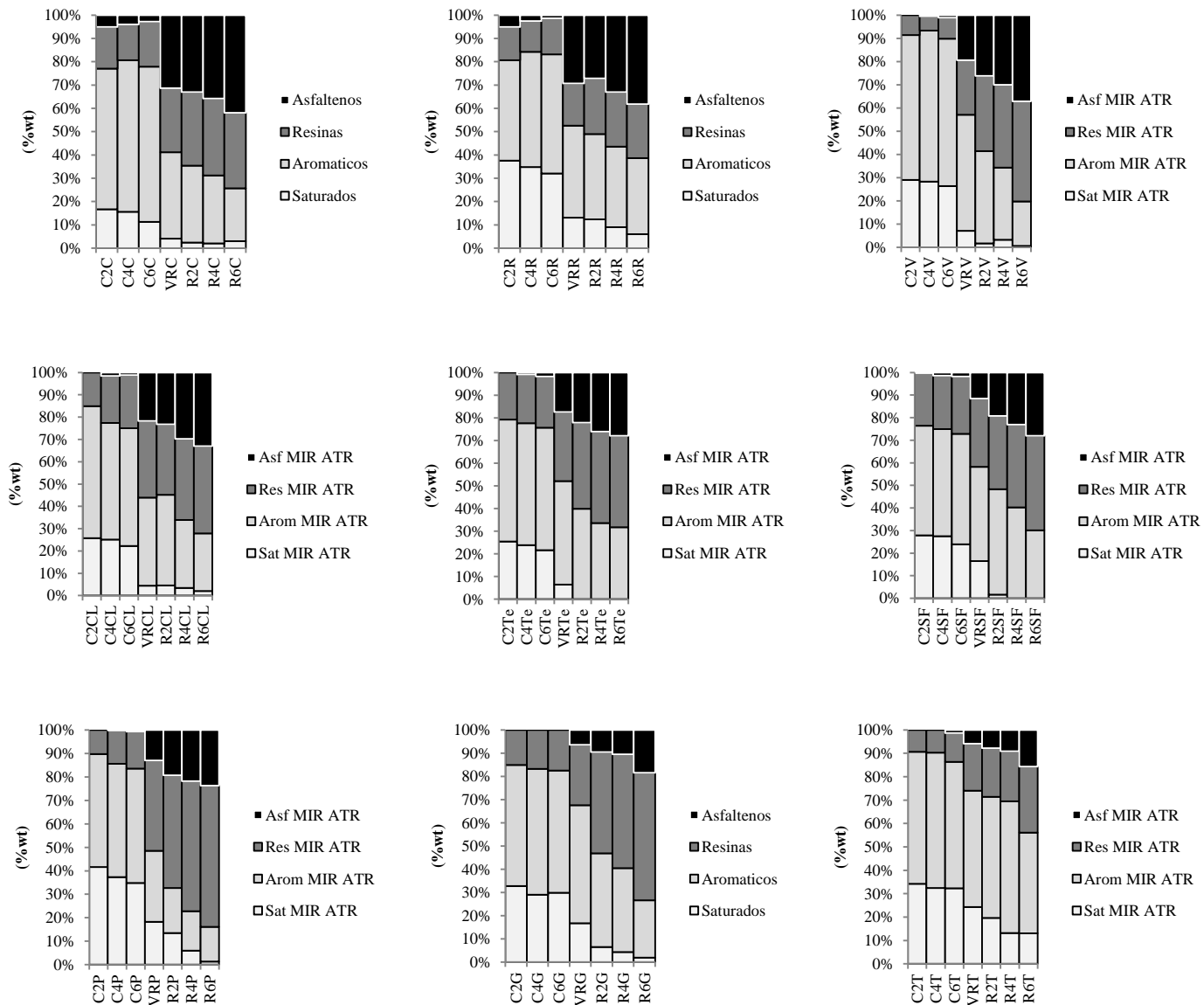


Figura 1.10. Variación del análisis SARA de las fracciones de destilación molecular de los fondos estudiados

#### **4. CONCLUSIONES.**

Se establecieron condiciones para operar de forma eficiente la unidad de destilación molecular KD-6-1S ensamblada por Chem. Tech. Services, Inc. en las plantas piloto del ICP. Se evidenció que el rendimiento de este proceso no solo depende de la velocidad de esparcimiento de la carga al interior del evaporador, del flujo de entrada y de las temperaturas del evaporador, sino también de la temperatura del condensador. Empleando estas condiciones fueron fraccionados 9 fondos de vacío provenientes de crudos colombianos pesados, medios y livianos, en los cortes 510-603C, 510-645C y 510-687C. La caracterización de estas fracciones se empleó para entender mejor la composición molecular de los fondos de vacío. De acuerdo al análisis SARA de las fracciones de DM, los mayores cambios composicionales se presentaron con la fracción de compuestos saturados. Esto implica que el porcentaje de destilación podría tener una fuerte dependencia con la fracción alifática de los fondos de vacío.

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Zuñiga Liñan L. et al. Correlation for predicting the molecular weight of Brazilian petroleum residues and cuts: An application for the simulation of a molecular distillation process. *Journal of Petroleum Science and Engineering* **2011**, 78, 78–85
2. Hirota, Y. et al. Purification of Steryl Esters from Soybean Oil Deodorizer Distillate. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **2003**, 80, 4-10.
3. Batistella, C. B. and Wolf-Maciel, M. R. Recovery of Carotenoids from Palm Oil by Molecular Distillation. *Comput. Chem. Eng.* **1998**, 22, 53-59
4. Azcan N, Yilmaz O. Microwave assisted transesterification of waste frying oil and concentrate methyl ester content of biodiesel by molecular distillation. *Fuel* **2012**, 104 , 614-619
5. Martins, P. F., et al. Comparison of Two Different Strategies for Tocopherols Enrichment Using a Molecular Distillation Process. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, 45, 753-758.
6. Moraes, E. B. et al. Evaluation of Tocopherol Recovery Through Simulation of Molecular Distillation Process. *Applied Biochemistry and Biotechnology* **2004**, 11, 689-711
7. Maciel, R. et al. True Boiling Point extended curve of vacuum residue through Molecular distillation. *Petroleum Science and Technology* **2006**, 24, 265-271.
8. Zuñiga L. et al. Molecular Distillation of Petroleum Residues and Physical-Chemical Characterization of Distillate Cuts Obtained in the Process. *J. Chem. Eng. Data* **2010**, 55, 3068–3076
9. Cvengros, J., Mikov, M. and Lutisan, J. Modelling of fractionation in a molecular evaporator with divided condenser. *Chem. Eng. Process* **2000a**, 39, 91-99
10. Fregolente, L.V. et al. Effect of Operating Conditions on the Concentration of Monoglycerides Using Molecular Distillation. *Chemical Engineering Research and Design* **2007**, 85, 1524-1532.

11. Langmuir, I. The vapor pressure of metallic Tungsten. *Physical Review* **1913**, 2, 329-335
12. Perry, R. H y Chilton, C. H. *Manual del Ingeniero Químico*. McGraw-Hill. México. **1984**.
13. United States Patent office. Molecular distillation process and apparatus for separation of isotopes. Patent number 2,446,997.
14. Batistella C. B. and Maciel. M.R.W. Modeling, Simulation and Analysis of Molecular Distillators: Centrifugal and Falling Film. *Comput. Chem. Eng.* **1996**, 20, s19–s24
15. Martinello M., Hecker G., Pramparo M. Grape seed oil deacidification by molecular distillation: Analysis of operative variables influence using the response surface methodology. *Journal of Food Engineering* **2007**, 81,60–64
16. Maciel Filho R., Batistella C. B., Sbaite P., Winter A., Vasconcelos C. J. G., Wolf Maciel M. R., Gomes A., Medina L., Kunert R. Evaluation of Atmospheric and Vacuum Residues Using Molecular Distillation and Optimization. *Petroleum science and technology***2006**, 24, 275-283
17. Xiaoliang Ma, Kinya Sakanishi, and Isao Mochida. Hydrodesulfurization Reactivities of Various Sulfur Compounds in Vacuum Gas Oil. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, 35, 2487-2494.
18. Tushar V. Choudhary. Structure-Reactivity-Mechanistic Considerations in Heavy Oil Desulfurization. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, 46, 8363-8370.
19. Diego Valencia, Tatiana Klimova, Isidoro García-Cruz. Aromaticity of five- and six-membered heterocycles present in crude oils – An electronic description for hydrotreatment process. *Fuel* **2012**, 100, 177–185.
20. James Nehlsen, Jay Benziger, and Ioannis Kevrekidis. Oxidation of Aliphatic and Aromatic Sulfides Using Sulfuric Acid. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, 45, 518-524

## **CAPÍTULO 2**

### **OBTENCIÓN DE MODELOS PARA LA PREDICCIÓN DE MULTIPROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE FONDOS DE VACÍO Y FRACCIONES DE DESTILACIÓN MOLECULAR.**

#### **Resumen**

En este trabajo fue desarrollada una manera de obtener modelos predictivos de 10 propiedades fisicoquímicas de fondos de vacío y fracciones de destilación molecular (DM) mediante el uso combinado de espectroscopía infrarroja en el modo de reflectancia total atenuada y regresión por mínimos cuadrados parciales. Se demostró que la reducción de las variables predictoras (intensidades espectrales) mejora notablemente el poder de predicción de los modelos en términos de una reducción de los errores de predicción y un incremento del coeficiente de regresión. Adicionalmente para cinco muestras de referencia se estableció que la predicción de todas las propiedades fue un proceso reproducible a lo largo de cuatro meses.

## INTRODUCCIÓN.

Varios trabajos referentes al potencial de los métodos quimiométricos para predecir propiedades fisicoquímicas de crudos, destilados y residuos usando métodos espectroscópicos han sido publicados [1-3]. Sin embargo, tales investigaciones han sido enfocadas en obtener modelos estadísticamente válidos sin una apropiada discusión de las contribuciones de las variables predictoras. Respecto a la espectroscopía infrarroja muchos autores se han limitado a escoger indiscriminadamente amplias regiones espectrales sin considerar que algunas propiedades fisicoquímicas podrían estar más relacionadas con unos grupos funcionales que con otros [4-7] o sin considerar que la repetibilidad de las intensidades IR no es la misma en todo el rango espectral. Por ejemplo la región  $3000-2850\text{ cm}^{-1}$  donde aparecen los modos de tensión de los grupos  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}$ , presenta una distribución de intensidades distinta en residuos pesados, crudos y fracciones livianas. De hecho, esta región podría ser tomada en cuenta para predecir la densidad en destilados medios ya que los grupos alifáticos predominan en estas fracciones. Por otro lado, el residuo micro-carbon (MCR) depende de la presencia de hidrocarburos aromáticos policondensados por ser los principales precursores de coque [8, 9]. Las intensidades de las bandas ubicadas en la región  $700-900\text{ cm}^{-1}$  podrían correlacionarse con la concentración de este tipo de moléculas.

Este trabajo sugiere que una apropiada discriminación de las regiones espectrales permite obtener modelos con mayor poder de predicción. No obstante, debido a la dramática complejidad estructural de los fondos de vacío que concentran miles de moléculas [10, 11], se debe acudir a herramientas quimiométricas para la escogencia de tales regiones. Determinar cuántas variables deben ser usadas en el modelado de una propiedad es un paso crítico. Desafortunadamente hasta ahora no existen reglas para tomar esta decisión. En general, si se usan pocas variables se podrían obtener modelos menos precisos y

si se emplean muchas variables (todo el espectro IR) los valores predichos podrían ser inestables, porque podrían incluirse regiones con baja relación señal/ruido [12]. El máximo número de variables que deben emplearse en el desarrollo de una calibración multivariable está relacionado con el número de intensidades distinguibles espectralmente. Las intensidades son espectralmente distinguibles si la varianza de absorciones entre los espectros de calibración es mayor que el ruido espectral.

En este trabajo se presenta una manera original de obtener modelos predictivos de 10 propiedades fisicoquímicas de fondos de vacío y fracciones de destilación molecular (DM) mediante el uso combinado de espectroscopía infrarroja en el modo de reflectancia total atenuada y regresión por mínimos cuadrados parciales. Se demostró que la reducción de las variables predictoras (intensidades espectrales) mejoró notablemente el poder de predicción de los modelos.

## **1. PARTE EXPERIMENTAL.**

### **1.1. Muestras.**

Un total de 200 muestras entre fondos de vacío de crudos colombianos, fracciones de destilación molecular y fracciones de extracción supercrítica con solvente fueron usadas en este trabajo. Los métodos IP y ASTM empleados para medir las propiedades fisicoquímicas modeladas junto con los valores aceptados de repetibilidad y reproducibilidad se muestran en la tabla 2.1. Los fondos de vacío fueron obtenidos siguiendo los métodos estándar de destilación ASTM 2892 y ASTM 5236-03. Todos los fondos de vacío presentaron puntos iniciales de ebullición mayores a 510°C. Las fracciones de destilación molecular fueron obtenidas usando una unidad de destilación molecular fílmica modelo KD-6-1S ensamblada por Chemtech-Services en las plantas piloto del Instituto Colombiano del Petróleo. Las fracciones de extracción supercrítica con solvente fueron obtenidas de una unidad

ensamblada en las plantas piloto del ICP utilizando hexano como solvente. Las muestras fueron divididas en muestras de calibración y predicción procurando tener mínimo una relación de 4 a 1. El número de muestras de calibración y predicción no fue el mismo para todas las propiedades debido a que no se disponía de los mismos análisis fisicoquímicos para todas las muestras. Para la realización de la pruebas de repetibilidad y reproducibilidad se escogieron cinco fondos de vacío (V, CL, G, U-250 y T) cuyas densidades cubrieron todo el rango de calibración.

**Tabla 2.1. Propiedades fisicoquímicas modeladas**

| Propiedad        | Método de referencia |  |
|------------------|----------------------|--|
| MCR              | ASTM 4530            |  |
| Densidad         | ASTM 4052            |  |
| Azufre           | ASTM 4294            |  |
| Saturados        | ASTM 2007            |  |
| Aromáticos       |                      |  |
| Resinas          |                      |  |
| Asfaltenos       |                      |  |
| Níquel           | ASTM 2258            |  |
| Vanadio          |                      |  |
| Nitrógeno básico | UOP 269              |  |

## 1.2. Adquisición de espectros infrarrojo.

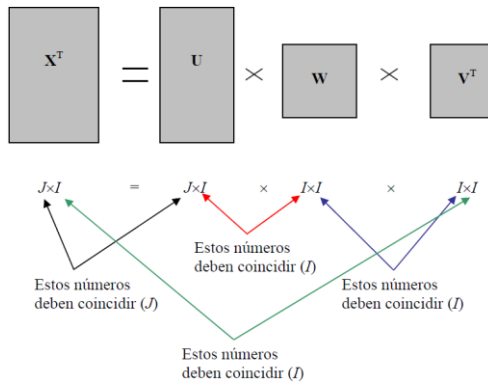
Los espectros MIR fueron adquiridos en un espectrómetro Shimadzu IR-Prestidge 21 con una resolución de  $8\text{ cm}^{-1}$  en el rango de  $4000\text{-}650\text{ cm}^{-1}$  como una acumulación de 32 barridos. El espectrómetro fue equipado con un detector DTGS (Sulfato de triglicina deuterado) y una celda ATR Pike-Miracle con cristal de diamante de reflexión simple y un ángulo de reflexión interna de

45°. Fue utilizada una prensa manual ajustable para asegurar el contacto entre las muestras sólidas y el cristal ATR. Después de cada medición la muestra remanente fue removida con un solvente orgánico de limpieza. El tiempo de adquisición para 32 barridos fue aproximadamente 15 segundos. Antes de la adquisición del espectro de cada muestra se adquirió el background de la fuente. Los archivos de los espectros fueron transformados al formato ASCII usando el software IR Solution, y exportados al software The Unscrambler X. De cada muestra se obtuvieron tres espectros IR. Un espectro adquirido con la resolución y el rango espectral mencionados da como resultado 870 intensidades IR.

### **1.3. Análisis de datos.**

#### **1.3.1. Regresión por mínimos cuadrados parciales**

Para la obtención de los modelos se empleó regresión por mínimos cuadrados parciales (PLSR). PLSR es un procedimiento usado para encontrar la estructura común entre una o más propiedades de las muestras (variables dependientes) y las intensidades espectrales (variables independientes). A diferencia de la regresión clásica por mínimos cuadrados que correlaciona una o varias concentraciones directamente con las señales espectrales, en la regresión por mínimos cuadrados parciales la correlación se realiza con la matriz de puntuaciones (scores). Estos scores comprimen la información espectral utilizando los vectores propios (eigenvectores) de la matriz cuadrada  $X^T X$ . Esta compresión consiste en proyectar los datos sobre los vectores propios de la matriz  $X^T X$ . La matriz  $X^T$  se puede descomponer en el producto de tres matrices como lo muestra la figura 2.1.

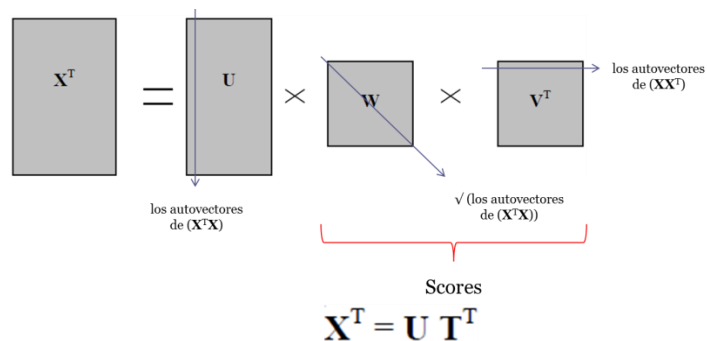


**Figura 2.1. Descomposición de la matriz de intensidades espectrales traspuesta ( $X^T$ )**

Las matrices  $U$  ( $J \times I$ ),  $W$  ( $I \times I$ ) y  $V$  ( $I \times I$ ) cumplen con las siguientes condiciones:

1. Las columnas de  $U$  y  $V$  son ortogonales, de modo que  $U^T \times U = I$ , y  $V^T \times V = I$
2. Las columnas de  $U$  son los vectores propios de  $(X^T X)$ , mientras que las columnas de  $V$  son los vectores propios de  $(X X^T)$ .
3. La matriz  $W$  es diagonal y sus elementos diagonales son las raíces cuadradas de los valores propios no negativos de  $(X^T X)$ . Miden la contribución a la variación espectral que puede ser explicada por cada una de las (nuevas) variables latentes de  $X$ .

El producto  $W \times V^T$  se define como la matriz de scores (figura 2.2)



**Figura 2.2. Obtención de la matriz de scores**

De esta manera T se obtiene como  $T = (U^T \times X^T)^T = X \times U$ . Dicha ecuación puede interpretarse diciendo que los scores constituyen la proyección de la matriz original de datos en el espacio de los loadings. Esta proyección logra reducir la dimensionalidad de la matriz original (de IxJ) a una matriz de scores más pequeña (de IxI). La matriz de scores presenta la ventaja de estar construida con columnas que son ortogonales entre sí. La ortogonalidad implica que el producto escalar de cualquier columna de T por cualquier otra columna es nulo. De esta forma el modelo que se genera está libre de los efectos de las colinealidades espectrales, porque se correlacionan las concentraciones con los scores, que pueden considerarse como un tipo especial de "espectros" que contiene las fuentes de variación espectral.

Para estimar las fuentes de variación se debe considerar la contribución relativa de cada componente principal a la variancia espectral total,

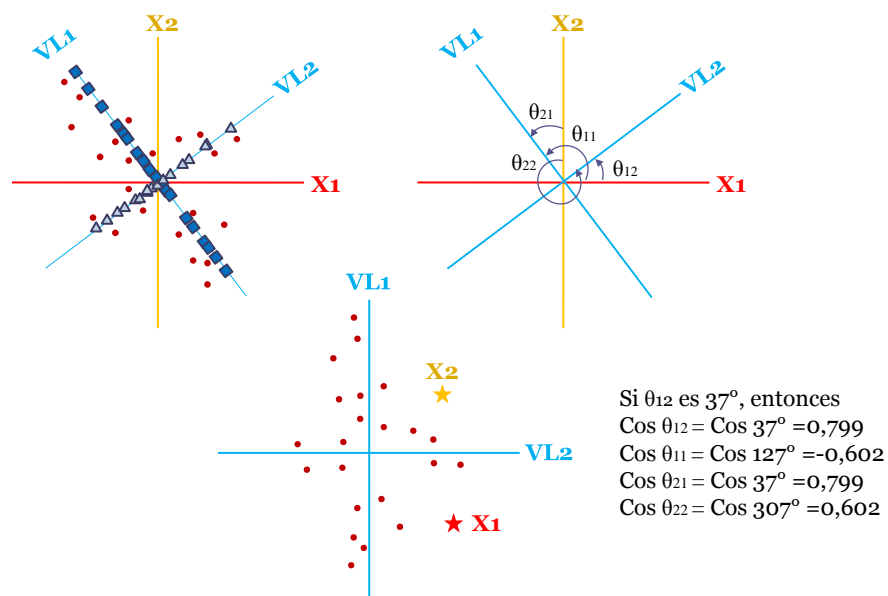
$$\% \text{ variancia explicada por las primeras } A \text{ variables latentes} = 100 * \frac{\sum_{i=1}^A W_i^2}{\sum_{i=1}^I W_i^2}$$

donde  $W_i$  es cada uno de los elementos diagonales de la matriz  $\mathbf{W}$ , y  $(W_i)^2$  es el correspondiente autovalor asociado a la variable latente i.

Dado que cada variable latente contribuye con una porción cada vez menor de la variancia total, usualmente se toma un número dado de primeros componentes (o variables latentes) que colectivamente aporten un determinado porcentaje de la variancia total.

Desde un punto de vista geométrico cada muestra puede ser vista como un vector descrito en un espacio n dimensional, siendo n el número de intensidades espectrales. Un modelo lineal PLS encuentra un nuevo sistema de coordenadas que contiene la variancia de las muestras y cuyos nuevos ejes reciben el nombre de variables latentes (LV). Por definición cada nuevo eje explica una menor variancia que el anterior, es decir, que el orden decreciente de variancia explicada es  $LV_1 > LV_2 > LV_3 > \dots > LV_M$  siendo M el último nuevo eje. Este es un procedimiento

de reducción dimensional porque los nuevos ejes contienen las varianzas en lugar de las variables originales reduciendo así la dimensionalidad de los datos. La figura 2.3 describe gráficamente la transformación de los ejes iniciales en variables latentes mediante una rotación de una serie de muestras descritas por dos intensidades ( $X_1$  y  $X_2$ ) aunque normalmente este procedimiento se usa cuando se tiene un número importante de variables  $X$ . Los cuadros y rectángulos sobre los ejes  $VL_1$  y  $VL_2$  en la figura 2.3 corresponden a las proyecciones de las muestras desde el espacio  $X_1$ - $X_2$  al espacio  $VL_1$ - $VL_2$ .



**Figura 2.3. Transformación de las variables  $X$  en variables latentes**

Todas las variables latentes por definición son ortogonales entre sí. La magnitud de los ángulos de rotación depende de cuánto y cómo varíe la propiedad o propiedades que deseen predecirse. La proyección de las muestras sobre cada variable latente corresponde a la puntuación (score), mientras que el coseno del ángulo entre cada variable  $X$  y cada variable latente se denomina carga (loading). De esta forma, en el nuevo sistema de coordenadas pueden ser descritas simultáneamente variables  $X$  (intensidades espectrales) y muestras.

La ubicación de las muestras a lo largo de cada variable latente se explica de acuerdo a la ubicación de las variables X en el nuevo sistema de coordenadas. Por ejemplo, las muestras están ubicadas en el lado positivo de VL<sub>1</sub> porque presentan un valor más alto de la variable X<sub>2</sub> que de la variable X<sub>1</sub>.

Matemáticamente, el algoritmo PLS se describe así:

1. Se proyecta la matriz de datos  $\mathbf{X}$  en el vector de concentraciones  $\mathbf{y}_n$ , obteniéndose el primer *weight loading factor*, que luego se normaliza a longitud unitaria  $\mathbf{w}_1 = \mathbf{X}^T \mathbf{y}_n / (\mathbf{y}_n^T \mathbf{y}_n)$ , seguido de normalización.
2. Se obtiene el primer score:  $\mathbf{t}_1 = \mathbf{X}^T \mathbf{w}_1$
3. Se obtiene el primer coeficiente de regresión:  $v_1 = \mathbf{t}_1^T \mathbf{y}_n / (\mathbf{t}_1^T \mathbf{t}_1)$
4. Se obtiene el primer loading  $\mathbf{p}_1$ :  $\mathbf{p}_1 = \mathbf{X}^T \mathbf{t}_1 / (\mathbf{t}_1^T \mathbf{t}_1)$
5. Se calculan los residuos espectrales y de concentración:
  1.  $\mathbf{e}_X^T = \mathbf{X}^T - \mathbf{t}_1 \mathbf{p}_1^T$
  2.  $\mathbf{e}_y = \mathbf{y}_n - v_1 \mathbf{t}_1$
6. Se sustituyen  $\mathbf{e}_X$  y  $\mathbf{e}_y$  por  $\mathbf{X}$  e  $\mathbf{y}_n$  respectivamente en el paso 1) y se continúa hasta llegar al número de VL's deseado de acuerdo a la validación cruzada de los datos de calibración.

### 1.3.2. Validación cruzada

La validación cruzada consiste en calibrar el modelo con todas las muestras de calibración excepto un pequeño subgrupo. Luego se predice la concentración de las muestras dejadas de lado, y se calcula el error cometido. Este cálculo se realiza utilizando un número creciente de variables latentes, desde uno hasta un cierto máximo establecido a voluntad. El procedimiento se repite hasta que todas

las muestras hayan sido dejadas de lado una vez. Para cada número de factores se calcula la suma de los cuadrados de los errores de predicción, que se acostumbra a llamar PRESS (por predicted error sum of squares). El número óptimo de VL's puede obtenerse cuando el PRESS no se reduce más. Si se emplean menos VL's que las necesarias se obtiene una situación poco deseable llamada subajuste de los datos. Emplear más VL's de las debidas se puede obtener un sobreajuste de los datos.

Al final, una vez se correlacionan las varianzas de cada variable X con la varianza de la propiedad Y se definen como coeficientes B (coeficientes de regresión) a aquellos coeficientes que multiplican a cada variable X para hallar la variable Y mediante la ecuación descrita en la figura 2.4.

$$y = X * b + e$$

El diagrama ilustra la ecuación  $y = X * b + e$  con los siguientes componentes:
 

- $y$ : Vector de salida de tamaño  $n$ .
- $X$ : Matriz de "Intensidades IR" de tamaño  $n \times m$ .
- $b$ : Vector de "Coeficientes B" de tamaño  $m$ .
- $e$ : Vector de error de tamaño  $n$ .

 Los índices  $n$ ,  $m$ ,  $1$  y  $1$  están etiquetados en verde y azul para indicar las dimensiones de los vectores y matrices.

**Figura 2.4. Representación de la ecuación final de regresión.**

#### 1.4. Modelado.

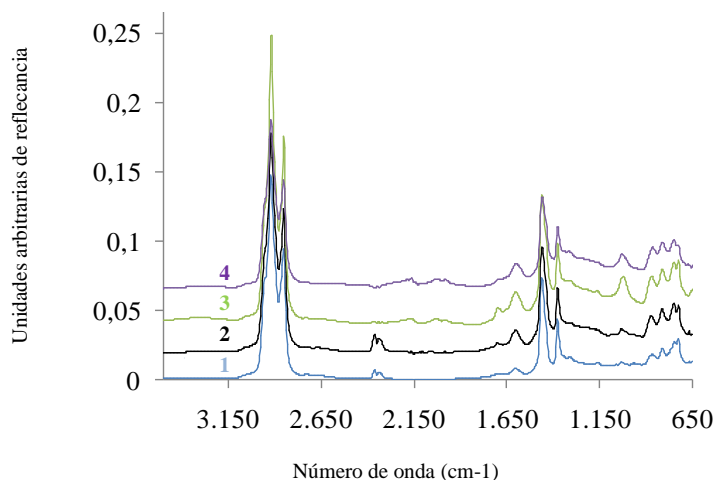
El modelado de todas las propiedades fue hecho en el software The Unscrambler X. Para obtener una primera aproximación al número óptimo de variables latentes se empleó validación cruzada. A su vez los modelos fueron evaluados con un grupo de muestras de predicción no tenidas en cuenta en la calibración y cuyos parámetros estadísticos también fueron calculados. La calidad de los modelos fue evaluada teniendo en cuenta los errores de calibración, validación cruzada, y predicción, así como el coeficiente de

regresión, y la pendiente (slope) y el corte del gráfico de valores predichos vs. valores medidos (offset).

## 2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 2.1. Características espectrales.

En términos generales, las muestras estudiadas presentaron un perfil infrarrojo con pequeñas diferencias en sus intensidades relativas. En la figura 2.5 están contenidos los espectros IR de muestras cuyo contenido de asfaltenos es de 0.00, 9.44, 19.1 y 31.3 %. La muestra 1 (asf=0.00%) corresponde a un condensado del proceso de destilación molecular y las muestras 2, 3, y 4 a fondos de vacío (asf=9.44, 19.1 y 31.3 %, respectivamente). Visualmente resulta casi imposible asociar la presencia de asfaltenos con alguna (s) banda (s) del espectro IR.



**Figura 2.5. Espectros IR de muestras con distinto contenido de asfaltenos.**

La tabla 2.2 contiene las asignaciones de las señales IR [13-16] que en su mayoría corresponden a enlaces Carbono-Hidrógeno. Esto es algo previsible ya que entre el 92 y el 94% en peso de las muestras están compuestas por estos dos elementos. Algunos grupos funcionales aparecen en varias regiones espectrales de acuerdo a sus modos vibracionales. Por ejemplo, los grupos

metilos pueden ser detectados en 2954 y 2894  $\text{cm}^{-1}$  debido a la tensión asimétrica y simétrica, y también en 1463 y 1376  $\text{cm}^{-1}$  debido a las flexiones asimétricas y simétricas, respectivamente. Del mismo modo, los grupos metilenos pueden ser detectados en 2912 y 2850  $\text{cm}^{-1}$  debido a tensiones asimétricas simétricas y debido a flexiones en 1469  $\text{cm}^{-1}$ . En la región 950-700  $\text{cm}^{-1}$  se observan las bandas de las flexiones fuera del plano para los enlaces aromáticos  $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$ . La banda alrededor de 870  $\text{cm}^{-1}$  sugiere la presencia de anillos aromáticos penta-sustituidos. La banda alrededor de 812  $\text{cm}^{-1}$  puede ser atribuida a sistemas que contienen dos o tres hidrógenos aromáticos adyacentes, es decir, a anillos tri y tetra sustituidos. La banda alrededor de 750  $\text{cm}^{-1}$  puede ser atribuida a sistemas que contienen cuatro hidrógenos aromáticos adyacentes, es decir, anillos aromáticos orto-sustituidos [17-19]. Un análisis detallado de esta región nos condujo a conclusiones importantes acerca del grado de condensación aromática de las muestras.

**Tabla 2.2. Asignaciones de las principales bandas IR de fondos de vacío**

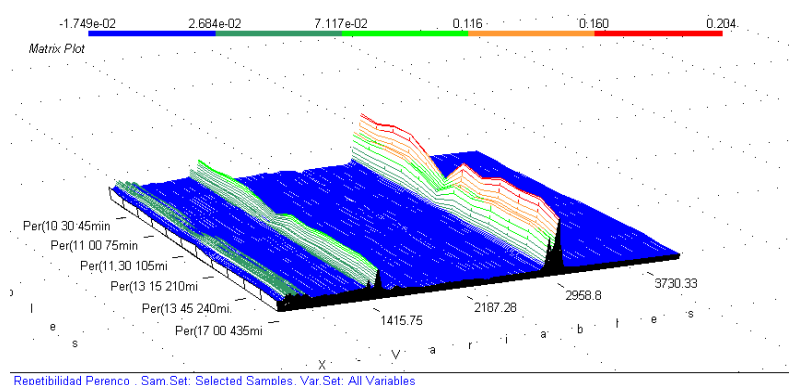
| Rango de la banda<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | Grupos funcionales  |
|---|---|
| 3625-3100                                 | Interacciones de puentes de hidrógeno   |
| 3090-3030                                 | (C-H) <sub>ar</sub> tensión   |
| 2954-2943                                 | R-CH <sub>3</sub> tensión asimétrica  |
| 2924-2916                                 | R <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> - tensión asimétrica                                 |
| 2900-2881                                 | R <sub>3</sub> (C-H) <sub>al</sub> tensión  |
| 2877-2858                                 | R-CH <sub>3</sub> tensión simétrica   |
| 2858-2846                                 | R <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> - tensión simétrica                                  |
| 1632-1700                                 | (C=O) tensión   |
| 1578-1628                                 | (C $\approx$ C) <sub>ar</sub> tensión   |
| 1473-1500                                 | R <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> - flexión simétrica                                  |
| 1423-1469                                 | RCH <sub>3</sub> flexión simétrica  |
| 1395-1370                                 | RCH <sub>3</sub> flexión asimétrica   |
| 1150-1070                                 | (C-O-C) <sub>al</sub> tensión   |
| 1275-1200                                 | (C-O-C) <sub>ar</sub> tensión   |
| 1060-970                                  | (S-O) tensión   |
| 844-898                                   | C <sub>ar</sub> -H (1H) flexión fuera del plano                                     |
| 783-841                                   | C <sub>ar</sub> -H (2 or 3H) flexión fuera del plano de 2 a 3 hidrógenos adyacentes |
| 740-780                                   | C <sub>ar</sub> -H (4H) flexión fuera del plano de 4 hidrógenos adyacentes          |
| 720-736                                   | R(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -R; rocking cuando n>3                             |

Finalmente la banda aguda alrededor de  $720 \text{ cm}^{-1}$  es la responsable del movimiento “rocking” de cadenas alifáticas con más de tres metilenos contiguos.

## 2.2. Pre-tratamiento de los espectros ATR-MIR.

El aspecto físico es una variable importante en la adquisición de espectros MIR-ATR, ya que la muestra debe estar en contacto íntimo con el cristal mientras el haz IR interactúa con ella algo que se consigue con muestra

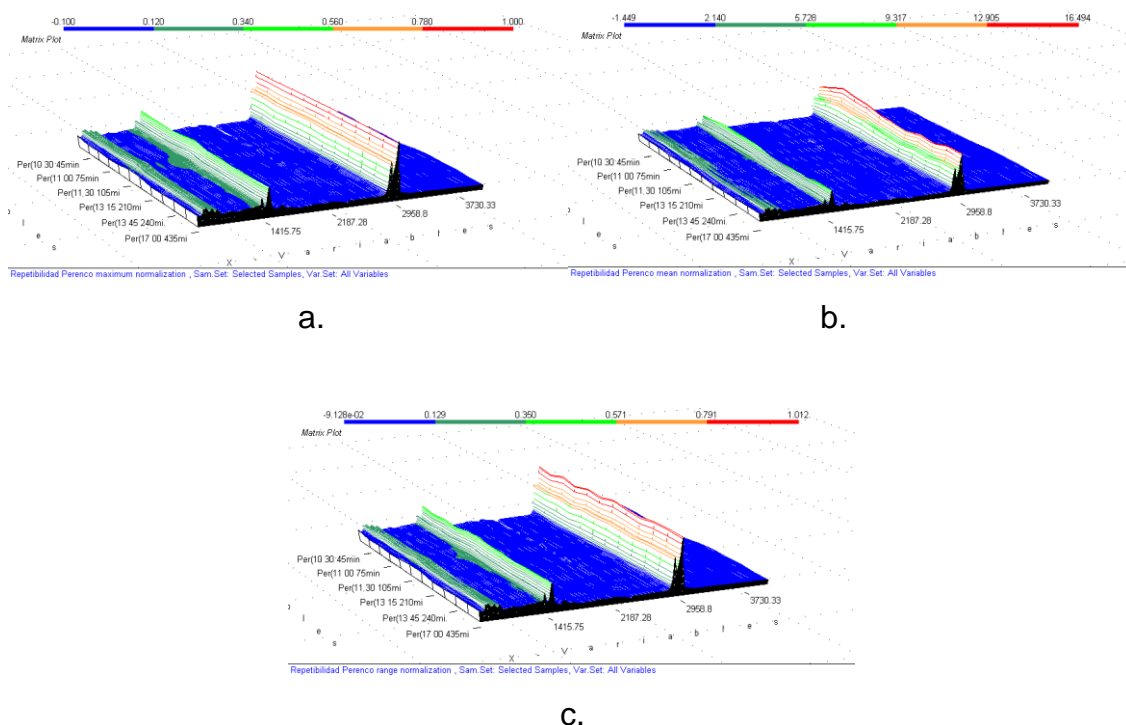
líquidas pero no con muestras sólidas. Debido a que los fondos de vacío presentan aspectos físicos variables desde sólidos de lustre vítreo hasta líquidos altamente viscosos, se escogió el fondo de vacío Perenco (200353721) por ser un sólido para determinar el pre-tratamiento que debería realizarse a todos los demás espectros IR. Se adquirieron 10 espectros el mismo día a intervalos de 30 minutos aproximadamente. El aspecto de los espectros originales se muestra en la figura 1.6. El primer pretratamiento hecho fue normalización.



**Figura 2.6. Espectros originales MIR-ATR del FV Perenco**

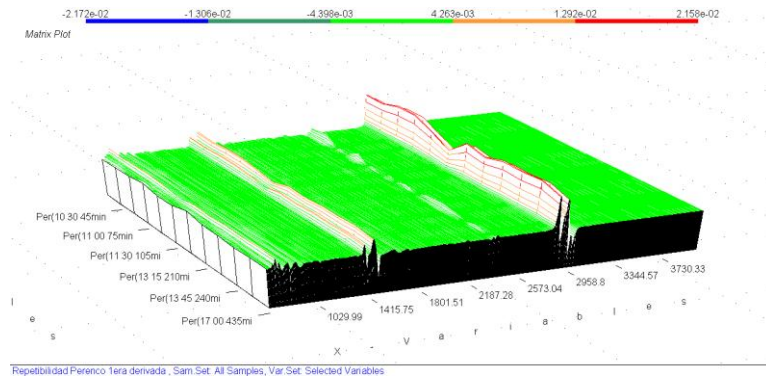
La normalización es una manera de escalar de los espectros. El software The Unscrambler permite realizar varios tipos de normalización entre los cuales están: *Maximum normalization* que consiste en dividir cada una de las intensidades por la intensidad máxima (figura 2.7a). En nuestro caso este valor corresponde a la intensidad del pico  $2924\text{ cm}^{-1}$ . *Mean normalization* que consiste en dividir el espectro por el valor medio de las intensidades (figura 2.7b). *Range normalization* que consiste en dividir cada una de las intensidades de los espectros por la diferencia entre el valor máximo y el valor mínimo (figura 2.7c).

De la figura 2.7 se puede afirmar que ninguna de las tres normalizaciones por si solas reduce la variación espectral, por lo cual se concluye que el solo proceso de normalización no garantiza la repetibilidad espectral en un fondo de vacío sólido.



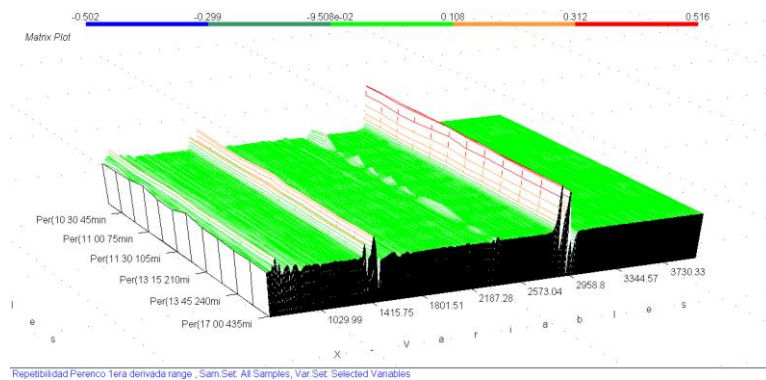
**Figura 2.7. Espectros MIR-ATR del FV Perenco normalizados con a. maximum normalization; b. mean normalization; c. range normalization**

Ya que la primera derivada remueve los efectos de la línea base y mantiene la relación entre la absorción y la concentración de los grupos funcionales, los espectros fueron sometidos a primera derivada (figura 2.8). De acuerdo a la figura 2.8 se puede ver que en las regiones alifáticas ( $3000-2800\text{ cm}^{-1}$  y  $1750-1300\text{ cm}^{-1}$ ) permanece una alta varianza.



**Figura 2.8. Primera derivada de los espectros MIR-ATR del FV Perenco**

Finalmente y luego de probar distintas opciones como suavizado y corrección de línea base, entre otras, la subsecuente normalización de los datos obtenidos de la primera derivada permitió obtener una mejoría de la varianza en las zonas alifáticas (figura 2.9)



**Figura 2.9. Espectros MIR-ATR del FV 16 procesados con primera derivada y posterior normalización con “range normalization”**

Para cada pretratamiento se calculó la desviación estándar relativa (RSD) de las intensidades de tres bandas de interés, cuyos valores están contenidos en la tabla 2.3.

**Tabla 2.3. Desviaciones estándar relativas con diferentes tipos de normalización.**

|         |                            | <b>2916 cm<sup>-1</sup></b> | <b>1465 cm<sup>-1</sup></b> | <b>894 cm<sup>-1</sup></b> |
|---------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| RSD (%) | Datos originales           | 15.1                        | 12.0                        | 9.57                       |
|         | Range normalization        | 3.14                        | 5.48                        | 10.2                       |
|         | Mean normalization         | 9.37                        | 9.36                        | 11.3                       |
|         | Maximum normalization      | 0.367                       | 4.71                        | 10.1                       |
|         | Range norm+1era derivada   | 17.6                        | 12.6                        | 10.6                       |
|         | 1era derivada + range norm | 4.17                        | 4.50                        | 7.42                       |

Los picos 2916, 1465 y 894 cm<sup>-1</sup> fueron escogidos para calcular la RSD porque hacen parte de las tres regiones espectrales más características de los fondos de vacío. A partir de los datos de la tabla 2.3, se concluyó que al realizar derivación y posterior range normalization se mejoró la repetibilidad de las intensidades en virtud de la disminución del RSD.

### **2.3. Escogencia de las intensidades de alta precisión.**

Después de someter a todos los espectros a derivación y posterior range normalization, se calculó la desviación estándar relativa (RSD) de todas las intensidades espectrales de 10 muestras con densidades desde API= 1 hasta API= 19. Se determinó que 197 de las 870 intensidades espectrales tuvieron desviaciones estándar menores al 15% para 10 repeticiones. Estas 197 fueron las variables independientes con las que se construyeron los modelos de partida y están contenidas en las regiones 3150-2800 cm<sup>-1</sup> y 1700-680 cm<sup>-1</sup>.

### **2.4. Construcción de los modelos.**

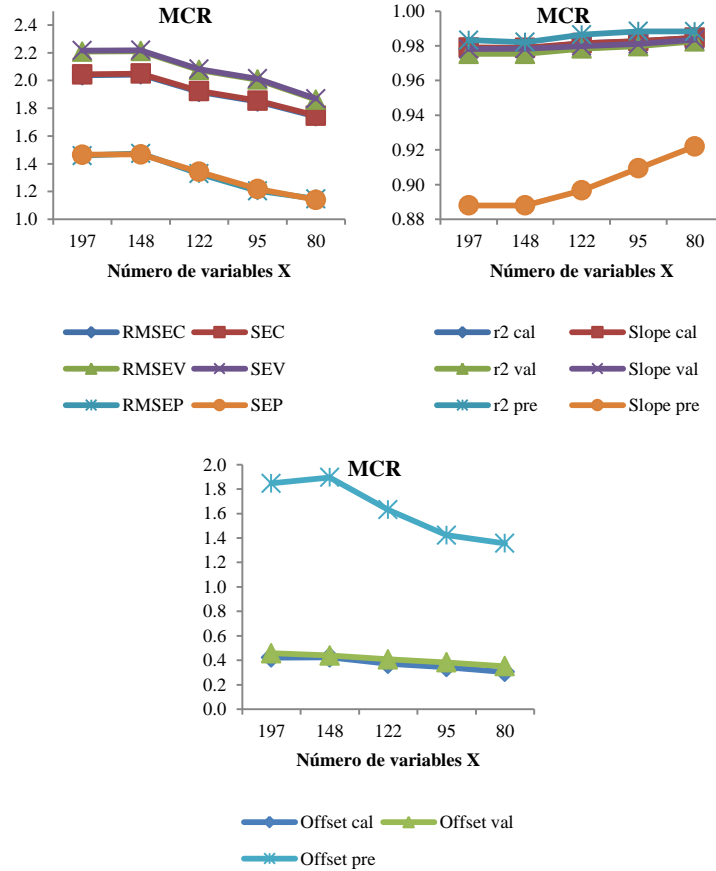
Los modelos siguientes se construyeron excluyendo las intensidades con coeficientes B inferiores a un 10% relativo al coeficiente B máximo para la

variable latente óptima según validación cruzada. Este procedimiento se repitió de forma sistemática hasta obtener modelos con errores mínimos de calibración y validación, y coeficientes de regresión máximos para cada una de las 10 propiedades. Cuando se excluyeron muestras, no se modificó el número de intensidades IR (variables X). Dos tipos de muestra atípicas pueden ser identificadas durante los procedimientos de calibración y validación. El primero, corresponde a muestras de composición relativa extrema y que no pueden ser bien modeladas. El segundo, corresponde a muestras cuyas propiedades Y medidas difieren significativamente del resto del grupo debido a un error en la medida de la propiedad, un error en la medida espectral o un error de transcripción del dato. En todos los casos las muestras que fueron excluidas correspondieron a este grupo. La optimización de los modelos para cada propiedad se llevó a cabo a través de la reducción de variables X y la exclusión de muestras atípicas. Lo deseable para cualquier modelo es que los RMSE de calibración, validación y predicción sean mínimos, las pendientes y los coeficientes de regresión tiendan a 1, y los offsets (el corte con el eje y en el gráfico de valores predichos vs medidos) tiendan a cero. En general, las tendencias fueron las mismas para los valores de calibración y validación cruzada (que a partir de este momento llamaré simplemente validación) en todos los modelos, pero no para los valores de predicción.

#### **2.4.1. Residuo de carbón-micro (MCR)**

Los modelos para la predicción del MCR se construyeron partiendo de 68 muestras de calibración y no fueron excluidas muestras como atípicas. La calidad de los modelos se evaluó con 3 VL y se emplearon 42 muestras para la predicción. La figura 2.10 muestra que los SEC, SEV y SEP, y los RMSEC, RMSEV y RMSEP se redujeron por la reducción de las variables X. El mejor modelo para predecir el contenido de MCR fue el obtenido con 80 variables X

en el cual todos los coeficientes de regresión se incrementaron, y los errores fueron mínimos.

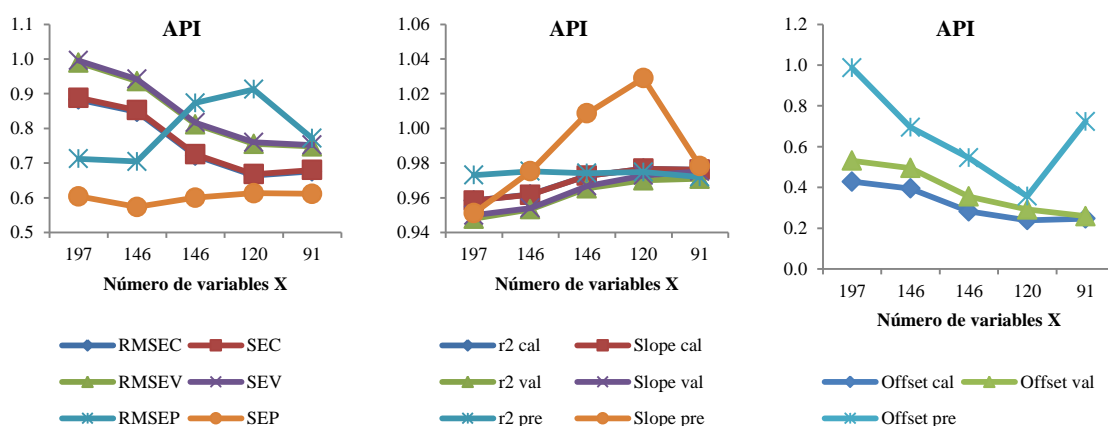


**Figura 2.10. Variación de los parámetros de calidad de los modelos de MCR**

### 2.4.2. Gravedad API

Los modelos para la predicción de la gravedad API se construyeron partiendo de 40 muestras de calibración. La calidad de los modelos se evaluó con 4 VL y se emplearon un total de 37 muestras para la predicción. La figura 2.11 muestra que los SEC y SEV, y los RMSEC y RMSEV se redujeron por la reducción de las variables X. Sin embargo, así no ocurrió con los datos de

predicción. La exclusión de 3 muestras (atípicas) desestabilizó el modelo al incrementarse la desviación estándar de los residuales (SEP) y la raíz cuadrada media del error de predicción (RMSEP). Tomando en cuenta estos resultados no resulta claro cuál modelo fue el más apropiado. Sin embargo, los modelos obtenidos con 146 (antes de la exclusión de las muestras) y 91 variables X presentaron coeficientes de regresión y pendientes (slopes) más cercanos a 1, así como errores bajos. Se escogió el modelo con 146 variables antes de la exclusión de muestras.

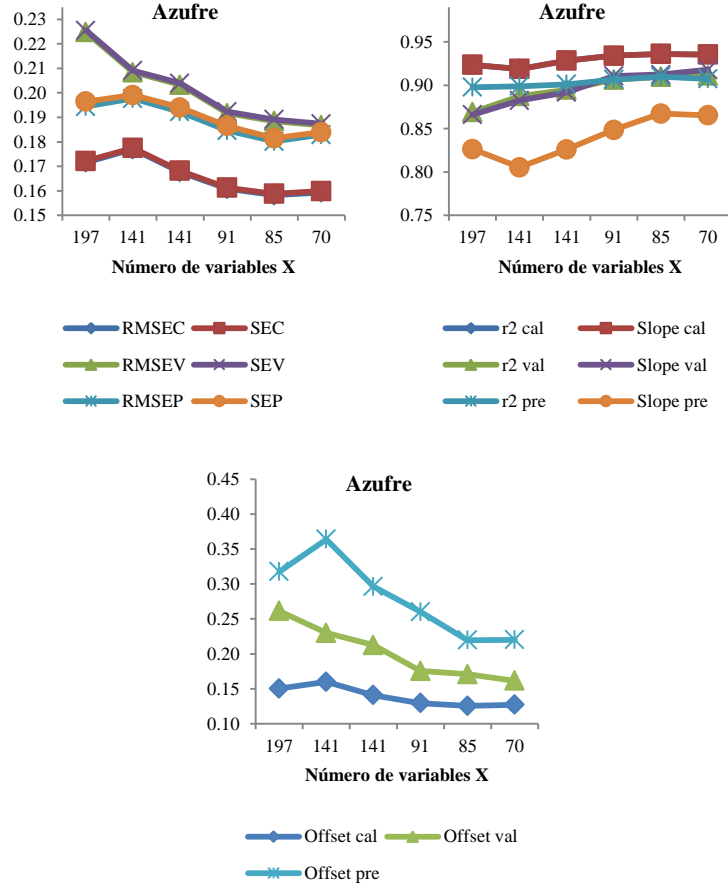


**Figura 2.11. Variación de los parámetros de calidad de los modelos de API**

### 2.4.3. Azufre

Los modelos para la predicción del azufre se construyeron partiendo de 70 muestras de calibración y fue excluida 1 muestra como atípica. La calidad de los modelos se evaluó con 9VL y se emplearon un total de 44 muestras para la predicción. Los errores y las desviaciones estándar de los residuales de calibración, validación y predicción (figura 2.12) se redujeron hasta 85 variables y luego se incrementaron levemente con 70 variables X. Esta misma tendencia se vio con los valores de coeficientes de regresión y pendientes los cuales se incrementaron hasta 85 variables y se redujeron levemente con 70 variables.

De esta forma se puede concluir que el modelo más apropiado para la predicción del azufre fue el construido con 85 variables.

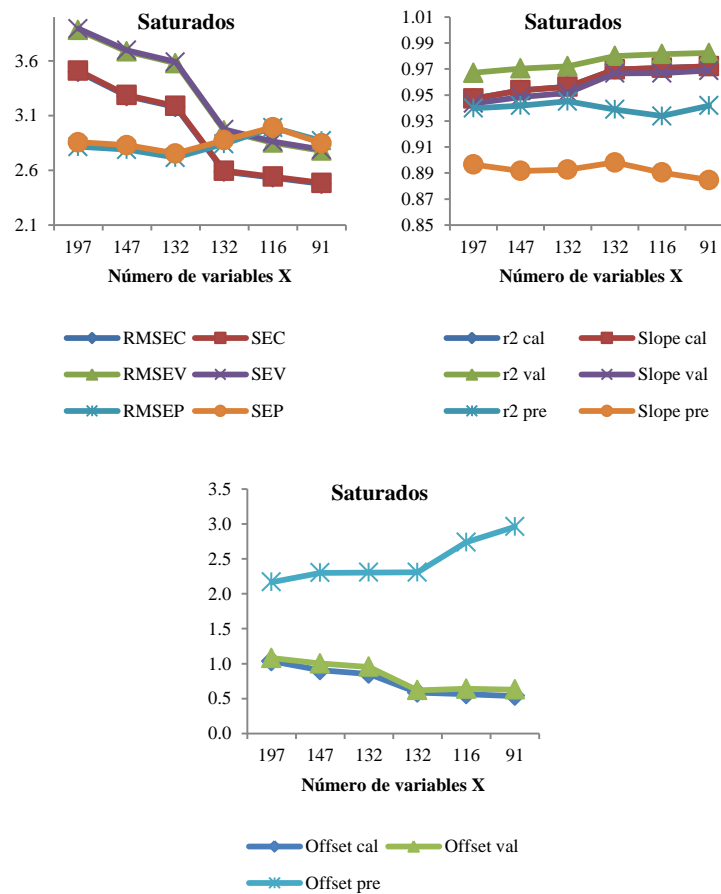


**Figura 2.12. Variación de los parámetros de calidad de los modelos de azufre**

#### 2.4.4. Saturados

Los modelos para la predicción de saturados se construyeron partiendo de 81 muestras de calibración y fueron excluidas 7 muestras como atípicas. La calidad de los modelos se evaluó con 6VL y se emplearon un total de 34 muestras para la predicción. Si bien la reducción de las variables llevó a un mejoramiento de los modelos para los datos de calibración y validación, se

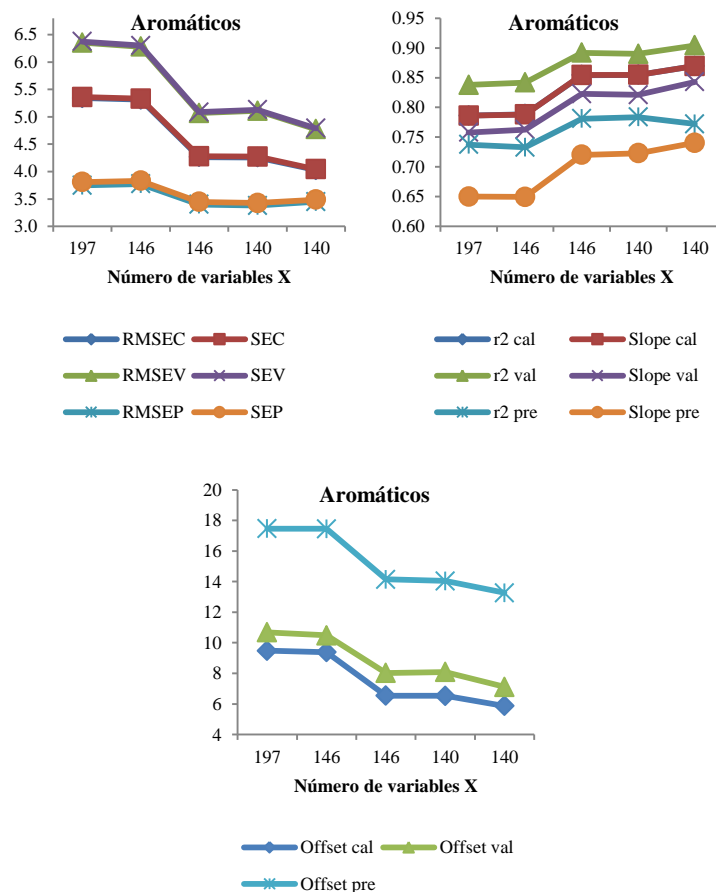
observó una mayor reducción de los errores de calibración y validación con la exclusión de las muestras atípicas (figura 2.13). Sin embargo, el RMSEP, el SEP y el offset de predicción se incrementaron, y el coeficiente de regresión y la pendiente se disminuyeron, luego de la exclusión. Por estas razones, se escogió el modelo con 132 variables sin la exclusión de las muestras como el óptimo.



**Figura 2.13. Variación de los parámetros de calidad de los modelos de saturados**

### **2.4.5. Aromáticos**

Los modelos para la predicción de aromáticos se construyeron partiendo de 81 muestras de calibración y fueron excluidas 10 muestras como atípicas. La calidad de los modelos se evaluó con 9VL y se emplearon un total de 32 muestras para la predicción. Para este caso fue necesario realizar dos exclusiones de muestras atípicas a 146 y a 140 variables X, ya que no se mejoraron los modelos con la reducción de las variables (figura 2.14). El modelo con 140 variables se escogió como el óptimo. Debe anotarse que esta fue una de las propiedades con las que se dificultó más la obtención del modelo final, algo que podría deberse (1) a una pobre calidad de los datos medidos o (2) a una posible no linealidad de las correlaciones entre las intensidades espectrales y el contenido de aromáticos.

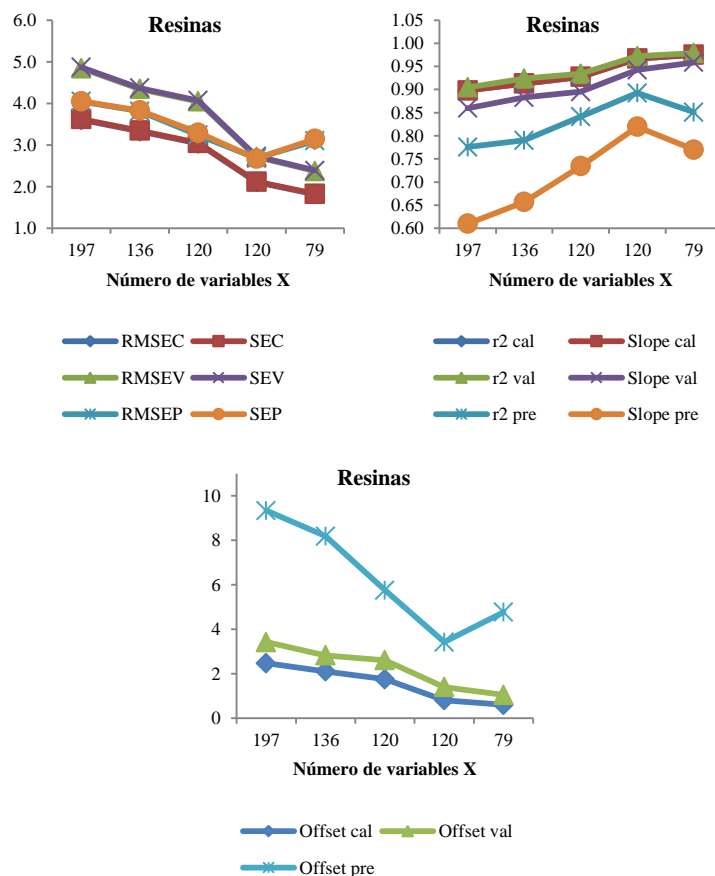


**Figura 2.14. Variación de los parámetros de calidad de los modelos de aromáticos**

### 2.4.6. Resinas.

Los modelos para la predicción de resinas se construyeron partiendo de 81 muestras de calibración y fueron excluidas 7 muestras como atípicas. La calidad de los modelos se evaluó con 8VL y se emplearon un total de 27 muestras para la predicción. Como puede verse en la figura 2.15, la reducción de las variables produjo una reducción de los errores de calibración y validación, un aumento en los coeficientes de regresión y pendiente y una disminución en el offset para todos los modelos. En cuanto a la predicción, el mínimo de los errores, el máximo del coeficiente de regresión y slope, y el

mínimo del offset se consiguió con el modelo de 120 variables luego de la exclusión de las muestras atípicas. Éste fue el modelo escogido como óptimo.

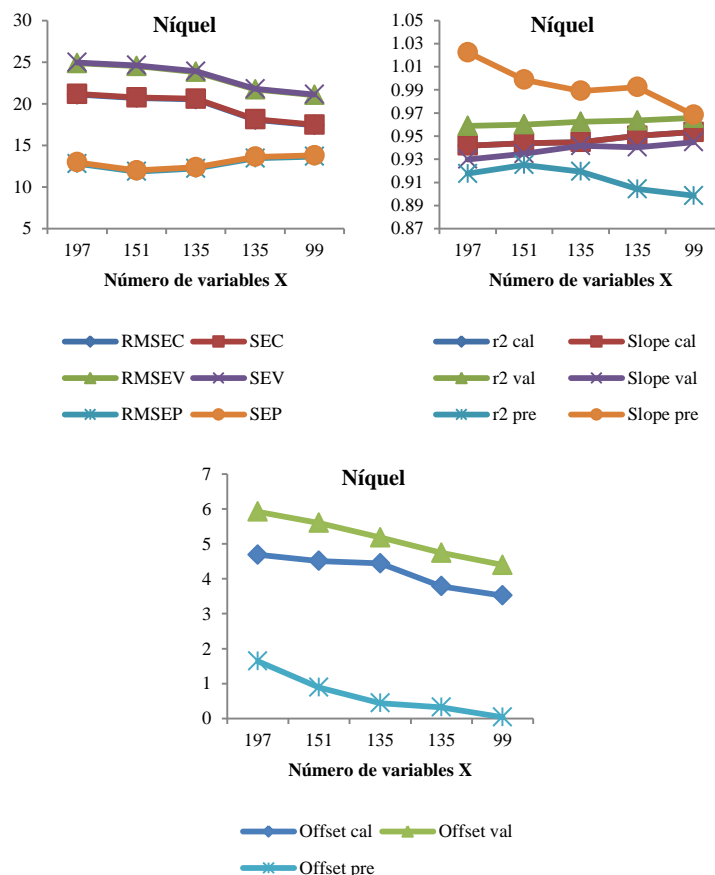


**Figura 2.15. Variación de los parámetros de calidad de los modelos de resinas**

### 2.4.7. Níquel

Los modelos para la predicción de níquel se construyeron partiendo de 49 muestras de calibración. La calidad de los modelos se evaluó con 5VL y se emplearon un total de 35 muestras para la predicción. De forma análoga al caso de saturados, si bien la reducción de las variables llevó a un mejoramiento de los modelos según los datos de calibración y validación, luego de la exclusión de 4 muestras (atípicas) se apreció un deterioro de la exactitud

de los modelos por el incremento del RMSEP y SEP y por la disminución del coeficiente de regresión de predicción (figura 2.16). Por lo tanto el modelo con 135 variables sin la exclusión de las muestras se escogió como el óptimo.

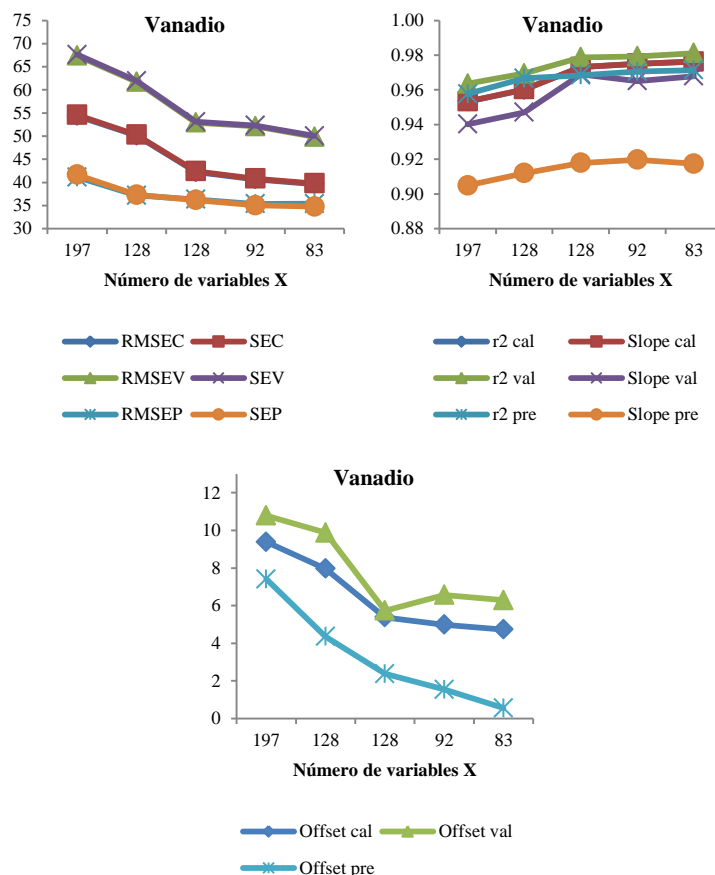


**Figura 2.16. Variación de los parámetros de calidad de los modelos de níquel**

### 2.4.8. Vanadio

Los modelos para la predicción de vanadio se construyeron partiendo de 49 muestras de calibración luego de excluir 4 muestras como atípicas. La calidad de los modelos se evaluó con 8VL y se emplearon un total de 31 muestras para la predicción. En este caso la reducción de las variables conllevó a una optimización de los modelos, ya que los errores se redujeron, los coeficientes

de regresión y las pendientes convergieron a 1, y los cortes de calibración, validación y predicción se redujeron (figura 2.17). El modelo óptimo fue el construido con 83 variables X.

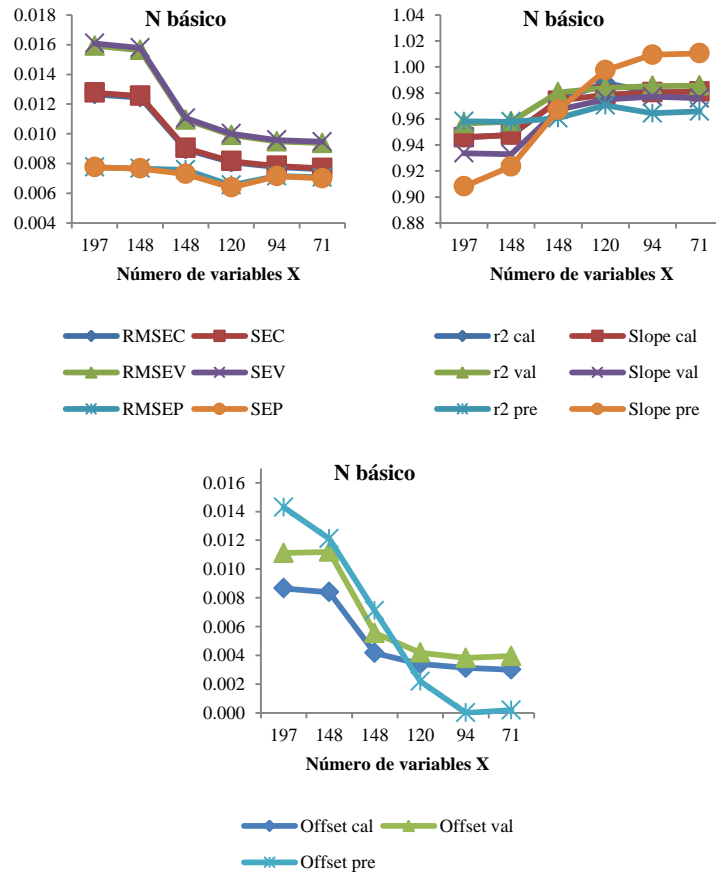


**Figura 2.17. Variación de los parámetros de calidad de los modelos de vanadio**

#### 2.4.9. Nitrógeno básico.

Los modelos para la predicción del nitrógeno básico se construyeron partiendo de 33 muestras de calibración y fueron excluidas 2 muestras como atípicas. La calidad de los modelos se evaluó empleando 8VL y se emplearon un total de

29 muestras para la predicción. En este caso y según la figura 2.18, la reducción de las variables conllevó a una optimización en el modelo con 120 variables si se toma en cuenta que los coeficientes de regresión y las pendientes convergieron a 1 y el error de predicción presentó un mínimo con tal número de variables.



**Figura 2.18. Variación de los parámetros de calidad de los modelos de N básico**

Finalmente, el modelo para la predicción del contenido de asfaltenos se discutió ampliamente en la publicación adjunta a este trabajo [13].

Luego de escoger el número óptimo de variables X, se procedió a escoger el número óptimo de variables latentes. En la figura 2.19 se aprecian las

tendencias de los parámetros estadísticos de predicción ( $R^2$ , slope, RMSEP, SEP y offset) para cada modelo. El número de VL escogido fue aquel que mostró valores mínimos para RMSEP, SEP y offset, y valores cercanos a 1 para  $R^2$  y slope, como se discutió en la sección anterior. Cabe señalar que en ninguno de los casos el número de variables latentes obtenido de las gráficas de optimización coincidió con el obtenido según el criterio de validación cruzada.

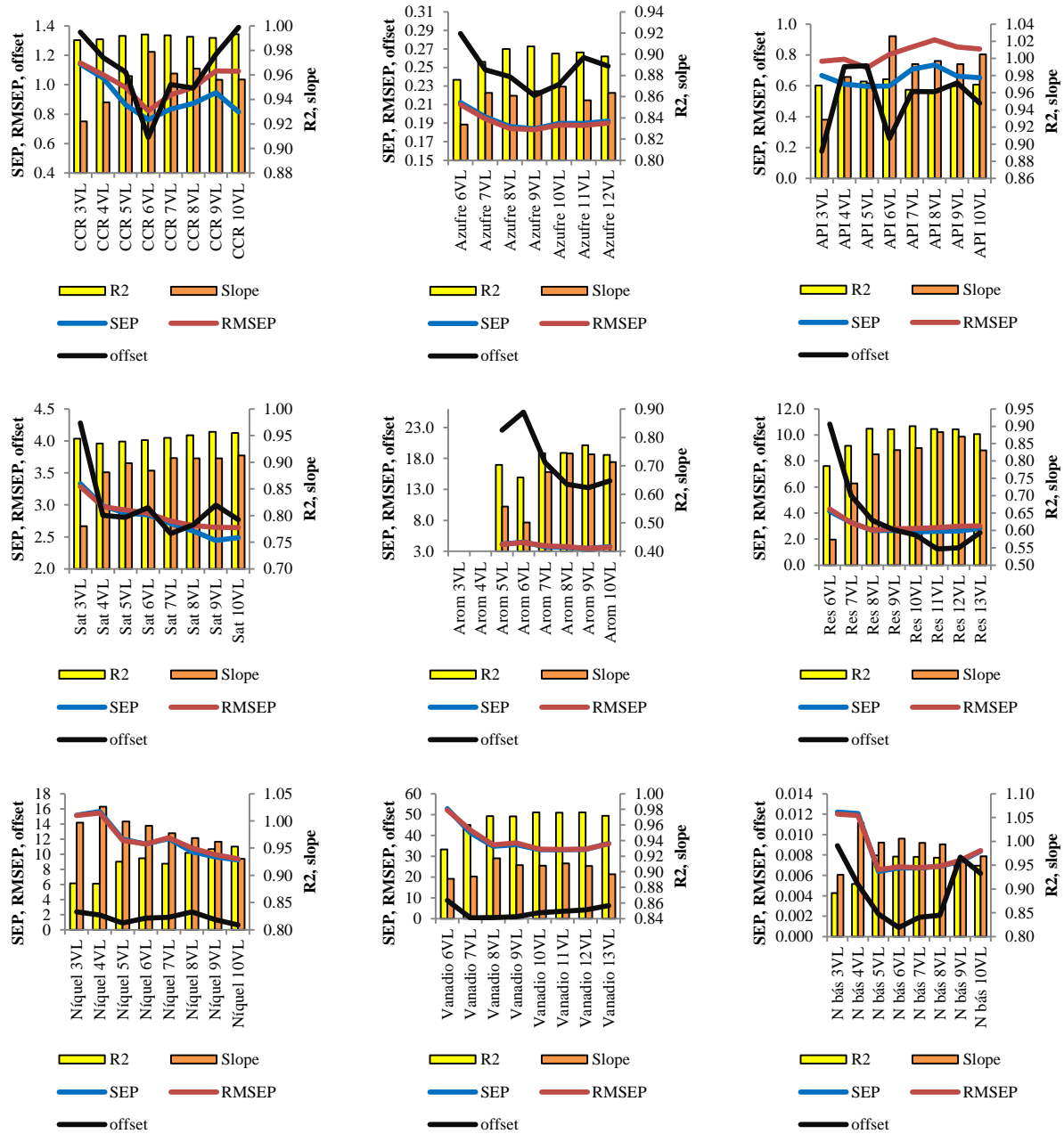


Figura 2.19. Optimización de las variables latentes de los modelos.

La tabla 2.4 resume los resultados de los modelos finales. En el anexo 3 están las gráficas de dispersión de los modelos.

**Tabla 2.4. Modelos finales para la predicción de propiedades fisicoquímicas a partir de MIR-ATR y PLS-R.**

|           | Propiedad        | Rango de calibración |       | Unidades | Variables X | VL´s | R <sup>2</sup> <sub>p</sub> | RMSEP  | SEP    |
|-----------|------------------|----------------------|-------|----------|-------------|------|-----------------------------|--------|--------|
|           |                  | Min                  | Máx   |          |             |      |                             |        |        |
| <b>1</b>  | MCR              | 1.04                 | 61.10 | % peso   | 80          | 6    | 0.99                        | 0.822  | 0.761  |
| <b>2</b>  | API              | 1.1                  | 17.5  | na       | 146         | 5    | 0.97                        | 0.718  | 0.597  |
| <b>3</b>  | Azufre           | 0.33                 | 3.65  | % peso   | 85          | 9    | 0.91                        | 0.183  | 0.184  |
| <b>4</b>  | Saturados        | 0.81                 | 55.17 | % peso   | 132         | 9    | 0.96                        | 2.65   | 2.45   |
| <b>5</b>  | Aromáticos       | 21.41                | 66.6  | % peso   | 140         | 9    | 0.77                        | 3.45   | 3.50   |
| <b>6</b>  | Resinas          | 4.32                 | 54.89 | % peso   | 120         | 8    | 0.89                        | 2.68   | 2.68   |
| <b>7</b>  | Asfaltenos*      | 0                    | 41.96 | % peso   | 59*         | 6*   | 0.98*                       | 1.24*  | 1.25   |
| <b>8</b>  | Níquel           | 2.36                 | 240   | mg/kg    | 135         | 10   | 0.94                        | 9.38   | 9.22   |
| <b>9</b>  | Vanadio          | 3.47                 | 967   | mg/kg    | 83          | 8    | 0.97                        | 35.4   | 34.8   |
| <b>10</b> | Nitrógeno básico | 0.071                | 0.289 | % peso   | 120         | 5    | 0.97                        | 0.0065 | 0.0064 |

\*Los valores del modelo de asfaltenos fueron tomados de la referencia 13

## 2.5. Repetibilidad y reproducibilidad.

La repetibilidad se define como la desviación estándar de un grupo de mediciones realizadas usando el mismo procedimiento técnico de operación por un mismo analista en un intervalo corto de tiempo [12]. Para este trabajo, este intervalo de tiempo fue de 1 día (diciembre 28 de 2009) en el cual fueron adquiridos 10 espectros de cada una de las 5 muestras escogidas. . La tabla 2.5 muestra el promedio, la desviación estándar y los valores mínimo y máximo de los valores predichos.

**Tabla 2.5. Repetibilidad (n=10) de cada modelo empleando cinco fondos de vacío.**

|        | V     |       |       |       | CL    |       |       |       | U-250 |       |       |       | G     |       |       |       | T     |       |       |       |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|        | Prom  | SD    | Máx   | Mín   | Prom  | SD    | Máx   | Mín   | Prom  | SD    | Máx   | Mín   | Prom  | SD    | Máx   | Mín   | Prom  | SD    | Máx   | Mín   |
| API    | 3,3   | 0,4   | 3,8   | 2,7   | 5,7   | 0,5   | 6,5   | 5,3   | 7,2   | 0,1   | 7,4   | 7,0   | 8,9   | 0,4   | 9,2   | 7,9   | 11,4  | 0,2   | 11,6  | 11,1  |
| Azufre | 2,21  | 0,10  | 2,36  | 2,01  | 1,45  | 0,10  | 1,56  | 1,32  | 1,65  | 0,08  | 1,84  | 1,57  | 1,48  | 0,04  | 1,54  | 1,43  | 0,95  | 0,05  | 1,05  | 0,86  |
| MCR    | 27,9  | 0,5   | 28,4  | 26,9  | 28,3  | 0,6   | 29,1  | 27,5  | 23,2  | 0,4   | 24,1  | 22,6  | 19,3  | 0,6   | 20,2  | 18,2  | 19,4  | 0,5   | 20,1  | 18,7  |
| Sat    | 7,0   | 0,9   | 8,4   | 5,8   | 10,8  | 1,1   | 12,4  | 9,5   | 13,1  | 0,6   | 13,8  | 11,9  | 14,9  | 1,0   | 16,8  | 13,2  | 22,0  | 0,9   | 23,2  | 20,0  |
| Arom   | 37,9  | 4,0   | 44,0  | 31,7  | 40,2  | 3,8   | 45,2  | 33,3  | 47,6  | 3,0   | 51,2  | 42,7  | 52,5  | 1,6   | 56,0  | 50,5  | 54,3  | 1,3   | 56,6  | 52,4  |
| Res    | 36,4  | 0,6   | 37,1  | 35,1  | 34,0  | 1,0   | 35,8  | 32,5  | 30,2  | 0,7   | 31,4  | 29,3  | 26,8  | 0,4   | 27,6  | 26,2  | 22,8  | 0,5   | 23,6  | 22,2  |
| Asf    | 19,3  | 0,5   | 20,0  | 18,6  | 18,1  | 0,3   | 18,5  | 17,3  | 10,6  | 0,4   | 11,3  | 10,0  | 6,3   | 0,4   | 7,0   | 5,6   | 6,5   | 0,5   | 7,6   | 5,6   |
| N bás  | 0,349 | 0,007 | 0,361 | 0,340 | 0,291 | 0,004 | 0,296 | 0,283 | 0,276 | 0,006 | 0,287 | 0,270 | 0,249 | 0,003 | 0,255 | 0,245 | 0,179 | 0,003 | 0,186 | 0,174 |
| V      | 310   | 27    | 340   | 266   | 173   | 23    | 217   | 143   | 149   | 17    | 180   | 116   | 95    | 19    | 125   | 69    | 2     | 6     | 18    | 0     |
| N      | 154   | 10    | 165   | 132   | 134   | 5     | 146   | 127   | 104   | 4     | 108   | 97    | 89    | 4     | 95    | 81    | 40    | 4     | 50    | 33    |

Si bien no se obtuvieron precisiones similares para todas las muestras como una consecuencia de las diferencias en el aspecto físico que afecta la obtención del espectro IR, no se puede rechazar la hipótesis de normalidad de los datos. Las mayores desviaciones relativas al promedio se presentaron para los modelos de aromáticos y vanadio lo cual podría explicarse al considerar sus altos RMSE de calibración, validación y predicción.

A su vez la reproducibilidad, definida como la desviación estándar de un grupo de mediciones usando un mismo procedimiento en un intervalo largo de tiempo por diferentes analistas, se realizó cuatro meses después (abril 22-23 de 2010) con la ayuda de dos analistas del laboratorio de Química de Producción del ICP quienes adquirieron 7 espectros de cada una de las muestras. La comparación de las desviaciones estándar para determinar la normalidad entre los datos se hizo a través de la prueba de Kolmogorov-Smirnov o prueba K-S.

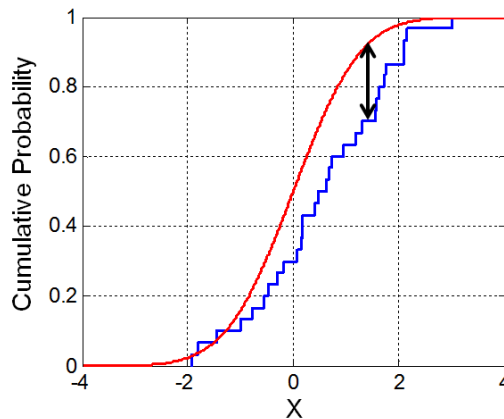
Ésta es una prueba no paramétrica que se utiliza para determinar si un grupo de datos presenta una distribución normal del error al cuantificar la distancia entre la función de distribución empírica de un grupo de datos y la función de distribución acumulativa de una distribución de referencia. Esta prueba permite establecer si un grupo de muestras proviene de una misma distribución. La función de distribución empírica  $F_n$  para  $n$  variables independientes e idénticamente distribuidas al azar  $X_i$  se define como

$$F_n(x) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n I_{X_i \leq x}$$

Donde  $I_{X_i \leq x}$  es la función indicador igual a 1 si  $X_i \leq x$  o cero de otra manera. La estadística K-S para una función de distribución  $F(x)$  es

$$D_n = \sup_x |F_n(x) - F(x)|$$

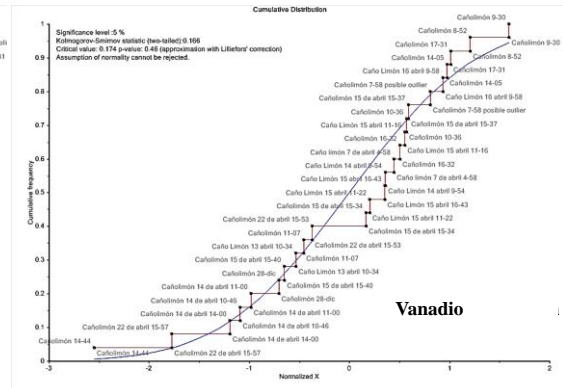
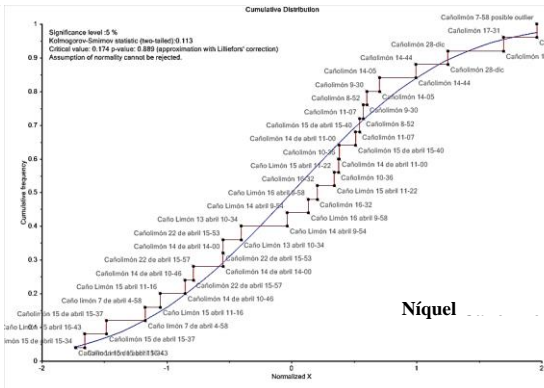
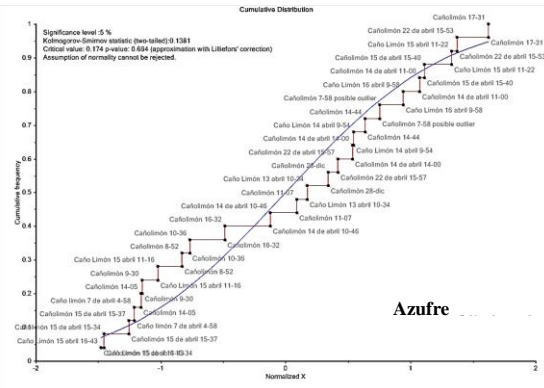
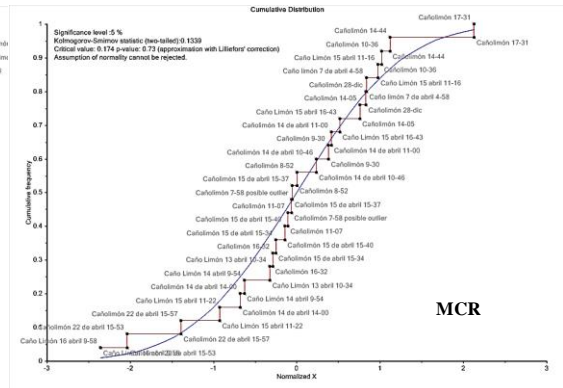
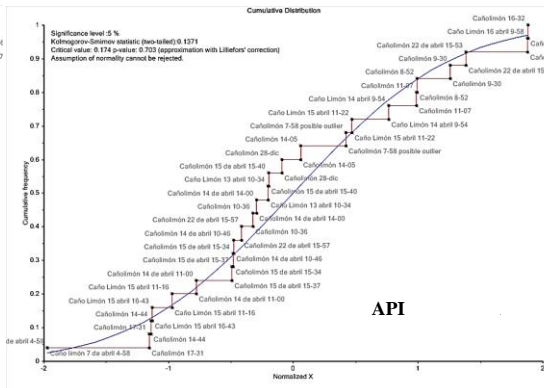
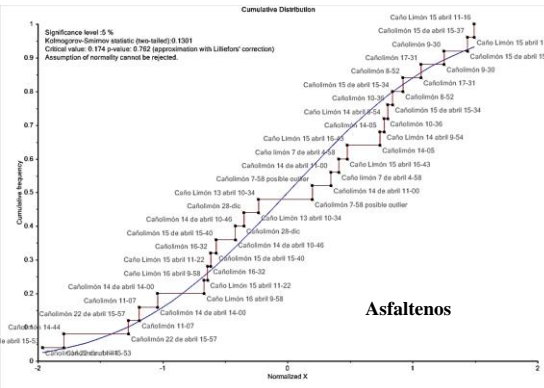
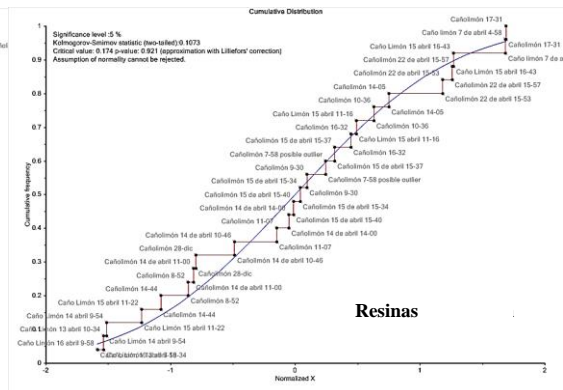
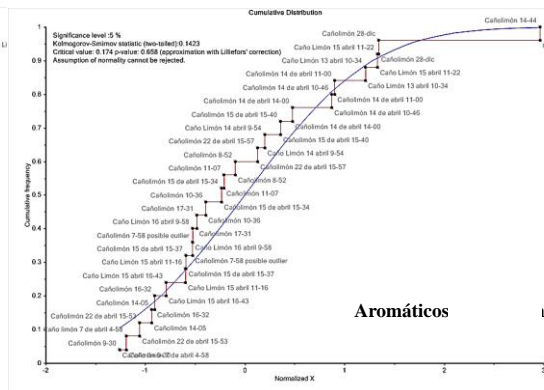
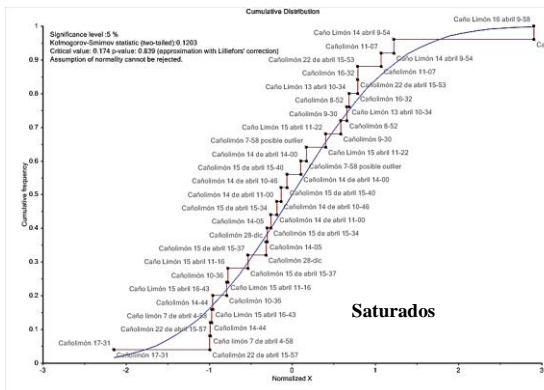
Donde  $\sup_x$  es el supremo del grupo de distancias. En otras palabras, la estadística K-S se define como la máxima distancia vertical entre las dos funciones. Gráficamente se puede ver mejor el concepto de la prueba K-S. La figura 2.20 ilustra la estadística K-S en donde la línea roja es la función de distribución acumulativa tomando en cuenta el número de repeticiones, la línea azul es la distribución empírica y la flecha negra es la estadística K-S. La estadística K-S se debe comparar a valores tabulados que dependen del número de repeticiones hechas con el fin de rechazar o no la hipótesis de normalidad. Si K-S es menor que el valor crítico entonces puede afirmarse que la distribución es normal.

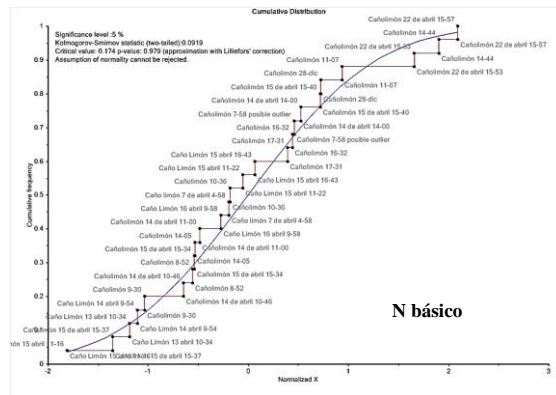


**Figura 2.20. Ilustración de la estadística Kolmogorov-Smirnov.**

La figura 2.21 contiene las funciones de distribución acumulativa de las propiedades de Caño Limón hechas a través del software *The Unscrambler X*. Visualmente se aprecia que los datos predichos corresponden a distribuciones normales. Los valores de la estadística K-S para todas las propiedades y muestras están contenidos en la tabla 2.6. El valor crítico para 24 repeticiones es de 0.174.







**Figura 2.21. Gráficas de función de distribución acumulativa de las propiedades predichas para la muestra CL**

Los valores por encima del valor crítico fueron marcados con rojo. V fue la muestra que presentó mayor número de propiedades (3 en total) en las que no puede soportarse la suposición de normalidad, seguida de G con dos propiedades. Es decir, para V las predicciones del contenido de azufre, asfaltenos y vanadio no fueron reproducibles, entre tanto que para G el MCR y el contenido de asfaltenos presentaron datos cuya distribución no puede decirse que es normal.

**Tabla 2.6. Valores de la estadística K-S para cada modelo empleando 24 repeticiones con cinco fondos de vacío escogidos.**

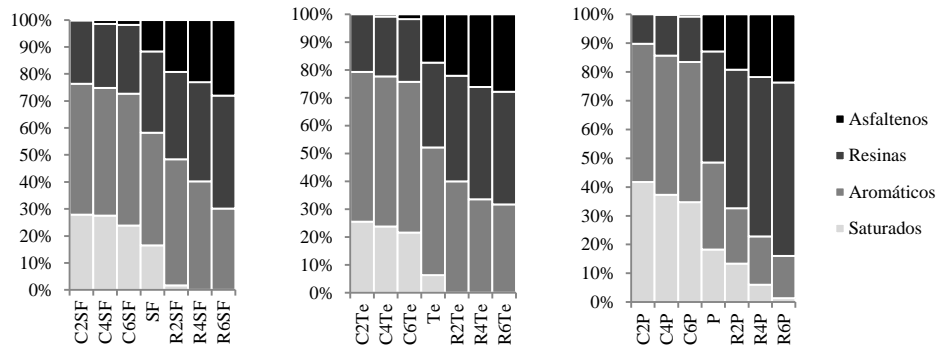
|              | MCR          | API   | Azufre       | Saturados | Aromáticos | Resinas | Asfaltenos   | Níquel | Vanadio      | Nitrógeno básico |
|--------------|--------------|-------|--------------|-----------|------------|---------|--------------|--------|--------------|------------------|
| <b>CL</b>    | 0.134        | 0.137 | 0.138        | 0.120     | 0.142      | 0.107   | 0.130        | 0.113  | 0.156        | 0.092            |
| <b>G</b>     | <b>0.210</b> | 0.172 | 0.094        | 0.153     | 0.145      | 0.119   | <b>0.185</b> | 0.166  | 0.115        | 0.131            |
| <b>T</b>     | 0.165        | 0.119 | 0.114        | 0.111     | 0.155      | 0.080   | 0.078        | 0.126  | <b>0.217</b> | 0.160            |
| <b>U-250</b> | 0.122        | 0.158 | 0.145        | 0.114     | 0.104      | 0.095   | 0.117        | 0.172  | 0.118        | 0.105            |
| <b>V</b>     | 0.137        | 0.102 | <b>0.205</b> | 0.125     | 0.158      | 0.155   | <b>0.212</b> | 0.101  | <b>0.201</b> | 0.107            |

## 2.6. Predicción de propiedades de fracciones de destilación molecular

Finalmente fue predicho el análisis SARA, Residuo Carbón Micro (MCR), API, Azufre, nitrógeno básico, níquel y vanadio, para tres fondos de vacío (P, Te y SF) y sus fracciones de destilación molecular. Las tablas 7-9 contienen los datos predichos así como los balances de materia (BM) de los tres cortes (2, 4 y 6). Cada BM se obtuvo de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$BM - n = \left[ \frac{V(Cn)*Y(n)+V(Rn)*(100-Y(n))}{100} \right] \quad (\text{Ecuación 2.1})$$

donde n corresponde al corte (2, 4 o 6), V(Cn) es el valor de la propiedad del condensado n, Y(n) corresponde al rendimiento del corte n y V(Rn) es el valor de la propiedad del residuo n. Los rendimientos de las destilaciones para P fueron 19.5%, 34.32%, 47.21 %, para Te fueron 18.1%, 25.9%, 33.8% y para SF fueron 37.2%, 47.7% y 56.2%, para los cortes 2 (510-603°C), 4 (510-645°C) y 6 (510-687°C), respectivamente. En los tres casos se obtuvieron valores esperados de cada propiedad de acuerdo al proceso de destilación molecular, donde lo que se destila corresponde a las fracciones de compuestos saturados y aromáticos. Los condensados -que corresponden a la fracción liviana del fondo- presentaron en general un alto contenido de saturados y aromáticos, bajo contenido de resinas y asfaltenos, menor densidad (mayor API), bajo MCR, y bajo contenido de heteroátomos como azufre, nitrógeno, níquel y vanadio. La figura 2.22 muestra las tendencias de los análisis SARA de los tres fondos y sus fracciones.



**Figura 2.22. Análisis SARA predicho de tres fondos y sus fracciones.**

A partir de la figura 2.22 se puede apreciar que los residuos van acumulando gradualmente la fracción más pesada del fondo, de modo que los R6 en los tres casos contienen más del 60% en peso de resinas y asfaltenos. Particularmente, el fondo de vacío P presentó un alto contenido de resinas y bajo contenido de aromáticos en relación a los otros dos fondos, a pesar de presentar un API mayor al de los otros dos fondos. Visualmente se puede apreciar que los residuos de P presentaron un mayor contenido de resinas que los residuos SF y Te. De acuerdo a los valores de la tabla 2.7 el R6P presentó alrededor de 22% más de resinas que los residuos R6T y R6SF. De otro lado, si se asume que no ocurren reacciones a lo largo del proceso, los valores correspondientes a cada BM deben corresponder a las propiedades del fondo de vacío de partida. Para todas las propiedades se presentó una coincidencia aceptable entre los valores de cada BM y el fondo de vacío respectivo, si se consideran los errores asociados a cada medición. En el caso de P los contenidos de resinas, asfaltenos, MCR, azufre, nitrógeno básico y vanadio calculados en cada BM estuvieron por encima de los valores del fondo de vacío. No obstante, el BM-6 resultó ser el balance mejor ajustado a los datos del fondo de vacío.

**Tabla 2.7. Propiedades predichas para el fondo de vacío P y sus fracciones de destilación molecular.**

|             | Saturados   | Aromáticos  | Resinas     | Asfaltenos  | MCR         | API        | Azufre      | N básico     | Ni           | V            |
|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------|-------------|--------------|--------------|--------------|
| C2 P        | 40.2        | 46.4        | 9.9         | 0.0         | 6.4         | 16.7       | 1.81        | 0.120        | 20.4         | 75.6         |
| C4 P        | 35.6        | 46.1        | 13.6        | 0.2         | 8.7         | 15.5       | 1.87        | 0.117        | 27.4         | 99.1         |
| C6 P        | 33.1        | 46.4        | 15.0        | 0.7         | 10.9        | 14.4       | 1.86        | 0.118        | 31.1         | 107.8        |
| <b>P</b>    | <b>17.9</b> | <b>29.6</b> | <b>37.7</b> | <b>12.7</b> | <b>24.3</b> | <b>8.8</b> | <b>2.46</b> | <b>0.173</b> | <b>128.2</b> | <b>360.2</b> |
| R2 P        | 12.9        | 18.4        | 46.0        | 18.5        | 32.2        | 5.8        | 2.62        | 0.206        | 157.7        | 481.5        |
| R4 P        | 6.0         | 16.7        | 55.0        | 21.7        | 36.5        | 4.1        | 2.82        | 0.212        | 179.9        | 529.0        |
| R6 P        | 1.5         | 15.6        | 64.0        | 25.2        | 40.6        | 3.0        | 3.07        | 0.224        | 205.7        | 574.9        |
| <b>BM-2</b> | <b>18.2</b> | <b>23.9</b> | <b>38.9</b> | <b>14.9</b> | <b>27.2</b> | <b>7.9</b> | <b>2.46</b> | <b>0.189</b> | <b>130.9</b> | <b>402.4</b> |
| <b>BM-4</b> | <b>16.2</b> | <b>26.8</b> | <b>40.8</b> | <b>14.3</b> | <b>26.9</b> | <b>8.0</b> | <b>2.50</b> | <b>0.179</b> | <b>127.6</b> | <b>381.4</b> |
| <b>BM-6</b> | <b>16.4</b> | <b>30.1</b> | <b>40.9</b> | <b>13.7</b> | <b>26.5</b> | <b>8.4</b> | <b>2.50</b> | <b>0.174</b> | <b>123.3</b> | <b>354.4</b> |

En el caso de Te se debe resaltar que se presentó una diferencia significativa con el contenido de azufre del fondo de vacío de partida (2.78) y los valores de los BM que estuvieron del orden de 3.4 (tabla 2.8). No obstante, el nitrógeno básico, el contenido de níquel presentaron valores similares en todos los BM.

**Tabla 2.8. Propiedades predichas para el fondo de vacío Te y sus fracciones de destilación molecular.**

|             | Saturados  | Aromáticos  | Resinas     | Asfaltenos  | MCR         | API        | Azufre      | N básico     | Ni           | V            |
|-------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------|-------------|--------------|--------------|--------------|
| C2Te        | 25.6       | 54.0        | 20.8        | 0.0         | 7.5         | 12.0       | 2.7         | 0.132        | 40.8         | 216.9        |
| C4Te        | 23.9       | 54.0        | 21.5        | 0.9         | 8.9         | 11.7       | 2.6         | 0.134        | 38.3         | 231.4        |
| C6Te        | 21.9       | 54.8        | 22.9        | 1.8         | 10.3        | 11.3       | 2.7         | 0.143        | 47.5         | 250.5        |
| <b>Te</b>   | <b>6.4</b> | <b>45.7</b> | <b>30.4</b> | <b>17.4</b> | <b>25.1</b> | <b>4.7</b> | <b>2.78</b> | <b>0.219</b> | <b>136.0</b> | <b>422.5</b> |
| R2Te        | 0.0        | 38.3        | 36.4        | 21.2        | 34.0        | 2.8        | 3.5         | 0.238        | 160.4        | 517.4        |
| R4Te        | 0.0        | 33.6        | 40.3        | 26.1        | 36.2        | 1.5        | 3.7         | 0.248        | 181.0        | 574.1        |
| R6Te        | 0.0        | 32.0        | 40.6        | 28.1        | 40.1        | 0.4        | 3.6         | 0.254        | 192.0        | 564.1        |
| <b>BM-2</b> | <b>4.6</b> | <b>41.2</b> | <b>33.5</b> | <b>17.3</b> | <b>29.2</b> | <b>4.5</b> | <b>3.4</b>  | <b>0.219</b> | <b>138.8</b> | <b>463.0</b> |
| <b>BM-4</b> | <b>6.2</b> | <b>38.9</b> | <b>35.4</b> | <b>19.6</b> | <b>29.1</b> | <b>4.1</b> | <b>3.4</b>  | <b>0.218</b> | <b>144.0</b> | <b>485.3</b> |
| <b>BM-6</b> | <b>7.4</b> | <b>39.7</b> | <b>34.6</b> | <b>19.2</b> | <b>30.0</b> | <b>4.1</b> | <b>3.3</b>  | <b>0.217</b> | <b>143.1</b> | <b>458.0</b> |

En el caso de SF también se puede apreciar una diferencia significativa con el contenido de azufre del fondo de vacío de partida (1.43) y los valores de los BM que estuvieron del orden de 1.85 (tabla 2.9). El contenido de compuestos saturados estuvo por debajo del fondo de vacío en todos los BM, pero esto se compensó con un alto contenido de aromáticos respecto al valor del fondo de partida. Sin embargo, el contenido de resinas, asfaltenos y densidad (API) presentaron valores cercanos a los de los BM.

**Tabla 2.9. Propiedades predichas para el fondo de vacío SF y sus fracciones de destilación molecular.**

|             | Saturados   | Aromáticos  | Resinas     | Asfaltenos  | MCR         | API        | Azufre      | N básico     | Ni        | V          |
|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------|-------------|--------------|-----------|------------|
| C2SF        | 27.9        | 48.5        | 23.4        | 0.2         | 6.7         | 13.7       | 1.34        | 0.100        | 0         | 0          |
| C4SF        | 27.5        | 47.4        | 23.7        | 1.4         | 8.0         | 13.5       | 1.41        | 0.103        | 8         | 0          |
| C6SF        | 23.9        | 48.8        | 25.4        | 1.8         | 8.9         | 12.6       | 1.55        | 0.110        | 10        | 0          |
| <b>SF</b>   | <b>16.5</b> | <b>41.7</b> | <b>30.2</b> | <b>11.6</b> | <b>21.5</b> | <b>7.1</b> | <b>1.43</b> | <b>0.186</b> | <b>88</b> | <b>111</b> |
| R2SF        | 1.6         | 46.7        | 32.4        | 19.2        | 27.2        | 3.0        | 2.16        | 0.201        | 96        | 225        |
| R4SF        | 0.0         | 40.2        | 36.7        | 23.0        | 30.6        | 1.5        | 2.21        | 0.218        | 107       | 233        |
| R6SF        | 0.0         | 30.1        | 41.8        | 28.0        | 34.9        | -1.3       | 2.31        | 0.235        | 127       | 242        |
| <b>BM-2</b> | <b>11.4</b> | <b>47.4</b> | <b>29.1</b> | <b>12.2</b> | <b>19.6</b> | <b>7.0</b> | <b>1.85</b> | <b>0.163</b> | <b>61</b> | <b>142</b> |
| <b>BM-4</b> | <b>13.1</b> | <b>43.6</b> | <b>30.5</b> | <b>12.7</b> | <b>19.8</b> | <b>7.2</b> | <b>1.83</b> | <b>0.163</b> | <b>60</b> | <b>122</b> |
| <b>BM-6</b> | <b>13.4</b> | <b>40.7</b> | <b>32.6</b> | <b>13.3</b> | <b>20.3</b> | <b>6.5</b> | <b>1.88</b> | <b>0.165</b> | <b>62</b> | <b>106</b> |

### 3. CONCLUSIONES

La espectroscopía MIR-ATR fue usada para generar modelos de predicción del análisis SARA, API, azufre, carbón micro, nitrógeno básico y contenido de níquel y vanadio, en fondos de vacío y fracciones de destilación molecular. Fueron usados fondos de vacío provenientes de crudos colombianos representativos y fracciones de destilación molecular para tener una amplia variación en el rango final de detección. Entre las conclusiones más importantes del trabajo están:

1. Se presentó una forma original de obtener modelos predictivos de propiedades que caracterizan a fondos de vacío y fracciones de destilación molecular. Los modelos construidos con menos de 150 intensidades espectrales fueron validados con un grupo importante de muestras.
2. Se propuso una forma alterna para determinar el número óptimo de variables latentes (VL's) que tiene en cuenta las muestras de predicción en lugar del criterio de validación cruzada.
3. Se estableció que para tres de las cinco muestras usadas, la predicción de todas las propiedades fue un proceso reproducible a lo largo de cuatro meses.
4. Con esta metodología fue posible realizar de manera efectiva el control de calidad del proceso de destilación molecular, ya que permitió detectar cambios sutiles en la composición química de los condensados y los residuos diferenciando cada fracción del fondo de vacío de partida.

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Hongfu, Y., Xiaoli, C., Haoran, L. and Yupeng, X. Determination of multi-properties of residual oils using mid-infrared attenuated total reflection spectroscopy. *Fuel* **2006**, 85, 1720-1726.
2. Falla, F. S., Larini, C., Le Roux, G. A. C., Quina, F. H., Moro L. F. L. and Nascimento, C. A. O. Characterization of crude petroleum by NIR. *Journal of Petroleum Science and Engineering* **2006**, 51, 127-133.
3. Chung, H., Ku, M. and Lee, J. S. Comparison of near infrared, infrared, and Raman spectroscopy for the analysis of heavy petroleum products. *Appl. Spectrosc.* **2000**, 54, 239-248.
4. Brian, K.; William, W.; Welch, T.; Graham, J. R. Determination of Asphaltenes in Petroleum Crude Oils by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Energy & Fuels* **1998**, 12, 1008-1012.
5. Satya, S.; Roehner, R. M.; Deo, M. D.; Hanson, F. V. Estimation of Properties of Crude Oil Residual Fractions Using Chemometrics. *Energy & Fuels* **2007**, 21, 998–1005.
6. Bezerra De Lira, L.; Cruz de Vasconcelos, F. V.; Fernandes- Pereira, C.; Silveira-Paim, A. P.; Stragevitch, L.; Pimentel, M. F. Prediction of properties of diesel/biodiesel blends by infrared spectroscopy and multivariate calibration. *Fuel* **2010**, 89, 405–409.
7. Al-Ghouti, M.; Al-Degs, Y.; Mustafa, F. Determination of hydrogen content, gross heat of combustion, and net heat of combustion of diesel fuel using FTIR spectroscopy and multivariate calibration. *Fuel* **2010**, 89, 193–201.
8. Chiaberge, S.; Guglielmetti, G.; Montanari, L.; Salvalaggio, M.; Santolini, L.; Spera, S.; Cesti, P. Investigation of Asphaltene Chemical Structural Modification Induced by Thermal Treatments. *Energy & Fuels* **2009**, 23, 4486–4495
9. Hassan, A.; Carbognani, L.; Pereira-Almao, P. Development of an alternative setup for the estimation of microcarbon residue for heavy oil and fractions: Effects derived from air presence. *Fuel* **2008**, 87, 3631–3639

10. Qian, K.; Rodgers, R. P.; Hendrickson, C. L.; Emmett, M. R.; Marshall, A. G., Reading Chemical Fine Print: Resolution and Identification of 3000 Nitrogen-Containing Aromatic Compounds from a Single Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrum of Heavy Petroleum Crude Oil. *Energy & Fuels* **2001**, 15, 492-498.
11. Qian, K.; Robbins, W. K.; Hughey, C. A.; Cooper, H. J.; Rodgers, R. P.; Marshall, A. G., Resolution and Identification of 3000 Crude Acids in Heavy Petroleum by Negative-Ion Microelectrospray High Field Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy & Fuels* **2001**, 15, 1505-1511
12. American Society for Testing and Materials. Standard Practices for Infrared Multivariate Quantitative Analysis. Norma, ASTM E1655. **2005**
13. Orrego-Ruiz J.A; Guzmán A.; Molina D.; Mejía-Ospino E. Mid-infrared Attenuated Total Reflectance (MIR-ATR) Predictive Models for Asphaltene Contents in Vacuum Residua: Asphaltene Structure Functionality Correlations Based on Partial Least-Squares Regression (PLS-R). *Energy Fuels* **2011**, 25 (8), 3678–3686
14. Chiaberge, S.; Guglielmetti, G.; Montanari, L.; Salvalaggio, M.; Santolini, L.; Spera, S.; Cesti, P. Investigation of Asphaltene Chemical Structural Modification Induced by Thermal Treatments *Energy Fuels* **2009**, 23, 4486–4495.
15. Orrego-Ruiz, J. A.; Cabanzo, R.; Mejía-Ospino, E. Study of Colombian coals using photoacoustic Fourier transform infrared spectroscopy. *Int. J. Coal Geol.* **2011**, 85, 307–310.
16. Buenrostro-Gonzalez, E.; Andersen, S. I.; Garcia-Martinez, J. A.; Lira-Galeana, C. Solubility/Molecular Structure Relationships of Asphaltenes in Polar and Nonpolar Media. *Energy Fuels* **2002**, 16, 732–741.
17. Guillen, M. D.; Iglesias, M. J.; Dominguez, A.; Blanco, C. G. Fourier transform infrared study of coal tar pitches. *Fuel* **1995**, 74 (11), 1595–1598.
18. Guillen, M. D.; Iglesias, M. J.; Dominguez, A.; Blanco, C. G. Semi-quantitative FTIR analysis of a coal tar pitch and its extracts and residues in several organic solvents. *Energy Fuels* **1992**, 6, 518–525.

19. Borrego, A. G.; Blanco, C. G.; Prado, J. G.; Díaz, C.; Guillen, M. D. <sup>1</sup>H NMR and FTIR Spectroscopic Studies of Bitumen and Shale Oil from Selected Spanish Oil Shales. *Energy Fuels* **1996**, 10 (1), 77–84.

### **CAPITULO 3**

## **ENTENDIMIENTO DE LA INFORMACIÓN MOLECULAR CONTENIDA EN LOS ESPECTROS IR DE FONDOS DE VACÍO COLOMBIANOS.**

### **Resumen**

El presente trabajo muestra el potencial de la espectroscopia infrarroja para caracterizar fracciones pesadas de crudos colombianos. Si bien la espectroscopia IR generalmente se limita a determinar la presencia de ciertos grupos funcionales, el análisis de los espectros IR a través de métodos estadísticos multivariados permitió obtener información molecular detallada de ocho fondos de vacío y sus fracciones de destilación molecular. Mediante el análisis jerárquico de clúster (HCA) y el análisis por componentes principales (PCA) de las señales IR se propusieron cuatro parámetros estructurales (no publicados hasta ahora) a partir de los cuales puede ser posible calcular la densidad y el residuo micro-carbón de fracciones pesadas. Adicionalmente, la información estructural provista por estos parámetros se vislumbra como una alternativa para seguir procesos de conversión profunda de fondos de vacío.

## INTRODUCCIÓN

Colombia ha incrementado la producción de crudo en la última década hasta alcanzar 800 mil BPD en 2010 y se propone producir 1.3 millones BPD en el 2020 [1]. Debido a que los crudos Colombianos presentan una importante variedad composicional [2], refinar parte de esta producción requiere una mezcla acertada de crudos de acuerdo a propiedades fisicoquímicas como gravedad API, contenido de azufre y metales, carbón micro (MCR), viscosidad, destilación simulada (SIMDIS) y análisis SARA (contenido de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos), entre otras. Es importante resaltar que la calidad de los productos finales depende en parte de un acertado proceso de mezcla. No obstante, la caracterización convencional de crudos pesados que se vienen incorporando en las dietas de las dos principales refinerías del país y cuyas reservas vienen en aumento continuo [3], podría ser insuficiente para maximizar los rendimientos de refinación ya que propiedades como la densidad, la viscosidad y el contenido de metales, no dicen mucho acerca de la composición molecular.

Varios trabajos se han reportado respecto a la caracterización molecular de este tipo cargas y sus residuos de vacío usando cromatografía [4,5], espectrometría de masas FT-ICR-MS [6,7], fluorescencia [8], espectroscopía IR [9], resonancia magnética nuclear RMN [10-12] pero al parecer los crudos pesados y más puntualmente sus residuos son tan complejos que se deben acoplar varias de estas técnicas para una caracterización plena. La importancia de los residuos de vacío (fondos de vacío) que corresponden a la fracción de crudo que no puede ser destilada al vacío, radica en que ellos comprometen cerca del 30% en peso de la muestra original.

Como es bien sabido, los fondos de vacío son mezclas complejas de miles de moléculas [13] que concentran las resinas y los asfaltenos del crudo y que requieren de procesos como craqueo térmico o coquización retardada para

convertirlos en productos valiosos [14-16]. En general, parte de estas moléculas presentan un alto grado de aromatización y un alto peso molecular como una consecuencia natural de ser los residuos de la destilación a presión reducida. Esto limita el análisis composicional por medio de algunas técnicas usadas con éxito en las fracciones livianas y medias, como cromatografía de gases. Aunque varias técnicas espectroscópicas están disponibles para caracterizar molecularmente a los fondos de vacío, la interpretación de los resultados es normalmente muy complicada. Un camino para disminuir la complejidad es el fraccionamiento por extracción con fluidos supercríticos [17] extracción con solventes [18,19], separación SARA a escala semipreparativa [20], o destilación de camino corto (destilación molecular). La destilación molecular es un proceso de separación que usa alto vacío, temperaturas por debajo de 350 ° C, y un diseño especial del evaporador que maximiza la transferencia de energía en forma de calor del evaporador y reduce el tiempo de exposición para evitar la descomposición térmica de las muestras [21]. Este proceso ha encontrado aplicaciones importantes en la purificación de mezclas termosensibles [22] y en la extensión de la curva TBP de crudos [23-27] ya que es posible alcanzar temperaturas de destilación de hasta 700 °C AET (temperatura atmosférica equivalente)

En nuestro trabajo fueron fraccionados ocho fondos de vacío usando destilación molecular con el fin de obtener fracciones menos complejas estructuralmente. Luego estas fracciones fueron analizadas por espectroscopía IR a través de métodos quimiométricos como HCA y PCA. A través de la interpretación del HCA y el PCA se propusieron cuatro parámetros estructurales que complementan la información molecular de los fondos de vacío.

## 1. PARTE EXPERIMENTAL

### 1.1. Muestras.

Un total de ocho fondos de vacío (VR) de crudos colombianos fueron usados en este trabajo. Todos los fondos de vacío fueron obtenidos siguiendo los métodos de destilación estándar ASTM 2892 y ASTM 5236-06. El fraccionamiento mediante destilación molecular se llevó a cabo en un destilador KD-6-1S de la empresa Chem Tech Services. La tabla 3.1 reporta para cada fondo de vacío los rendimientos de los cortes IBP-603°C (C2), IBP-645°C (C4) e IBP-687°C (C6), y de sus respectivos residuos 603°C+ (R2), 645°C+ (R4) y 687°C+ (R6).

### 1.2. Caracterización de las muestras.

Los fondos de vacío fueron caracterizados por la medición de la densidad (ASTM D70), el contenido de azufre (ASTM D1552), el contenido de residuo de carbón micro (ASTM D4530) y el análisis SARA (ASTM D2549, D2007 e IP143). Los valores de estas propiedades están contenidos en la tabla 3.1. Como puede notarse la gravedad API y el MCR de las muestras varió desde fondos extrapesados (muestra C) hasta fondos livianos (muestra T). Adicionalmente, los fondos de vacío R, G y T junto con sus fracciones fueron caracterizados por el contenido de carbono e hidrógeno (ASTM D5291), la densidad y el contenido de MCR, y mediante espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  (tabla 3.2). Las asignaciones de las bandas RMN así como la integración de las bandas de interés se realizó siguiendo el procedimiento descrito en los trabajos de Poveda [28] y Molina [29]. Los datos reportados en la tabla 3.2 fueron el promedio de dos integraciones con el fin de mejorar la exactitud de los datos. La tabla 3.2 se muestra en la sección 35 para un mejor entendimiento de los resultados.

**Tabla 3.1. Caracterización fisicoquímica de los fondos de vacío.**

| Propiedad  | Unidades | C           | R           | V           | CL          | Te          | SF          | G           | T           |
|------------|----------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| API        | °API     | 0.8         | 2.0         | 3.4         | 4.7         | 4.7         | 7.1         | 9.9         | 11.6        |
| Azufre     | %wt      | 3.60        | 2.11        | 2.12        | 1.63        | 2.78        | 1.43        | 1.85        | 2.20        |
| MCR        | %wt      | 35.1        | 35.1        | 28.6        | 27.3        | 25.1        | 21.5        | 18.3        | 18.3        |
| S          | %wt      | 4.1         | 13.0        | 5.4         | 11.5        | 6.4         | 16.5        | 16.7        | 21.7        |
| Ar         | %wt      | 37.1        | 39.5        | 40.7        | 36.0        | 45.7        | 41.7        | 50.9        | 50.8        |
| R          | %wt      | 27.5        | 18.2        | 35.8        | 33.8        | 30.4        | 30.2        | 26.0        | 21.4        |
| A          | %wt      | 31.3        | 29.3        | 18.1        | 18.6        | 17.4        | 11.6        | 6.4         | 6.1         |
| S+Ar       | %wt      | <b>41.2</b> | <b>52.5</b> | <b>46.1</b> | <b>47.5</b> | <b>52.1</b> | <b>58.2</b> | <b>67.6</b> | <b>72.5</b> |
| IBP-603 °C | %wt      | 2.2         | 6.1         | 12.8        | 29.3        | 18.1        | 37.2        | 21.4        | 21.2        |
| IBP-645 °C | %wt      | 7.8         | 17.7        | 38.6        | 42.5        | 25.9        | 47.7        | 33.6        | 39.8        |
| IBP-687 °C | %wt      | 21.8        | 34.4        | 46.1        | 54.8        | 33.8        | 56.2        | 44.5        | 60.0        |

### 1.3. Adquisición de espectros IR.

Los espectros IR fueron adquiridos en un equipo IR-prestige 21 marca Shimadzu con un detector DTGS, en el modo de reflectancia total atenuada (ATR) con una celda de diamante de reflexión simple (45°) marca Pike-Miracle. Un sistema ajustable de presión fue empleado para las muestras sólidas, en tanto que las líquidas fueron esparcidas en el cristal. Después de cada medida, el cristal ATR fue limpiado con un pañuelo suave humedecido en varsol. Cada espectro fue el resultado de la acumulación de 32 barridos a una resolución de 8 cm<sup>-1</sup> en el rango 4000-650 cm<sup>-1</sup>. El espectro de cada muestra fue el promedio de tres mediciones. Los archivos generados por el software fueron transformados al formato ASCII y posteriormente exportados al software The Unscrambler versión 10.2, donde se llevaron a cabo los análisis PCA y HCA.

#### 1.4. Adquisición de los espectros $^1\text{H}$ - y $^{13}\text{C}$ -RMN

Los espectros  $^1\text{H}$ - y  $^{13}\text{C}$ -RMN fueron obtenidos en un equipo Bruker Avance III a 400.16 y 100.62 MHz, respectivamente. La concentración de las muestras fue 4% en peso en  $\text{CDCl}_3$  (99.8 %D) para  $^1\text{H}$ - RMN y 20% en peso en  $\text{CDCl}_3$  (99.8 %D) usando  $\text{Cr}(\text{acac})$  al 0.05M como relajante paramagnético para  $^{13}\text{C}$ -RMN. La adquisición de los espectros  $^1\text{H}$ -RMN fue el resultado de la acumulación de 16 barridos usando la secuencia de pulsos zg30 de Bruker (pulsos de  $30^\circ$ ) y un tiempo de relajación de 10s. Los espectros fueron tomados en una sonda de 5 mm a una temperatura de 298.15 K. La adquisición de los espectros  $^{13}\text{C}$ -RMN fue el resultado de la acumulación de 1024 barridos usando la secuencia de pulsos zgig30 de Bruker (pulsos de  $30^\circ$ ) y un tiempo de relajación de 20s. Los espectros fueron tomados en una sonda de 10 mm con una velocidad de giro de 30 Hz a una temperatura de 298.15 K.

#### 1.5. Análisis por componentes principales (PCA) y análisis de cluster jerárquico (HCA)

Luego de someter a los espectros IR a corrección de línea base y normalización por área tomando las regiones  $650\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$  y  $2650\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ , fueron realizados los análisis PCA y HCA. El HCA fue hecho con todo el espectro IR usando agrupamiento promedio vinculante (*average linkage clustering*) y correlación absoluta, los procesamientos que permitieron identificar mejor las similitudes entre las muestras. De otro lado fueron hechos dos PCA tomando las regiones  $900\text{-}700\text{ cm}^{-1}$  y  $2835\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  por separado. El algoritmo NIPALS (por su nombre en inglés: “*Non-linear Iterative Partial Least Squares*”) fue el usado para este propósito.

### 1.5.1. Teoría.

El análisis jerárquico de clusters (HCA) puede ser definido como una técnica de análisis aplicado a un grupo de muestras heterogéneas que identifica subgrupos homogéneos por medio de medidas de similaridad (30). Como cada muestra es descrita por cientos de intensidades IR, las medidas de similaridad pueden ser basadas en el coeficiente de correlación de Pearson (r) que se calcula de acuerdo a la ecuación 3.1,

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} = \frac{Cov(x,y)}{(n-1)s_x s_y} \quad (\text{Ecuación 3.1})$$

donde  $x_i$  y  $y_i$  corresponden a la  $i$ -ésima intensidad de las muestras  $x$  y  $y$ ,  $n$  es el número total de intensidades,  $\bar{x}$  y  $\bar{y}$  son los promedios de intensidades, y  $s_x$  y  $s_y$  son las desviaciones estándar. Este coeficiente toma valores desde -1 para datos con una alta correlación negativa, hasta +1 para muestras con una alta correlación positiva. Cabe señalar que este coeficiente se puede aplicar a cualquier tipo de correlación lineal entre dos variables ( $x$  e  $y$ ). A diferencia de PCA, el HCA detecta similitudes globales porque toma el promedio de las intensidades sin transformar los datos originales.

## 2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

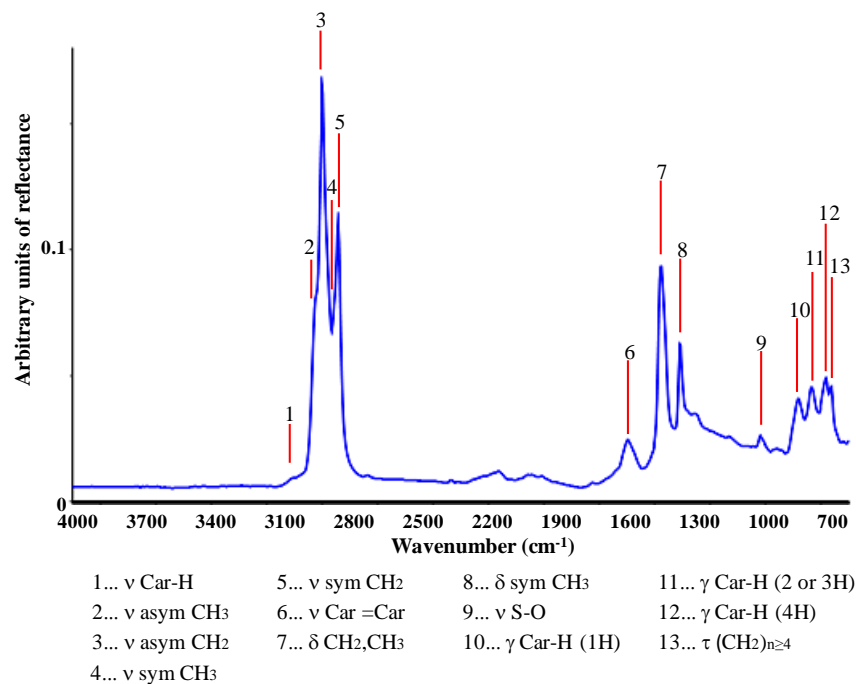
### 2.1. Muestras

De la tabla 3.1 puede establecerse que no existe una correlación entre las propiedades gruesas y los rendimientos de las destilaciones. La muestra CL presentó altos rendimientos de destilación a pesar de su baja gravedad API y de su bajo contenido de saturados más aromáticos, que para muestras livianas corresponde a la fracción destilable. De otra parte, al comparar los rendimientos

de las muestras V y Te se puede inferir que ni la densidad, ni el contenido de la fracción destilable (S+Ar), ni el MCR explican por qué V presentó mayor porcentaje de destilación que Te. Es decir, las propiedades fisicoquímicas convencionales no explican plenamente los rendimientos de destilación molecular para los fondos de vacío estudiados.

## **2.2. Análisis IR**

Con relación a los hidrocarburos provenientes del petróleo, claramente se pueden distinguir dos regiones del espectro IR asignables a grupos funcionales presentes:  $650-1800\text{ cm}^{-1}$  (modos de vibración de flexión) y  $2650-3100\text{ cm}^{-1}$  (modos de vibración de tensión). En general, los espectros IR de todas las muestras estudiadas en este trabajo tienen la misma apariencia, distinguiéndose entre ellos por pequeñas diferencias en las intensidades relativas de las bandas. Las asignaciones de las principales bandas se presentan en la figura 3.1 [31], en donde se aprecia que la misma funcionalidad puede encontrarse asignada varias veces.



**Figura 3.1. Espectro IR de la muestra C2G**

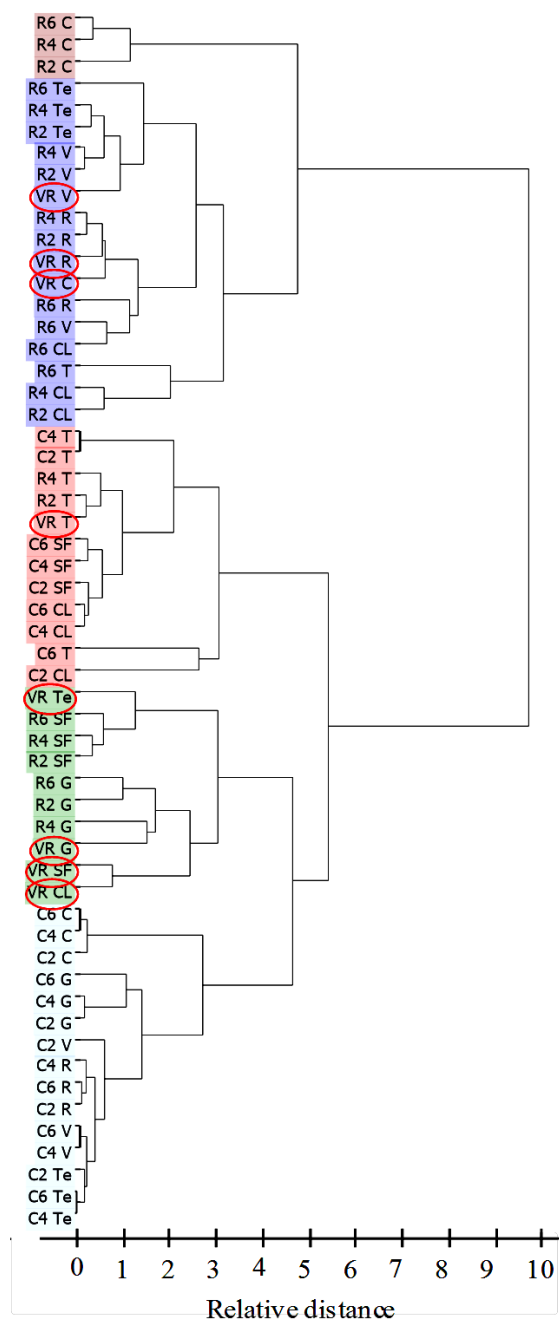
Por ejemplo, los grupos metilo (CH<sub>3</sub>) pueden ser detectados alrededor de 2954 cm<sup>-1</sup> y 2894 cm<sup>-1</sup> debido a tensiones asimétricas, simétricas, y alrededor de 1463 cm<sup>-1</sup> y 1376 cm<sup>-1</sup>, debido a flexiones asimétricas y simétricas, respectivamente. Esto significa que el grupo CH<sub>3</sub> puede ser descrito por medio de cuatro bandas a lo largo del espectro IR. Si bien casi la totalidad de grupos funcionales presentes en los hidrocarburos pueden ser detectados por MIR, la cuantificación de estas especies no es una tarea fácil. Como es bien sabido, las intensidades espectrales dependen de (a) la concentración de los grupos funcionales, (b) de la absorptividad molar que es una propiedad intrínseca de las especies, (c) y de la longitud del camino óptico de la radiación IR. Teniendo en cuenta que el camino óptico puede controlarse para la mayoría de instrumentos, la principal dificultad para cuantificar las especies de manera directa está en el desconocimiento de las absorptividades molares de los grupos funcionales. Por ejemplo, si se considera una mezcla equimolar de dos compuestos con funcionalidades activas en el MIR, será mayor la intensidad IR del grupo funcional con absorptividad molar mayor. Como no es

fácil determinar las absorptividades en muestras complejas como fondos de vacío y derivados del petróleo, la quimiometría emerge como una herramienta analítica útil para la cuantificación de propiedades o rendimientos de procesos, utilizando las varianzas de las intensidades espectrales. Los métodos de detección de varianzas más simples son HCA y PCA, los empleados en este trabajo.

### **2.3. Análisis de clúster jerárquico (HCA).**

Tomando en cuenta los parámetros de correlación absoluta (para medir la distancia entre muestras) y anclaje promedio (para medir la similaridad) fue posible distinguir cinco clústeres como se aprecia en el dendograma de la figura 3.2. Estos clústeres fueron nombrados como:

1. Residuos extrapesados, que corresponde a los 3 residuos C en color vino tinto.
2. Residuos pesados, que corresponde a 16 muestras en violeta. Este clúster incluye los residuos Te, V, R, CL y los fondos de vacío V, R y C.
3. Condensados ligeros, que corresponde a 12 muestras en rosado. Este clúster incluye los condensados de SF, CL y el fondo de vacío T y sus residuos.
4. Residuos medios, que corresponde a 10 muestras en verde. Este clúster incluye los residuos SF, G y los fondos de vacío Te, G, SF, y CL.
5. Condensados pesados, que corresponde a 15 muestras sin resaltar. Este clúster incluye los condensados C, G, V, R y Te.



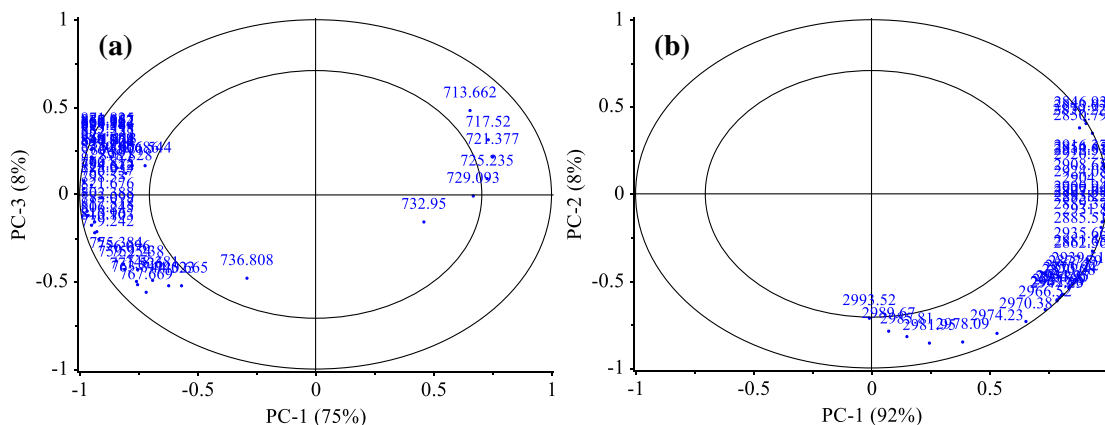
**Figura 3.2. Dendrograma obtenido del HCA**

De esta gráfica se infiere que mientras los espectros IR de los condensados de los fondos de vacío con mayores rendimientos (SF, T y CL) y los condensados de los fondos de vacío con menores rendimientos (C, R, V, Te, y G) tienen una alta

similitud, los fondos de vacío se agruparon en clusters según la gravedad API: los pesados (V, R y C) en el clúster 2, los medios (CL, Te, SF y G) en el clúster 4 y el fondo más liviano (T) en el clúster 3. Adicionalmente, los grupos 1 y 2 presentaron una mayor similitud y están claramente separados de los grupos 3, 4 y 5 por una distancia relativa de casi 4 unidades. Ya que la explicación a estas observaciones no puede ser hecha desde el HCA porque este método usa los promedios de todas las intensidades, el PCA es el segundo paso para el *entendimiento de la información molecular contenida en los espectros IR de fondos de vacío colombianos*.

#### 2.4. Análisis por componentes principales (PCA).

Dos análisis por componentes principales fueron realizados usando las regiones aromática ( $900-700\text{ cm}^{-1}$ ) y alifática ( $3000-2835\text{ cm}^{-1}$ ) del espectro IR. En ambos casos los tres primeros PCs explicaron más del 96% de la varianza de los datos. Para demostrar la significancia de las intensidades IR en cada caso fueron examinados los mapas de loadings. Para la región aromática fueron usados los componentes principales 1 y 3 (figura 3.3a), y para la región alifática los componentes 1 y 2 (figura 3.3b).

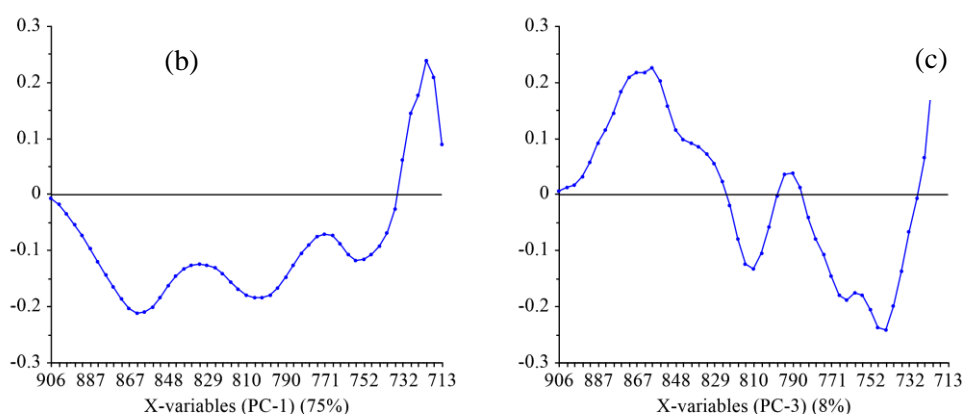
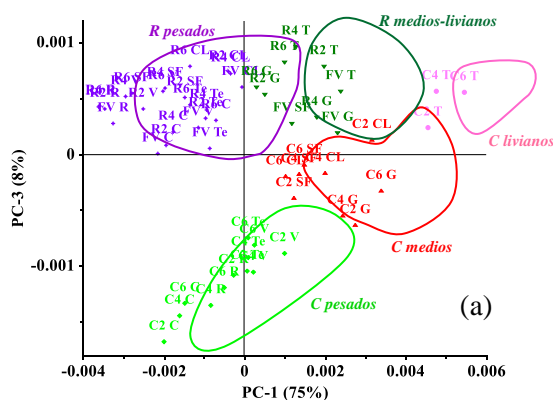


**Figura 3.3. Mapa de loadings para (a) la región aromática, y (b) la región alifática.**

Cada gráfico contiene dos elipses que indica qué tan bien correlacionadas están las variables entre sí. La elipse externa indica una correlación del 100%, mientras que la interna indica una correlación del 50%. Esto quiere decir que si dos variables X (intensidades IR) están superpuestas en la elipse externa su correlación es +1 y si están diametralmente opuestas su correlación es -1. En ambos PCA, casi la totalidad de las variables estuvieron entre las elipses indicando una alta correlación entre ellas. Es decir, en todas las muestras estudiadas las intensidades espectrales variaron casi de la misma forma. En la figura 3.3a es claro que existen dos subregiones que varían de manera opuesta (correlación negativa): la región 713-732  $\text{cm}^{-1}$  (asignación 13 de la figura 3.1) y la región 736-900  $\text{cm}^{-1}$  (asignaciones 10, 11 y 12 de la figura 3.1). En el caso de la figura 3.3b la mayoría de las intensidades presentaron una correlación positiva indicando que aumentan o disminuyen dependiendo de la estructura de las muestras.

#### **2.4.1. PCA de la región 700-900 $\text{cm}^{-1}$ .**

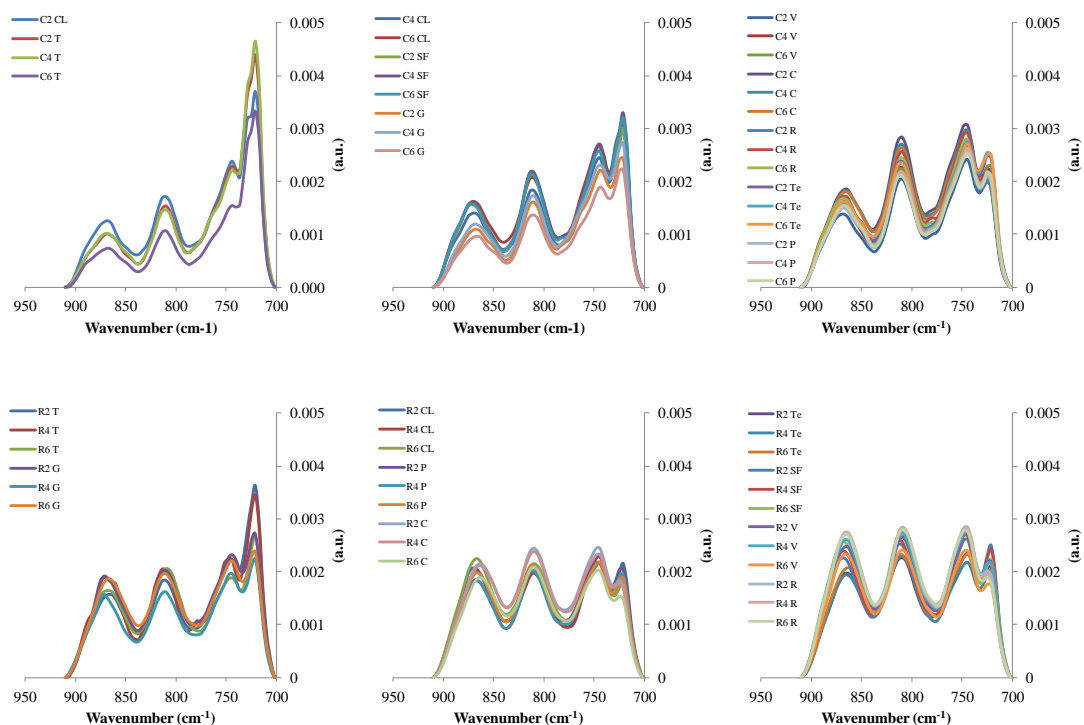
La figura 3.4 resume los resultados del PCA de la región 700-900  $\text{cm}^{-1}$ . Tres componentes principales explicaron el 97% de la varianza de los datos (PC1, 75%; PC2, 14% y PC3, 8%) y ninguna muestra fue excluida como atípica. En el mapa de scores de la figura 3.4a, los condensados están dispuestos a lo largo de los cuadrantes III, IV y I en orden decreciente de densidad: los pesados (verde) luego los medios (rojo) y finalmente los livianos (rosado), mientras que los residuos están dispuestos en los cuadrantes II y I de pesados a medios-livianos. Al graficar los *loadings* de PC1 y PC3 (figuras 3.4b y 3.4c), se detectaron patrones que explicaron la ubicación de las muestras en el mapa de *scores*.



**Figura 3.4. Resultados del PCA en la región aromática (a) mapa de scores, (b) loadings para el PC1, (c) loadings para el PC3.**

Los *loadings* describen la estructura de los datos en términos de la contribución de las variables X a la varianza total y las correlaciones entre variables X. Cada variable X (intensidad IR) tiene un loading que refleja la varianza de las muestras en cada PC, de modo que los loadings positivos explican la presencia de las muestras en los scores positivos y viceversa [32, 33]. La figura 3.4b muestra que la banda atribuible al grupo  $(CH_2)_{n \geq 4}$  (asignación 13 de la figura 3.1) tiene *loadings* positivos mientras el resto de la región (asignaciones 10, 11 y 12 de la figura 3.1) loadings negativos. Asimismo, la figura 3.4c muestra que la banda alrededor de  $870\text{ cm}^{-1}$ , atribuible a anillos aromáticos poli-sustituidos, aumenta a expensas de la banda  $748\text{ cm}^{-1}$  atribuible a anillos mono-sustituidos. No obstante, no solo se

observan loadings positivos para esta banda sino también para al grupo  $(\text{CH}_2)_{n \geq 4}$ , razón por la cual tanto residuos como condensados livianos están ubicados en PC3 positivos. Luego de las consideraciones anteriores, valió la pena agrupar en la figura 3.5 los espectros de las muestras en la región  $700\text{-}900\text{ cm}^{-1}$  para reconocer visualmente las varianzas señaladas. Una vez las muestras se agrupan como el PCA indica, se pueden apreciar las diferencias hasta ahora discutidas.



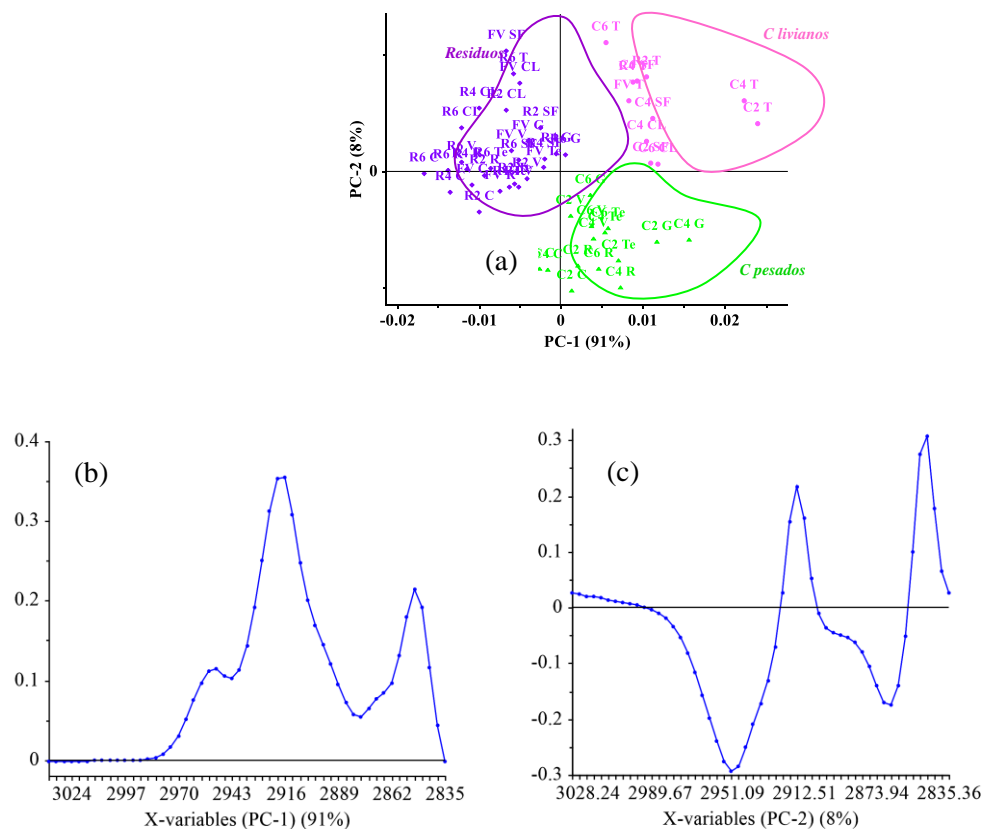
**Figura 3.5. Espectros IR de las muestras en la región  $700\text{-}900\text{ cm}^{-1}$**

La intensidad relativa de la banda  $720\text{ cm}^{-1}$  respecto al triplete aromático es la fuente de variación más notable entre los condensados, esto explica por qué los condensados son hasta ahora mejor descritos que los residuos. De hecho esta es la fuente de variación capturada por el PC1 y que explicó el 75% de la varianza total de esta región. Los condensados T y C2CL son las muestras más diferentes debido a la elevada intensidad de la banda  $720\text{ cm}^{-1}$ . Las muestras C4CL, C6CL y los condensados SF y G tienen diferentes perfiles respecto a los condensados C, R, V y Te cuyas bandas a  $810\text{ y }870\text{ cm}^{-1}$  son más intensas. Los residuos

mostraron diferencias en la intensidad del triplete aromático en orden creciente de las figuras: los residuos T y G, los residuos CL y C, y los residuos Te, SF, V, y R. Las intensidades relativas de estas cuatro bandas junto con los mapas de loadings sugieren dos parámetros estructurales que se mostrarán más adelante.

#### **2.4.2. PCA de la región 2835-3000 $\text{cm}^{-1}$ .**

En este caso fueron usados 2 PC para explicar el 99% de la varianza de los datos (PC1, 91.0% y PC2, 8.0%) sin excluir alguna muestra como atípica. En el mapa de scores (figure 3.6a) las muestras fueron discriminadas como condensados pesados y livianos, y residuos. Se debe aclarar que dentro de los condensados ligeros quedaron incluidos los residuos R2T y R4T. Una primera observación tiene que ver con que los residuos tuvieron scores negativos y los condensados scores positivos en PC1, mientras que el PC2 ubicó condensados livianos y residuos en un mismo grupo (PC2 positivos), de manera análoga al PC3 de la figura 3.4a. Se puede afirmar que el PC1 está relacionado con toda la región alifática 2850-3000  $\text{cm}^{-1}$  (figura 3.6b) de modo que los condensados -de mayor concentración de especies alifáticas que los residuos- tienen scores positivos para el PC1. De otro lado, de la figura 3.6c se infiere que PC2 está relacionado con la longitud de las cadenas alifáticas. Las tensiones asimétricas y simétricas de los grupos  $\text{CH}_2$  (asignaciones 3 y 5 de la figura 3.1, respectivamente) tienen valores positivos para PC2, mientras que las tensiones asimétricas y simétricas del grupo  $\text{CH}_3$  (asignaciones 2 y 4 de la figura 3.1, respectivamente) tienen valores negativos. Cabe resaltar que si esta observación es acertada, la destilación de los fondos de vacío T, SF y CL proporcionó condensados con longitudes de cadenas alifáticas similares a la de sus residuos, en tanto que la destilación de G, Te, V, R y C proporcionó condensados con cadenas alifáticas más cortas que sus residuos.



**Figura 3.6. Resultados del PCA en la región alifática (a) mapa de scores, (b) loadings para el PC1, (c) loadings para el PC3.**

De acuerdo a estos resultados se proponen dos grupos de muestras que por elevada similaridad estructural podrían usarse como mezclas para procesos de refinación. Grupo 1: T, CL y SF; grupo 2: C, R, V, Te y G. No es posible hacer este agrupamiento basados únicamente en el análisis fisicoquímico convencional de estas muestras.

### 2.5. Parámetros estructurales

De acuerdo a los análisis previos, se proponen cuatro parámetros estructurales (ecuaciones 3.2 a 3.5) a partir de los espectros IR.

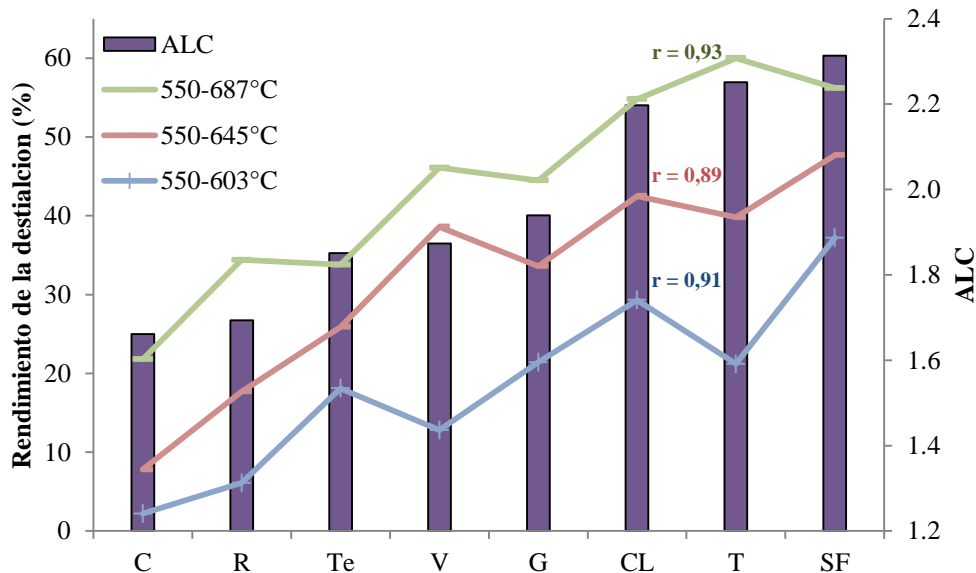
$$\text{Condensación aromática (AC)} = \frac{A_{825-906 \text{ cm}^{-1}}}{A_{736-783 \text{ cm}^{-1}}} \quad (\text{Ecuación 3.2})$$

$$\text{Cadenas alifáticas largas asociadas a anillos aromáticos (LACAR)} = \frac{A_{713-732 \text{ cm}^{-1}}}{A_{736-902 \text{ cm}^{-1}}} \quad (\text{Ecuación 3.3})$$

$$\text{Alifaticidad (Al)} = A_{2835-2993 \text{ cm}^{-1}} \quad (\text{Ecuación 3.4})$$

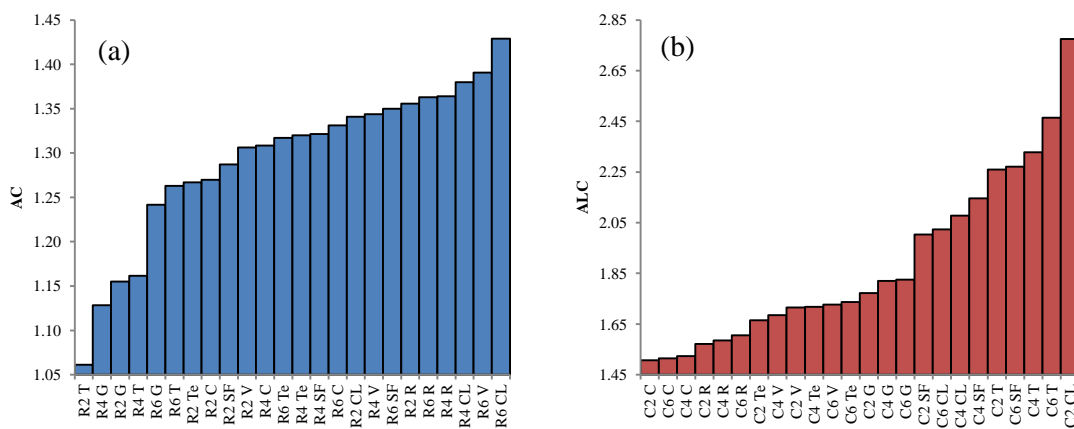
$$\text{Longitud de cadenas alifáticas (ACL)} = \frac{A_{2843-2854 \text{ cm}^{-1}} + A_{2908-2924 \text{ cm}^{-1}}}{A_{2862-2874 \text{ cm}^{-1}} + A_{2943-2959 \text{ cm}^{-1}}} \quad (\text{Ecuación 3.5})$$

Estos parámetros fueron calculados para cada uno de los fondos de vacío de la tabla 3.1 y sus fracciones. Una primera observación fue que el parámetro ALC presentó una correlación positiva con los rendimientos de destilación molecular como se puede apreciar en la figura 3.7. Los fondos de vacío de mayor ALC presentaron los mayores rendimientos y viceversa. *¿Cómo es posible que un fondo de vacío como CL cuyo API es 4,7 tenga rendimientos de destilación tan altos como los de T cuyo API es 11,0; o que un fondo de vacío como Te cuyo API es 4,7 tenga un menor rendimiento que V cuyo API es 3.4?*



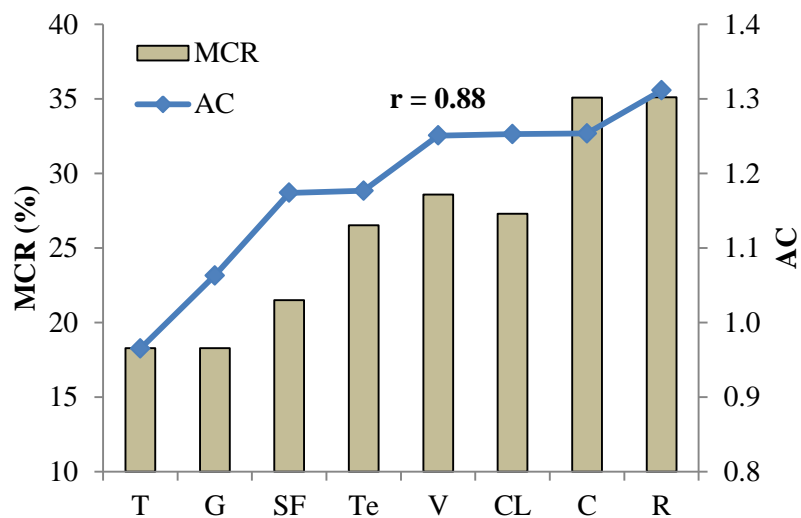
**Figura 3.7. Correlaciones entre ALC y los rendimientos de destilación molecular.**

Esto se explica al proponer que fondos como SF y CL se componen de especies destilables a las temperaturas 603°C, 645°C y 687°C con cadenas alifáticas largas, y una fracción aromática altamente condensada y no-destilable a estas temperaturas. Los valores de AC para los residuos muestran que SF y CL tienen residuos con una alta condensación aromática (figura 3.8a) con relación a los fondos de densidad similar, y los valores de ALC para sus condensados presentan con una elevada longitud de cadenas alifáticas y (figura 3.8b).



**Figura 3.8. Datos de (a) AC para los residuos y (b) ALC para los condensados**

Para un mejor entendimiento del significado físico de esta afirmación, el grado de condensación aromática (AC) de los fondos de vacío de partida se correlacionó con el MCR. El MCR es una medida de la cantidad de coque que se forma en un ambiente libre de oxígeno como resultado de un incremento gradual de la temperatura. La figura 3.9 que contiene el valor de correlación de Pearson ( $r=0.88$ ), muestra que en general al aumentar el AC se incrementa el MCR para los fondos de vacío. Así, el AC podría ser usado para monitorear procesos de coquización considerando que el rendimiento de este tipo de procesos es fuertemente dependiente del MCR [34,35].



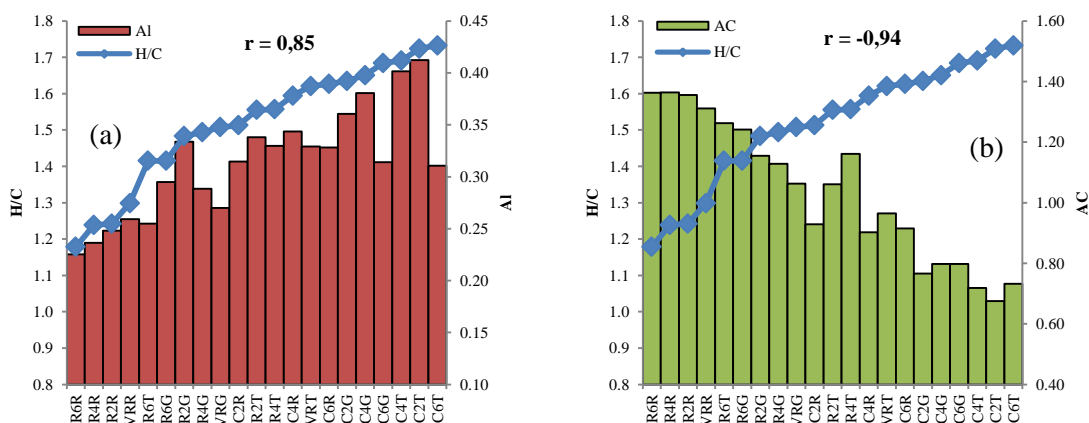
**Figura 3.9. Correlación entre el AC y el MCR de los fondos de vacío.**

La validez de todos los parámetros estructurales se corroboró por medio de una caracterización espectroscópica detallada de los fondos de vacío R, G y T y sus fracciones de destilación molecular. La tabla 3.2 contiene la caracterización de las 18 fracciones y los tres fondos de vacío.

**Tabla 3.2. Caracterización fisicoquímica de los fondos de vacío R, T y G, y sus fracciones.**

| Propiedad | Azufre<br>(D1552) | Carbono<br>(D5291) | Hidrógeno<br>(D5291) | H/C  | MCR<br>(D4530) | API (D70) | AC<br>(IR) | LACAR<br>(IR) | AI<br>(IR) | ALC<br>(IR) | fa<br>( <sup>13</sup> C RMN) | CH <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub><br>( <sup>13</sup> C RMN) | Área 1-1.5<br>ppm ( <sup>1</sup> H RMN) |
|-----------|-------------------|--------------------|----------------------|------|----------------|-----------|------------|---------------|------------|-------------|------------------------------|--|---|
| C2T       | 1,47              | 85,93              | 12,43                | 1,72 | 5,7            | 19,3      | 0,68       | 0,45          | 0,41       | 2,26        | 0,14                         | 0,7  | 57,75                                   |
| C4T       | 1,54              | 85,7               | 12,16                | 1,69 | 5,5            | 19,2      | 0,72       | 0,48          | 0,40       | 2,33        | 0,17                         | 0,85   | 58,06                                   |
| C6T       | 1,53              | 86,1               | 12,52                | 1,73 | 8,3            | 17,7      | 0,73       | 0,49          | 0,31       | 2,46        | 0,16                         | 0,73   | 56,33                                   |
| T         | 2,12              | 85,35              | 11,61                | 1,62 | 18,3           | 11,6      | 0,97       | 0,30          | 0,33       | 2,25        | 0,27                         | 0,71   | 56,54                                   |
| R2T       | 2,23              | 85,88              | 11,21                | 1,56 | 19,4           | 11,9      | 1,06       | 0,29          | 0,34       | 2,37        | 0,23                         | 0,68   | 49,23                                   |
| R4T       | 2,47              | 86,1               | 11,25                | 1,56 | 24,7           | 9,2       | 1,16       | 0,26          | 0,33       | 2,39        | 0,25                         | 0,71   | 54,04                                   |
| R6T       | 2,73              | 85,47              | 10,15                | 1,42 | 29,5           | 5,7       | 1,26       | 0,21          | 0,26       | 2,31        | 0,31                         | 0,68   | 49,87                                   |
| C2G       | 1,41              | 85,71              | 11,76                | 1,63 | 4,6            | 15,5      | 0,77       | 0,25          | 0,36       | 1,77        | 0,18                         | 0,41   | 49,53                                   |
| C4G       | 1,39              | 85,83              | 11,89                | 1,65 | 5,3            | 15,7      | 0,80       | 0,25          | 0,38       | 1,82        | 0,20                         | 0,48   | 51,22                                   |
| C6G       | 1,41              | 86,03              | 12,16                | 1,68 | 7,2            | 15,1      | 0,80       | 0,26          | 0,31       | 1,83        | 0,15                         | 0,55   | 51,26                                   |
| G         | 1,77              | 85,98              | 10,88                | 1,51 | 18,3           | 9,9       | 1,06       | 0,22          | 0,27       | 1,94        | 0,24                         | 0,55   | 48,97                                   |
| R2G       | 1,91              | 86,22              | 10,73                | 1,48 | 23,6           | 7,6       | 1,16       | 0,21          | 0,33       | 1,94        | 0,25                         | 0,63   | 46,81                                   |
| R4G       | 2                 | 85,5               | 10,72                | 1,49 | 27,1           | 6,0       | 1,13       | 0,21          | 0,29       | 1,97        | 0,25                         | 0,59   | 48,39                                   |
| R6G       | 2,07              | 85,7               | 10,18                | 1,42 | 29,2           | 4,6       | 1,24       | 0,18          | 0,30       | 1,99        | 0,27                         | 0,61   | 46,89                                   |
| C2R       | 1,49              | 86,96              | 11,04                | 1,51 | 10,4           | 10,2      | 0,93       | 0,15          | 0,31       | 1,57        | 0,22                         | 0,33   | 45,07                                   |
| C4R       | 1,52              | 86,76              | 11,61                | 1,59 | 8,7            | 10,7      | 0,90       | 0,15          | 0,34       | 1,59        | 0,20                         | 0,38   | 43,7                                    |
| C6R       | 1,45              | 86,52              | 11,81                | 1,63 | 9,0            | 10,5      | 0,92       | 0,15          | 0,33       | 1,61        | 0,22                         | 0,39   | 45,77                                   |
| R         | 2,11              | 87,34              | 9,52                 | 1,3  | 35,1           | 2,0       | 1,31       | 0,12          | 0,26       | 1,69        | 0,38                         | 0,4  | 41,59                                   |
| R2R       | 2,15              | 86,52              | 9,02                 | 1,24 | 38,0           | 0,4       | 1,36       | 0,12          | 0,25       | 1,72        | 0,36                         | 0,41   | 41,45                                   |
| R4R       | 2,23              | 86,98              | 9,04                 | 1,24 | 41,0           | -0,5      | 1,36       | 0,11          | 0,24       | 1,71        | 0,38                         | 0,38   | 41,85                                   |
| R6R       | 2,29              | 86,96              | 8,6                  | 1,18 | 44,5           | -2,1      | 1,36       | 0,11          | 0,23       | 1,67        | 0,39                         | 0,38   | 41,22                                   |

La variación del cociente del contenido elemental de hidrógeno y carbono (H/C) y los parámetros AI y AC se pueden observar en la figura 3.10. Como se esperaba, la correlación entre H/C y AI (figura 3.10a) es positiva ya que si se incrementa la relación H/C se incrementa la concentración de especies alifáticas. No obstante, las muestras C6G y C6T mostraron valores de AI que no corresponden a la tendencia.



**Figura 3.10. Correlación entre el análisis elemental (H/C) y (a) AI, y (b) AC.**

Asimismo el parámetro AC presentó una correlación negativa con el cociente H/C (figura 3.10b), lo cual significa que AC decrece con el aumento de H/C.

### 2.5.1. Correlación entre la densidad (API) y los parámetros estructurales

Los parámetros AI, AC y ACL fueron correlacionados con la densidad (API) de las muestras a través de una regresión lineal múltiple (MLR). El análisis de varianza (ANOVA) se muestra en la tabla 3.3. El ANOVA está basado en la comparación de las varianzas debido a la regresión y debido al error aleatorio. La variabilidad total se representa por la suma de los cuadrados de las desviaciones (SS) de cada observación con respecto a la media. Esta SS se puede descomponer en las

desviaciones debidas a la regresión (modelo) y al error aleatorio (error) que se minimiza en el proceso de cuadrados mínimos.

**Tabla 3.3. ANOVA del modelo MLR para calcular API a partir de los parámetros estructurales AI, AC y ACL.**

| Correlación múltiple: 0.992 (cal); 0.989 (val) |      |    |       |         |         |                |           |
|--|------|----|-------|---------|---------|----------------|-----------|
| R <sup>2</sup> : 0.985 (cal); 0.977 (val)      |      |    |       |         |         |                |           |
|  | SS   | df | MS    | F ratio | p value | B-coeficientes | valores-t |
| Modelo   | 790  | 3  | 263   | 365     | 0.000   |                |           |
| Error  | 12.3 | 17 | 0.721 |         |         |                |           |
| Total  | 803  | 20 | 40.1  |         |         |                |           |
| <b>Variables</b>                               |      |    |       |         |         |                |           |
| Intercepto                                     | 13.9 | 1  | 13.9  | 19.3    | 0.000   | 16.8           | 4.4       |
| AI   | 4.71 | 1  | 4.71  | 6.54    | 0.020   | 17.2           | 2.6       |
| AC   | 123  | 1  | 123   | 170     | 0.000   | -21.2          | -13.1     |
| ACL  | 36.7 | 1  | 36.7  | 50.9    | 0.000   | 4.66           | 7.1       |

Las sumas de los cuadrados pueden ser convertidas en varianzas al dividir las por sus respectivos grados de libertad (df). En nuestro caso el modelo tiene 4 fuentes de variación (tres variables y el intercepto de la ecuación), pero como el número de grados de libertad es la suma de las observaciones menos 1, el df total de regresores (modelo) es 3. Si el número de muestras es 21, el número de grados de libertad de los residuales (error) es 17 (df residual = n-1-k = 21-1-3). Al dividir las sumas de los cuadrados por sus respectivos grados de libertad se obtienen los cuadrados medios (MS). Estos valores son estimadores de las varianzas y se pueden comparar usando la prueba F. La significancia de un modelo de regresión se determina al calcular F como el cociente entre MS<sub>modelo</sub> y MS<sub>error</sub>. (F ratio = MS<sub>modelo</sub>/MS<sub>error</sub>). Este valor fue 365 para el modelo lo cual confirma que tiene una alta significancia, es decir que una buena parte de la varianza total está siendo descrita por el modelo ajustado. El valor p, que es una medida de la probabilidad de obtener el modelo por casualidad, fue menor a 0.05 lo cual significa que el

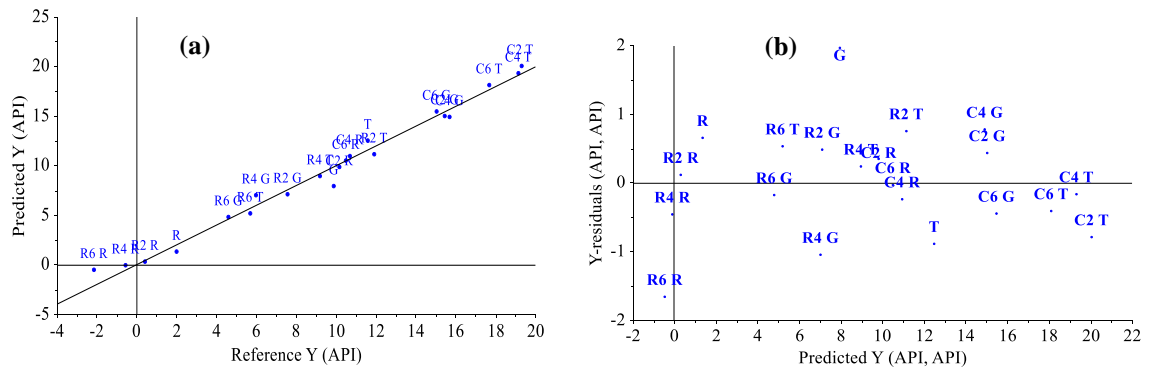
modelo explica que las variaciones de AI, AC y ACL asociadas al API no son debidas a fenómenos aleatorios. Esto quiere decir que el modelo es significativo a un nivel del 5%.

De manera similar la significancia de cada variable puede evaluarse a través del valor p de cada variable. En todos los casos los parámetros mostraron un valor de p menor a 0.05, lo cual significa que para cada variable la probabilidad de que la correlación hallada sea una coincidencia fue inferior al 5%. De hecho, los valores de p estuvieron por debajo de 0.03 que significa una significancia inferior al 3%.

Los coeficientes B (*B-coefficients*) corresponden a los valores por los cuales se multiplica cada variable para obtener el valor predicho. Es decir, el modelo de regresión puede ser escrito como:

$$API = 16.8 + 17.2x(AI) - 21.2x(AC) + 4.66x(ACL) \quad (\text{Ecuación 3.6})$$

De la ecuación 3.6 se puede inferir que los parámetros relacionados con la concentración de especies alifáticas y la longitud de las cadenas alifáticas AI y ACL, respectivamente tienen una correlación positiva con el API; mientras que el AC relacionado con la condensación aromática tiene una correlación negativa, tal y como se esperaba según los resultados previos. La figura 3.11 contiene los gráficos de residuales y de valores medidos vs predichos para el modelo MLR.



**Figura 3.11. Gráficos de correlación (a) y de residuales (b) del modelo MLR para calcular el API.**

El gráfico de valores predichos contra valores medidos (figura 3.11a) mostró una relación lineal cuyo coeficiente de regresión (R-square de la tabla 3.3) que se calcula del cociente de SS modelo y SS total ( $R^2 = SS_{\text{modelo}}/SS_{\text{total}}$ ) fue 0.985. Este valor quiere decir que el 98.47 % de la varianza de los datos puede ser explicada por el modelo y no por errores aleatorios. Finalmente el gráfico de residuales mostró la homocedasticidad de los resultados, ya que visualmente se observa que los errores están distribuidos aleatoriamente a lo largo de los valores de API. No obstante, puede notarse que G y R6R presentaron una menor exactitud respecto al resto de las muestras al presentar residuales por encima de 1 y por debajo de -1, respectivamente.

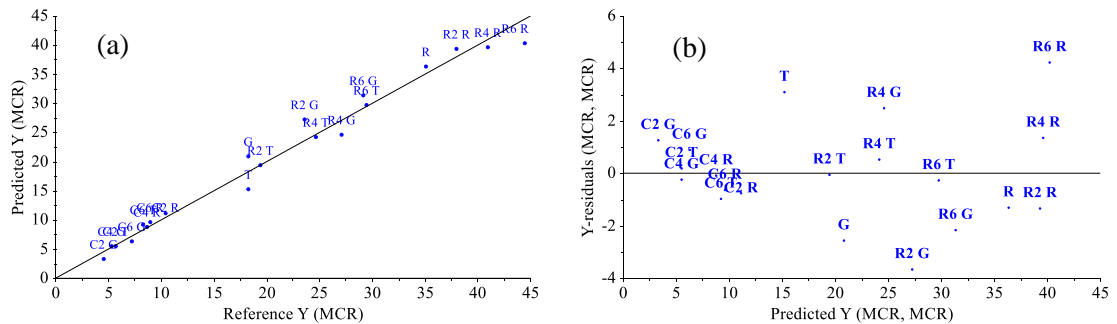
### 2.5.2. Correlación entre MCR y los parámetros estructurales

De forma análoga, los parámetros LACAR, AC y ACL fueron usados para obtener un modelo MLR para el cálculo del MCR. El modelo se construyó con 20 muestras porque al excluir a C4T se mejoró la significancia del modelo. La tabla 3.4 contiene el análisis de varianza del modelo final.

**Tabla 3.4. ANOVA del modelo MLR para calcular MCR a partir de los parámetros estructurales LACAR, AC y ACL.**

| Correlación múltiple: 0.989 (cal); 0.984 (val) |      |    |      |         |         |                |           |
|--|------|----|------|---------|---------|----------------|-----------|
| R <sup>2</sup> : 0.978 (cal); 0.969 (val)      |      |    |      |         |         |                |           |
|  | SS   | df | MS   | F ratio | p value | B-coeficientes | valores-t |
| Modelo   | 3087 | 3  | 1029 | 240     | 0.000   |                |           |
| Error  | 68.6 | 16 | 4.28 |         |         |                |           |
| Total  | 3156 | 19 | 166  |         |         |                |           |
| <b>Variables</b>                               |      |    |      |         |         |                |           |
| Intercepto                                     | 515  | 1  | 515  | 120     | 0.000   | -46.4          | -11.0     |
| LACAR  | 129  | 1  | 129  | 30.1    | 0.000   | 86.7           | 5.5       |
| AC   | 1191 | 1  | 1191 | 278     | 0.000   | 78.4           | 16.7      |
| ACL  | 83.8 | 1  | 83.8 | 19.6    | 0.000   | -18.0          | -4.4      |

En este caso el modelo también resultó ser significativo a un nivel del 5%. Sin embargo al comparar con los datos del modelo de API se puede apreciar que el modelo presentó una menor correlación entre las variables ( $R^2 = 0.978$ ) y una mayor dispersión de los residuales de los fondos y los residuos (figura 3.12). Esto puede explicarse si se considera que estas muestras contienen asfaltenos a diferencia de los condensados que están casi libres de ellos.



**Figura 3.12. Graficos de correlación (a) y de residuales (b) del modelo MLR para calcular el MCR.**

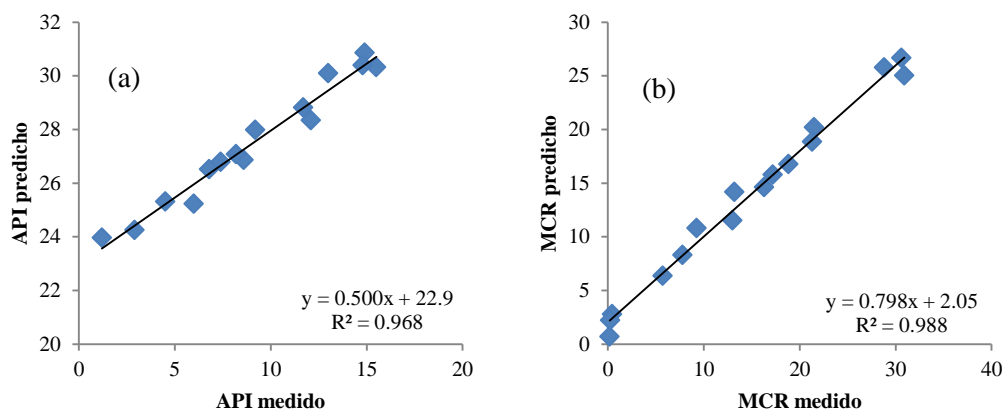
La presencia de asfaltenos incrementa considerablemente el MCR ya que este tipo de moléculas son los principales precursores de coque. Así un leve incremento en el contenido de asfaltenos podría significar un aumento considerable en el MCR, pero un leve cambio en los parámetros estructurales. La diferencia entre el MCR del C6R (el condensado más denso) y T (el fondo de vacío más liviano) es de casi 10% en peso, mientras que la misma comparación no puede ser hecha para la densidad ya que el C6R presentó un API menor que el T. Esto implica que la presencia de los asfaltenos afecta de modos distintos a la densidad y al MCR, afectando más al MCR que a la densidad. El modelo de regresión para el MCR puede ser escrito como:

$$MCR (\%) = -46.4 + 86.7x(LACAR) + 78.4x(AC) - 18.0x(ACL) \quad (\text{Ecuación 3.7})$$

De la ecuación 3.7 se puede inferir que los parámetros relacionados con la aromaticidad (LACAR y AC) tienen una correlación positiva con el MCR; mientras que el ACL relacionado con la longitud de las cadenas alifáticas tiene una correlación negativa. Esto se explica si se tiene en cuenta que los compuestos más aromáticos y de menor longitud de cadenas alifáticas pueden ser precursores de coque.

### 2.5.3. Validación de los parámetros estructurales.

Para este fin fueron usadas 16 muestras entre fondos de vacío y fracciones de destilación molecular cuyos valores de densidad (API) y MCR fueron obtenidos siguiendo las normas ASTM D70 y ASTM 4530, respectivamente. Se calcularon los parámetros estructurales AC, AL, ACL y LACAR usando los espectros MIR-ATR obtenidos en un equipo Bruker Vertex-70 empleando las mismas condiciones de adquisición descritas en la sección 2.3 del capítulo 3. Posteriormente, se calcularon el API y el MCR usando las ecuaciones 3.6 y 3.7 para todas las muestras. La figura 3.13 contiene las gráficas de valores predichos vs. valores medidos para el API y el MCR.

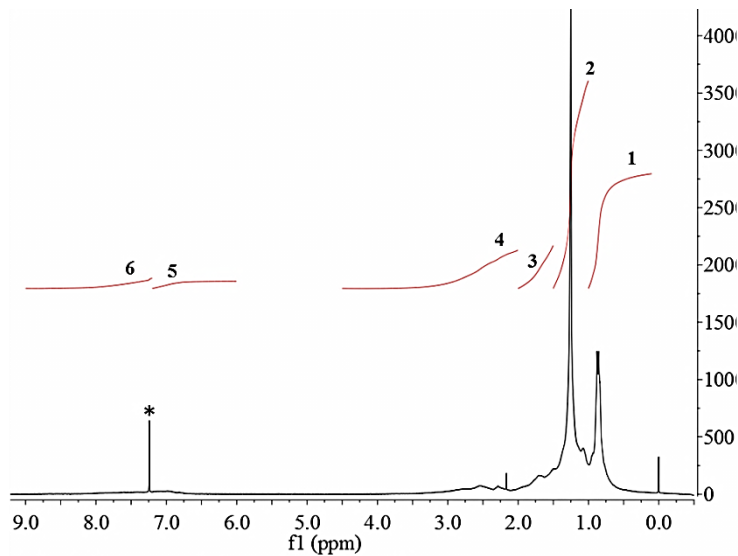


**Figura 3.13. Graficos de correlación (a) API y (b) MCR empleando un segundo equipo IR.**

La figura 3.13 muestra que se obtuvieron altas correlaciones para ambas propiedades (0.968 para API y 0.988 para MCR) para los rangos 1-16 °API y 0-30% MCR. Esto significa que para estas muestras la varianza de la densidad y del MCR está explicada casi por completo por medio de los parámetros moleculares mencionados. Los valores de pendiente y de corte no convergieron a 1 y cero por tratarse de un equipo IR diferente al usado originalmente para obtener los modelos. Es decir, si se desean obtener valores exactos de API y MCR en un equipo IR alterno se recomienda emplear un grupo de muestras de calibración con valores medidos de densidad y MCR para corregir las desviaciones instrumentales.

## 2.6. Análisis $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$ -RMN

Con relación a los hidrocarburos provenientes del petróleo los espectros  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ -RMN de las muestras estudiadas presentaron un perfil similar, distinguiéndose entre sí por las intensidades relativas de las bandas. Los espectros  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ -RMN de la muestra C2G y las asignaciones de las principales bandas [33] se presentan en las figuras 3.14 y 3.15.

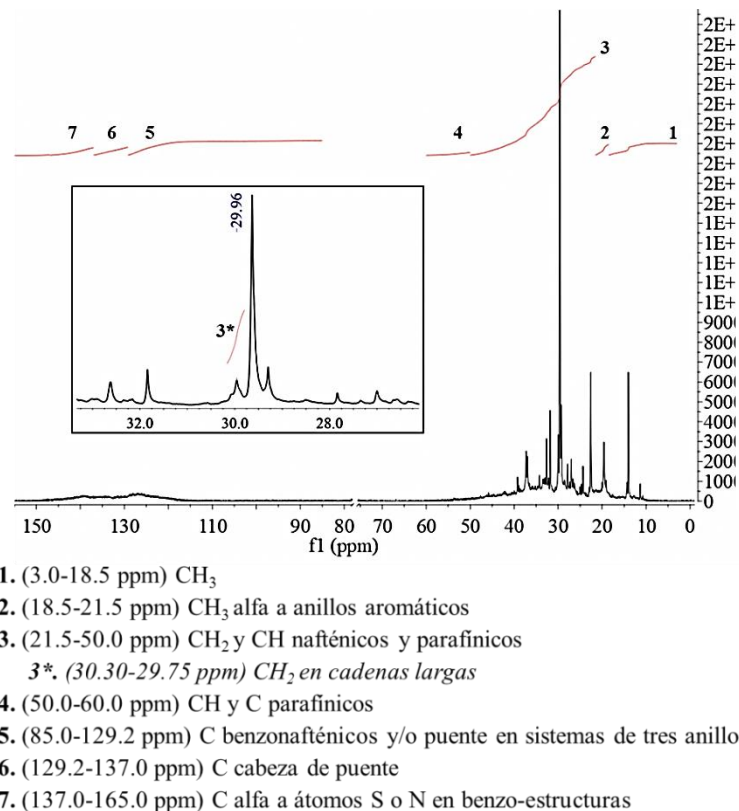


\* Esta señal corresponde al solvente empleado ( $\text{CHCl}_3$ )

1. (0.1-1.0 ppm) H parafínicos en grupos  $\text{CH}_3$
2. (1.0-1.5 ppm) H parafínicos  $\beta$  a sistemas aromáticos
3. (1.5-2.0 ppm) H nafténicos en grupos  $\text{CH}_2$   $\beta$  a sistemas aromáticos
4. (2.0-4.5 ppm) H nafténicos y parafínicos en grupos  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$  de sistemas aromáticos
5. (6.0-7.2 ppm) H aromáticos en anillos monoaromáticos
6. (7.2-9.0 ppm) H aromáticos en sistemas poliaromáticos

**Figura 3.14. Espectro  $^1\text{H}$ -RMN de la muestra C2G y las asignaciones de las bandas.**

Las integrales de las bandas  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ -RMN son una medida de la concentración de los diferentes tipos de hidrógenos y carbonos de las muestras. A diferencia del IR, en RMN cada grupo funcional tiene una única asignación en el espectro por lo que es posible cuantificar ciertas especies. La limitación de esta técnica es su disponibilidad en los centros de investigación que se traducen en los costos de la adquisición de espectros. Mientras un RMN puede costar cerca de US\$200 según el caso, un IR cuesta en promedio US\$ 50. Adicionalmente, un espectro  $^{13}\text{C}$ -RMN puede tardar hasta 12 horas mientras uno IR menos de 10 minutos. No obstante, la RMN ofrece información estructural más exacta por lo que resultó una buena opción para validar la información obtenida mediante los parámetros IR propuestos.



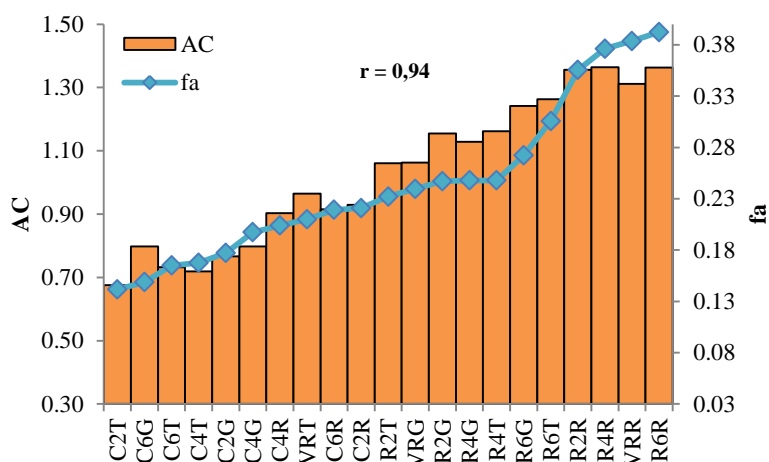
**Figura 3.15. Espectro  $^{13}\text{C}$ -RMN de la muestra C2G y las asignaciones de las bandas.**

En el caso de  $^{13}\text{C}$  los espectros fueron discriminados en 7 regiones que agruparon diferentes tipos de carbonos, mientras que para  $^1\text{H}$  en 6 regiones que agrupan hidrógenos parafínicos, nafténicos y aromáticos. De manera puntual se debe mencionar que la región 3 de los espectros  $^{13}\text{C}$  de la figura 3.15 fue además integrada en la región 30.30-29.75 ppm (región 3\*), característica de los metilenos de cadenas alifáticas largas [36].

El  $f_a$  es un indicador del grado de condensación aromática y es usualmente empleado en la caracterización estructural de carbonos [37, 38, 39] y/o fracciones pesadas del crudo [11, 12]. Los valores de  $f_a$ , calculados según el trabajo de Poveda [36], están contenidos en la tabla 3.2. Es claro que tanto los condensados como los residuos de R presentaron un grado de aromatización mayor que los

condensados y residuos de T y G. Además como una consecuencia natural de la presencia de los asfaltenos [40], los residuos fueron más aromáticos que los condensados. Esto está de acuerdo con los valores de gravedad API mostrados en la misma tabla. Los residuos R que presentaron las densidades más altas (gravedades API más bajas) fueron las fracciones más aromáticas, mientras que los condensados T que presentaron las menores densidades (gravedades API más altas) fueron las menos aromáticas.

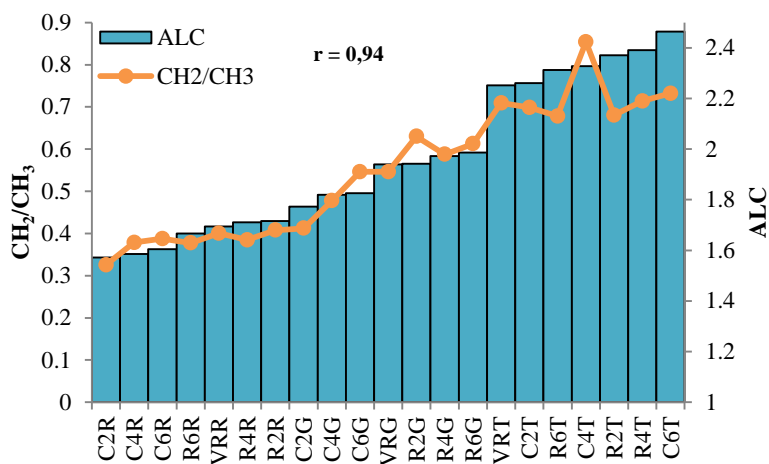
Tal y como se esperaba, el  $f_a$  presentó una correlación positiva con el parámetro AC según la figura 3.16. Esto prueba una vez más que el AC es un indicador del grado de condensación aromática de las muestras.



**Figura 3.16. Correlación entre el factor de aromaticidad (por RMN  $^{13}\text{C}$ ) y AC (por IR).**

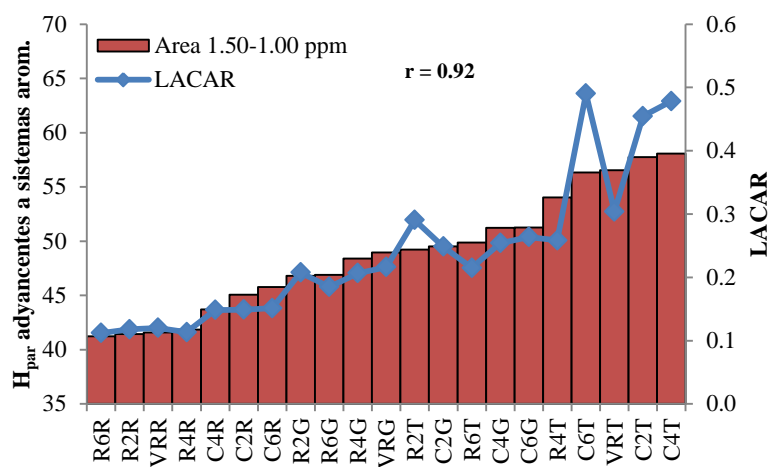
A su vez el cociente de las áreas 30.30-29.75 ppm (carbonos  $\text{CH}_2$  en cadenas largas) y 18.5-21.5 ppm (carbonos  $\text{CH}_3$  adyacentes a sistemas aromáticos) del espectro  $^{13}\text{C}$ -RMN presentó una correlación positiva con el parámetro ALC. Los valores de  $\text{CH}_2/\text{CH}_3$  están contenidos en la tabla 3.2. A partir de la figura 3.17, se puede asegurar que los residuos de R y G tienen longitudes de cadenas alifáticas mayores que sus condensados, como se advirtió en la figura 3.6. Las muestras T no mostraron esta tendencia, lo cual también se vislumbró con el HCA (sección

3.3) y el PCA en la región alifática (sección 3.4.2). Es importante anotar que el C4T, que tuvo que ser excluido del modelo MCR para mejorar la significancia del modelo (sección 4.5.2), mostró una importante desviación de esta tendencia.



**Figura 3.17. Correlación entre el cociente CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub> de <sup>13</sup>C-RMN y ALC.**

Finalmente, el parámetro LACAR fue correlacionado con el área 1.0-1.5 ppm del espectro <sup>1</sup>H-RMN (figura 3.18). Esta región contiene los protones de parafínicos adyacentes a sistemas aromáticos, de acuerdo a las asignaciones de la figura 3.14. En general, las muestras T presentaron los más altos valores de LACAR y de protones parafínicos adyacentes a sistemas aromáticos, mientras que las muestras R los menores valores.



**Figura 3.18. Correlación entre el contenido de H parafínicos adyacentes a sistemas aromáticos y LACAR.**

### 3. CONCLUSIONES.

Por medio de este trabajo fue posible analizar la información molecular de 8 fondos de vacío de crudos colombianos por medio de espectroscopía infrarroja. Para este fin se emplearon métodos multivariados como HCA y PCA.

La acertada interpretación de estos datos nos permitió proponer cuatro parámetros estructurales cuyo sentido físico fue probado con la caracterización adicional de las fracciones de destilación molecular de 3 de los fondos estudiados.

Se sugirieron mezclas de fondos de vacío que podrían usarse en procesos de refinación de acuerdo a sus características moleculares.

Fue posible explicar los rendimientos de destilación a partir del parámetro ACL: Los fondos de vacío con un alto ACL presentaron mayores rendimientos y viceversa. Este entendimiento no fue posible conseguirlo considerando solamente los análisis convencionales de las muestras.

A partir de los datos de IR y RMN se puede concluir que mientras los residuos de R y G tienen longitudes de cadenas alifáticas mayores que sus condensados, en las muestras T no se observó esta tendencia.

Se propusieron 2 ecuaciones para el cálculo de la densidad (gravedad API) y el contenido de carbón micro (MCR) a partir de los parámetros propuestos. Se pudo establecer que la presencia de asfaltenos en las muestras afecta de formas distintas la densidad y el MCR de las muestras.

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.

1. Martínez A. Ecopetrol, Energía Limpia para el Futuro: Macroeconomía y petróleo en Colombia, Commemorating Book of 60 years of Ecopetrol, first ed., Villegas Editores, Colombia, **2011**, pp 411-415
2. Molina D., Navarro U., Murgich J. Partial Least-Squares (PLS) Correlation between Refined Product Yields and Physicochemical Properties with the <sup>1</sup>H Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectra of Colombian Crude Oils, *Energy Fuels* **2007**, 21, 1674-1680
3. Sami-Nashawi I., Malallah A., Al-Bisharah M. Forecasting World Crude Oil Production Using Multicyclic Hubbert Model, *Energy Fuels* 24 (2010) 1788–1800. Carta Petrolera, Ecopetrol S.A., Colombia, **2011**, pp. 82-83
4. Hsu, C. S.; McLean, M. A.; Qian, K.; Aczel, T.; Blum, S. C.; Olmstead, W. N.; Kaplan, L. H.; Robbins, W. K.; Schulz, W. W., Online Liquid-Chromatography Mass-Spectrometry for Heavy Hydrocarbon Characterization. *Energy & Fuels* **1991**, 5, (3), 395- 398.
5. Carmen Jarne, Vicente L. Cebolla, Luis Membrado, Katell Le Mapihan, and Pierre Giusti. High-Performance Thin-Layer Chromatography Using Automated Multiple Development for the Separation of Heavy Petroleum Products According to Their Number of Aromatic Rings. *Energy Fuels* **2011**, 25, 4586–4594
6. Amy M. McKenna, Jeremiah M. Purcell, Ryan P. Rodgers, and Alan G. Marshall. Heavy Petroleum Composition. 1. Exhaustive Compositional Analysis of Athabasca Bitumen HVGO Distillates by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry: A Definitive Test of the Boduszynski Model. *Energy Fuels* **2010**, 24, 2929–2938
7. Yunju Cho, Matthias Witt, Young Hwan Kim, and Sunghwan Kim. Characterization of Crude Oils at the Molecular Level by Use of Laser Desorption Ionization Fourier-Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* **2012**, 84, 8587–8594

8. Peter Owens and Alan G. Ryder. Low Temperature Fluorescence Studies of Crude Petroleum Oils. *Energy Fuels* **2011**, 25 (11), pp 5022–5032.
9. Hendrik Muller, Vincent O. Pauchard, and Adnan A. Hajji. Role of Naphthenic Acids in Emulsion Tightness for a Low Total Acid Number (TAN)/High Asphaltenes Oil: Characterization of the Interfacial Chemistry. *Energy & Fuels* **2009**, 23, 1280–1288.
10. Budeebazar Avid, Shinya Sato, Toshimasa Takanohashi, and Ikuo Saito. Characterization of Asphaltenes from Brazilian Vacuum Residue Using Heptane-Toluene Mixtures. *Energy & Fuels* **2004**, 18, 1792-1797.
11. Pereira de Oliveira L., Trujillo Vazquez A., Verstraete J. J., Kolb M. Molecular Reconstruction of Petroleum Fractions: Application to Vacuum Residues from Different Origins. *Energy Fuels* **2013**, 27, 3622–3641.
12. Morgan T. J., Alvarez-Rodriguez P., George A., Herod A. A., Kandiyoti R. Characterization of Maya Crude Oil Maltenes and Asphaltenes in Terms of Structural Parameters Calculated from Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectroscopy and Laser Desorption-Mass Spectroscopy (LD-MS). *Energy Fuels* **2010**, 24, 3977–3989
13. Gaspar A., Zellermann E., Lababidi S., Reece J., Schrader W. Characterization of Saturates, Aromatics, Resins, and Asphaltenes Heavy Crude Oil Fractions by Atmospheric Pressure Laser Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry, *Energy Fuels* **2012**, 26, 3481–3487
14. González S.F., Carrillo J., Núñez M., Hoyos L, Giraldo S.A., Modified Design for Vacuum Residue Processing, *Ciencia, Tecnología y Futuro*, **2010**, 4, 57-69.
15. Carrillo J.A., Corredor L.M. Deep thermal conversion of a demetalized oil: Study of the deasphalting process using n-hexane, *Ingeniería Química* **2008**, 40, 92-104.
16. Speight J.G., Özüm B. *Petroleum refining processes*, Dekker, New York, **2002**
17. Parra M.J., León A.Y., Hoyos L.J. Separation of fractions from vacuum residue by supercritical extraction, *Ciencia, Tecnología y Futuro* **2010**, 4, 83-90

18. Chen S.L., Jia S.S., Luo Y.H., Zhao S.Q. Mild cracking solvent deasphalting: a new method for upgrading petroleum residue, *Fuel* **1994**, 73, 439-442
19. Pang W. et al. Compositional analysis of deasphalted oils from Arabian crude and their hydrocracked products, *Fuel Processing Technology* **2010**, 91, 1517-1524.
20. León A.Y., Parra M.J. Determination of molecular weight of vacuum residue and their SARA fractions, *Ciencia, Tecnología y Futuro* **2010**, 4, 101-112
21. Zuñiga-Liñan L. et al. Correlation for predicting the molecular weight of Brazilian petroleum residues and cuts: An application for the simulation of a molecular distillation process. *Journal of Petroleum Science and Engineering* **2011**, 78, 78–85
22. Azcan N., Yilmaz O. Microwave assisted transesterification of waste frying oil and concentrate methyl ester content of biodiesel by molecular distillation, *Fuel* **2013**, 104, 614–619
23. Sbaite P. et al. True Boiling Point extended curve of vacuum residue through Molecular distillation, *Petroleum Science and Technology* **2006**, 24, 265-274.
24. Zuñiga-Liñan L. et al. Molecular Distillation of Petroleum Residues and Physical-Chemical Characterization of Distillate Cuts Obtained in the Process. *J. Chem. Eng. Data* **2010**, 55, 3068–3076
25. Boduszynski M.M. Composition of Heavy Petroleums. 1. Molecular Weight, Hydrogen Deficiency, and Heteroatom Concentration as a Function of Atmospheric Equivalent Boiling Point up to 1400 °F (760 °C). *Energy & Fuels*, **1987**, 1, 2-10
26. Maciel R. et al. True Boiling Point extended curve of vacuum residue through Molecular distillation. *Petroleum Science and Technology* **2006**, 24, 265-274
27. Maciel R. et al. Evaluation of atmospheric and vacuum residues using Molecular Distillation and Optimization. *Petroleum Science and Technology* **2006**, 24, 275-281

28. Poveda J.C. Caracterización Estructural de Fracciones Pesadas del Petróleo Mediante Técnicas Espectroscópicas. Bucaramanga Tesis de Maestría en Química, Universidad Industrial de Santander, **2003**
29. Molina D.R. Composición molecular promedio de crudos colombianos y sus fondos de vacío y asfaltenos y su aplicación en el desarrollo de un modelo para optimizar una unidad de desasfaltado. Bucaramanga. Tesis de Doctorado en Química, Universidad Industrial de Santander, **2008**.
30. Almeida J.A.S., Barbosa L.M.S., Pais A.C., Formosinho S.J. Improving hierarchical cluster analysis: a new method outlier detection and automatic clustering. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **2007**, 87, 208–217
31. Orrego-Ruiz J.A., Guzmán A., Molina D., Mejía-Ospino E. Mid-infrared Attenuated Total Reflectance (MIR-ATR) Predictive Models for Asphaltene Contents in Vacuum Residua: Asphaltene Structure–Functionality Correlations Based on Partial Least-Squares Regression (PLS-R). *Energy Fuels* **2011**, 25, 3678–3686
32. Fernández-Varela R et al. Screening the origin and weathering of oil slicks by attenuated total reflectance mid-IR spectrometry, *Talanta* **2005**, 68, 116–125.
33. Gómez-Carracedo M.P., Fernández-Varela R., Ballabio D., Andrade J.M. Screening Oil Spills by Mid-Ir Spectroscopy and Supervised Pattern Recognition Techniques, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **2012**, 114, 132-142
34. Guo A., Zhang X., Zhang H., Wang Z., Wang Z., Aromatization of Naphthenic Ring Structures and Relationships between Feed Composition and Coke Formation during Heavy Oil Carbonization, *Energy Fuels* **2010**, 24, 525–532.
35. Siskin M., Kelemen S. R., Eppig C. P., Brown L. D., Afeworki M. Asphaltene Molecular Structure and Chemical Influences on the Morphology of Coke Produced in Delayed Coking, *Energy Fuels* **2006**, 20, 1227–1234
36. Poveda, J.C. Molina D.R. Average molecular parameters of heavy crude oils and their fractions using NMR spectroscopy, *Journal of Petroleum Science and Engineering* **2012**, 84-85, 1–7

37. Mejía-Ospino Enrique y Orrego-Ruiz Jorge Armando. Estudio de la Estructura de Carbones Colombianos por FTIR: Análisis de extractos orgánicos. Editorial Académica Española. **2012**..
38. Orrego J.A., Cabanzo Hernández, R. Mejía-Ospino, E. Structural study of colombian coal by fourier transform infrared spectroscopy coupled to attenuated total reflectance (FTIR-ATR). *Revista Mexicana de Fisica* **2010**, 56, (3) 251-254
39. Orrego-Ruiz, J.A., Cabanzo, R., Mejía-Ospino, E. Study of Colombian coals using photoacoustic Fourier transform infrared spectroscopy. *International Journal of Coal Geology* **2011**, 85 (3-4), 307-310
40. Alshareef A.H., Scherer A., Stryker J.M., Tykwinski R.R., Gray M.R. Thermal Cracking of Substituted Cholestane–Benzoquinoline Asphaltene Model Compounds, *Energy Fuels* **2012**, 26, 3592–3603
41. Strausz, O.P., Lown E.M. *The Chemistry of Alberta Oil Sands, Bitumen and Heavy Oils*, 1st ed.; Alberta Energy Research Institute: Calgary, Alberta, Canada, **2003**; pp 575-584

## Anexo A. Publicaciones

1. Orrego-Ruiz, J.A., Guzmán, A., Molina, D., Mejía-Ospino, E. PLS Models for Determination of SARA Analysis of Colombian Vacuum Residues and Distillation Molecular Fractions by MIR-ATR. XXIX Congreso Latinoamericano de Química – CLAQ. Cartagena, Colombia. Septiembre 27 a Octubre 01 de **2010**.
2. Orrego-Ruiz, J.A., Guzmán, A., Molina, D., Mejía-Ospino, E. Mid-Infrared Attenuated Total Reflectance (MIR-ATR) Predictive Models for Asphaltene Contents in Vacuum Residua: Asphaltene Structure-Functionality Correlations based on Partial Least-Squares Regression (PLS-R). *Energy and Fuels* **2011**, 25 (8) , 3678-3686
3. Jorge A. Orrego-Ruiz, Enrique Mejía-Ospino, Lante Carbognani, Francisco López-Linares and Pedro Pereira-Almao. Molecular Changes Occurring During Full Gas Oil Hydroprocessing Screened by Infrared Spectroscopy. *Prepr.Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Energy Fuels Chem.* **2012**, 57(2), 679
4. Orrego-Ruiz, J.A., Mejía-Ospino, E., Carbognani, L., López-Linares, F., Pereira-Almao, P. Quality prediction from hydroprocessing through infrared spectroscopy (IR). *Energy and Fuels* **2012**, 26 (1) , 586-593.
5. Meléndez, L.V., Lache, A., Orrego-Ruiz, J.A., Pachón, Z., Mejía-Ospino, E. Prediction of the SARA analysis of Colombian crude oils using ATR-FTIR spectroscopy and chemometric methods. *Journal of Petroleum Science and Engineering* **2012**, (90-91) , 56-60.
6. Jorge A. Orrego-Ruiz Alexander Guzman, Daniel Molina, and Enrique Mejía-Ospino. Understanding the Molecular Information Contained in the Infrared Spectra of Colombian Vacuum Residua by Chemometrics. *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Energy Fuels* **2013**, 58(2), 525.

## Anexo B. Trabajos de grado co-dirigidos

**Título :** PREDICCIÓN DEL ANÁLISIS SARA DE CRUDOS COLOMBIANOS APLICANDO ESPECTROSCOPIA FTIR-ATR Y MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS

**Autor :** [Melendez Correa, Lesly Viviana](#); [Lache Garcia, Adriana](#)

**Asesor Académico:** Mejía Ospino, Enrique; Pachón, Zarith; Orrego, Jorge Armando

**Fecha publicación :** 19-dic-2012

**Tipo:** Trabajo de Grado

**Editorial:** Universidad Industrial de Santander

**Facultad:** Facultad de Ciencias

**Departamento:** Escuela de Química

**Programa:** Química

**Año:** 2010

**Título :** PREDICCIÓN DE LAS FRACCIONES SARA DE FONDOS DE VACÍO DE CRUDOS COLOMBIANOS, POR MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA INDUCIDA POR LASER (LIF)

**Autor :** [Ballesteros Lancheros, Sandra Lucía](#)

**Asesor Académico:** Mejía Ospino, Enrique; Orrego, Jorge Armando

**Fecha publicación :** 19-dic-2012

**Tipo:** Trabajo de Grado

**Editorial:** Universidad Industrial de Santander

**Facultad:** Facultad de Ciencias

**Departamento:** Escuela de Química

**Programa:** Química

**Año:** 2010

**Título :** PREDICCION DEL ANALISIS SARA DE FONDOS DE VACIO COLOMBIANO UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA FOTOACUSTICA EN EL INFRARROJO MEDIO Y METODOS QUIMIOMETRICOS

**Autor :** [Vargas Patino, Gloria Esther](#)

**Asesor Académico:** Mejia Ospino, Enrique; Orrego Ruiz, Jorge Armando

**Fecha publicación :** 19-dic-2012

**Tipo:** Trabajo de Grado

**Editorial:** Universidad Industrial de Santander

**Facultad:** Facultad de Ciencias

**Departamento:** Escuela de Química

**Programa:** Química

**Año:** 2011

**Título :** CONSTRUCCION DE MODELOS PREDICTIVOS DE LA COMPOSICION ELEMENTAL DE FONDOS DE VACIO DE CRUDOS COLOMBIANOS A PARTIR DE LA ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA EN ESTADO ESTACIONARIO Y METODOS QUIMIOMETRICOS

**Autor :** [Florez Rodriguez, Cesar Augusto](#)

**Asesor Académico:** Mejia Ospino, Enrique; Orrego Ruiz, Jorge Armando

**Fecha publicación :** 24-ene-2013

**Tipo:** Trabajo de Grado

**Editorial:** Universidad Industrial de Santander

**Facultad:** Facultad de Ciencias

**Departamento:** Escuela de Química

**Programa:** Maestría en Química

**Año:** 2011

**Título :** CONSTRUCCION DE UN MODELO PREDICTIVO DE LA FRACCION S.A.R.A DE CRUDOS COLOMBIANOS A PARTIR DE ESPECTROSCOPIA (LIF) Y METODOS ESTADISTICOS (QUIMIOMETRIA)

**Autor :** [Contreras Toloza, Wilmar Antonio](#)

**Asesor Académico:** Mejia Ospino, Enrique; Orrego Ruiz, Jorge Armando

**Fecha publicación :** 19-dic-2012

**Tipo:** Trabajo de Grado

**Editorial:** Universidad Industrial de Santander

**Facultad:** Facultad de Ciencias

**Departamento:** Escuela de Química

**Programa:** Química

**Año:** 2011

**Título :** PREDICCION DEL ANALISIS ELEMENTAL POR ESPECTROSCOPIA FOTOACUSTICA EN LA REGION

DEL INFRARROJO MEDIO Y METODOS  
QUIMIOMETRICOS A LAS FRACCIONES DE LOS  
FONDOS DE VACIO

**Autor :** [Leguizamo Castellanos, Cristian Ferney](#)

**Asesor Académico:** Mejia Ospino, Enrique; Orrego, Jorge Armando

**Fecha publicación :** 19-dic-2012

**Tipo:** Trabajo de Grado

**Editorial:** Universidad Industrial de Santander

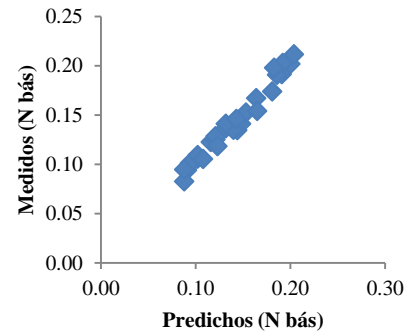
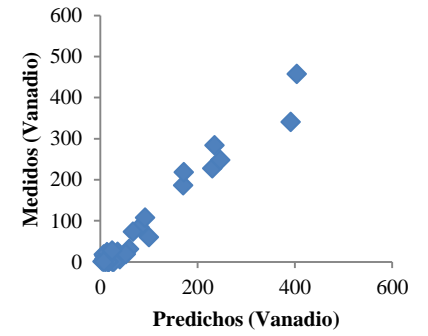
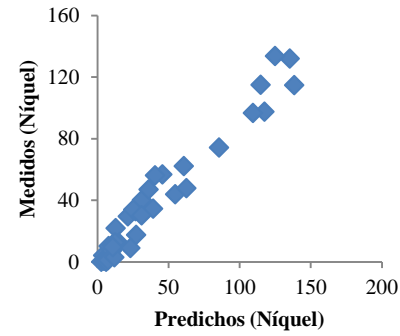
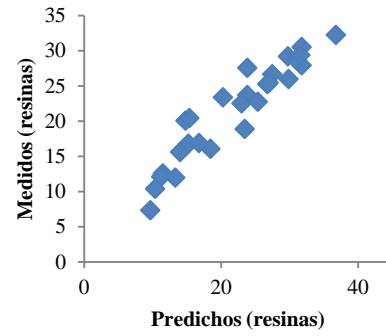
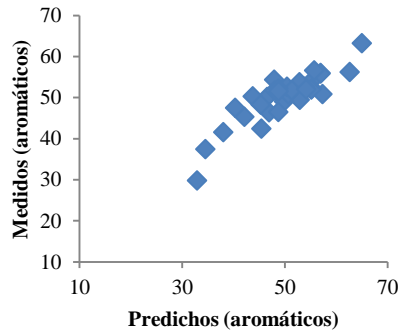
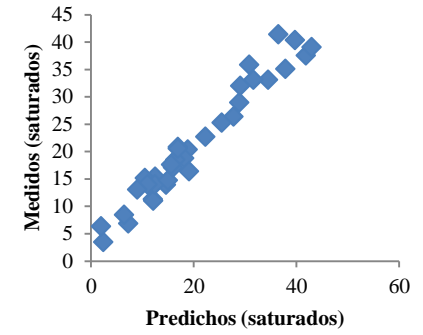
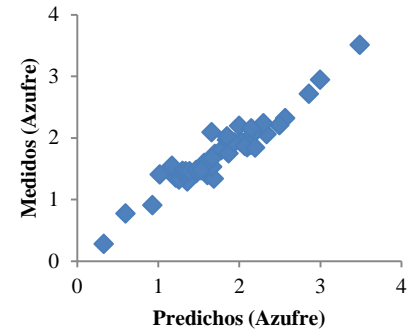
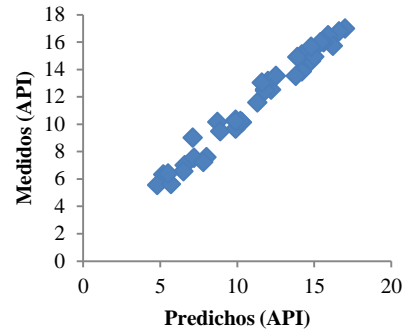
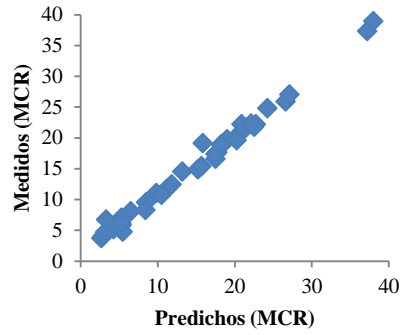
**Facultad:** Facultad de Ciencias

**Departamento:** Escuela de Química

**Programa:** Química

**Año:** 2012

### Anexo C. Gráficos de dispersión de las predicciones de los modelos finales.



## BIBLIOGRAFIA

1. Alshareef A.H., Scherer A., Stryker J.M., Tykwinski R.R., Gray M.R. Thermal Cracking of Substituted Cholestane–Benzoquinoline Asphaltene Model Compounds, *Energy Fuels* **2012**, 26, 3592–3603
2. Amy M. McKenna, Jeremiah M. Purcell, Ryan P. Rodgers, and Alan G. Marshall. Heavy Petroleum Composition. 1. Exhaustive Compositional Analysis of Athabasca Bitumen HVGO Distillates by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry: A Definitive Test of the Boduszynski Model. *Energy Fuels* **2010**, 24, 2929–2938
3. Al-Ghouti, M.; Al-Degs, Y.; Mustafa, F. Determination of hydrogen content, gross heat of combustion, and net heat of combustion of diesel fuel using FTIR spectroscopy and multivariate calibration. *Fuel* **2010**, 89, 193–201.
4. American Society for Testing and Materials. Standard Practices for Infrared Multivariate Quantitative Analysis. Norma, ASTM E1655. **2005** Almeida J.A.S., Barbosa L.M.S., Pais A.C., Formosinho S.J. Improving hierarchical cluster analysis: a new method outlier detection and automatic clustering. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **2007**, 87, 208–217
5. Azcan N., Yilmaz O. Microwave assisted transesterification of waste frying oil and concentrate methyl ester content of biodiesel by molecular distillation, *Fuel* **2013**, 104, 614–619
6. Batistella C. B. and Maciel. M.R.W. Modeling, Simulation and Analysis of Molecular Distillators: Centrifugal and Falling Film. *Comput. Chem. Eng.* **1996**, 20, s19–s24
7. Batistella, C. B. and Wolf-Maciel, M. R. Recovery of Carotenoids from Palm Oil by Molecular Distillation. *Comput. Chem. Eng.* **1998**, 22, 53-59
8. Bezerra De Lira, L.; Cruz de Vasconcelos, F. V.; Fernandes- Pereira, C.; Silveira-Paim, A. P.; Stragevitch, L.; Pimentel, M. F. Prediction of properties of

- diesel/biodiesel blends by infrared spectroscopy and multivariate calibration. *Fuel* **2010**, 89, 405–409.
9. Boduszynski M.M. Composition of Heavy Petroleums. 1. Molecular Weight, Hydrogen Deficiency, and Heteroatom Concentration as a Function of Atmospheric Equivalent Boiling Point up to 1400 °F (760 °C). *Energy & Fuels*, **1987**, 1, 2-10
  10. Budeebazar Avid, Shinya Sato, Toshimasa Takanohashi, and Ikuo Saito. Characterization of Asphaltenes from Brazilian Vacuum Residue Using Heptane-Toluene Mixtures. *Energy & Fuels* **2004**, 18, 1792-1797.
  11. Brian, K.; William, W.; Welch, T.; Graham, J. R. Determination of Asphaltenes in Petroleum Crude Oils by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Energy & Fuels* **1998**, 12, 1008-1012.
  12. Borrego, A. G.; Blanco, C. G.; Prado, J. G.; Díaz, C.; Guillen, M. D. <sup>1</sup>H NMR and FTIR Spectroscopic Studies of Bitumen and Shale Oil from Selected Spanish Oil Shales. *Energy Fuels* **1996**, 10 (1), 77–84.
  13. Buenrostro-Gonzalez, E.; Andersen, S. I.; Garcia-Martinez, J. A.; Lira-Galeana, C. Solubility/Molecular Structure Relationships of Asphaltenes in Polar and Nonpolar Media. *Energy Fuels* **2002**, 16, 732–741.
  14. Carrillo J.A., Corredor L.M. Deep thermal conversion of a demetalized oil: Study of the deasphalting process using n-hexane, *Ingenieria Quimica* **2008**, 40, 92-104.
  15. Carmen Jarne, Vicente L. Cebolla, Luis Membrado, Katell Le Mapihan, and Pierre Giusti. High-Performance Thin-Layer Chromatography Using Automated Multiple Development for the Separation of Heavy Petroleum Products According to Their Number of Aromatic Rings. *Energy Fuels* **2011**, 25, 4586–4594
  16. Chen S.L., Jia S.S., Luo Y.H., Zhao S.Q. Mild cracking solvent deasphalting: a new method for upgrading petroleum residue, *Fuel* **1994**, 73, 439-442
  17. Chiaberge, S.; Guglielmetti, G.; Montanari, L.; Salvalaggio, M.; Santolini, L.; Spera, S.; Cesti, P. Investigation of Asphaltene Chemical Structural Modification Induced by Thermal Treatments. *Energy & Fuels* **2009**, 23, 4486–4495

18. Chung, H., Ku, M. and Lee, J. S. Comparison of near infrared, infrared, and Raman spectroscopy for the analysis of heavy petroleum products. *Appl. Spectrosc.* **2000**, 54, 239-248.
19. Cvengros, J., Mikov, M. and Lutisan, J. Modelling of fractionation in a molecular evaporator with divided condenser. *Chem. Eng. Process* **2000a**, 39, 91-99
20. Falla, F. S., Larini, C., Le Roux, G. A. C., Quina, F. H., Moro L. F. L. and Nascimento, C. A. O. Characterization of crude petroleum by NIR. *Journal of Petroleum Science and Engineering* **2006**, 51, 127-133.
21. Fregolente, L.V. et al. Effect of Operating Conditions on the Concentration of Monoglycerides Using Molecular Distillation. *Chemical Engineering Research and Design* **2007**, 85, 1524-1532.
22. Fernández-Varela R et al. Screening the origin and weathering of oil slicks by attenuated total reflectance mid-IR spectrometry, *Talanta* **2005**, 68, 116–125.
23. Gaspar A., Zellermann E., Lababidi S., Reece J., Schrader W. Characterization of Saturates, Aromatics, Resins, and Asphaltenes Heavy Crude Oil Fractions by Atmospheric Pressure Laser Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry, *Energy Fuels* **2012**, 26, 3481–3487
24. Gómez-Carracedo M.P., Fernández-Varela R., Ballabio D., Andrade J.M. Screening Oil Spills by Mid-Ir Spectroscopy and Supervised Pattern Recognition Techniques, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **2012**, 114, 132-142
25. Guo A., Zhang X., Zhang H., Wang Z., Wang Z., Aromatization of Naphthenic Ring Structures and Relationships between Feed Composition and Coke Formation during Heavy Oil Carbonization, *Energy Fuels* **2010**, 24, 525–532.
26. González S.F., Carrillo J., Núñez M., Hoyos L, Giraldo S.A., Modified Design for Vacuum Residue Processing, *Ciencia, Tecnología y Futuro*, **2010**, 4, 57-69.
27. Guillen, M. D.; Iglesias, M. J.; Dominguez, A.; Blanco, C. G. Fourier transform infrared study of coal tar pitches. *Fuel* **1995**, 74 (11), 1595–1598.

28. Guillen, M. D.; Iglesias, M. J.; Dominguez, A.; Blanco, C. G. Semi-quantitative FTIR analysis of a coal tar pitch and its extracts and residues in several organic solvents. *Energy Fuels* **1992**, 6, 518–525.
29. Hassan, A.; Carbognani, L.; Pereira-Almao, P. Development of an alternative setup for the estimation of microcarbon residue for heavy oil and fractions: Effects derived from air presence. *Fuel* **2008**, 87, 3631–3639
30. Hsu, C. S.; McLean, M. A.; Qian, K.; Aczel, T.; Blum, S. C.; Olmstead, W. N.; Kaplan, L. H.; Robbins, W. K.; Schulz, W. W., Online Liquid-Chromatography Mass-Spectrometry for Heavy Hydrocarbon Characterization. *Energy & Fuels* **1991**, 5, (3), 395- 398.
31. Hendrik Muller, Vincent O. Pauchard, and Adnan A. Hajji. Role of Naphthenic Acids in Emulsion Tightness for a Low Total Acid Number (TAN)/High Asphaltenes Oil: Characterization of the Interfacial Chemistry. *Energy & Fuels* **2009**, 23, 1280–1288.
32. Hongfu, Y., Xiaoli, C., Haoran, L. and Yupeng, X. Determination of multi-properties of residual oils using mid-infrared attenuated total reflection spectroscopy. *Fuel* **2006**, 85, 1720-1726.
33. Hirota, Y. et al. Purification of Steryl Esters from Soybean Oil Deodorizer Distillate. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **2003**, 80, 4-10.
34. James Nehlsen, Jay Benziger, and Ioannis Kevrekidis. Oxidation of Aliphatic and Aromatic Sulfides Using Sulfuric Acid. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, 45, 518-524
35. Langmuir, I. The vapor pressure of metallic Tungsten. *Physical Review* **1913**, 2, 329-335
36. León A.Y., Parra M.J. Determination of molecular weight of vacuum residue and their SARA fractions, *Ciencia, Tecnología y Futuro* **2010**, 4, 101-112
37. Martins, P. F., et al. Comparison of Two Different Strategies for Tocopherols Enrichment Using a Molecular Distillation Process. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, 45, 753-758.

38. Moraes, E. B. et al. Evaluation of Tocopherol Recovery Through Simulation of Molecular Distillation Process. *Applied Biochemistry and Biotechnology* **2004**, 11, 689-711
39. Maciel, R. et al. True Boiling Point extended curve of vacuum residue through Molecular distillation. *Petroleum Science and Technology* **2006**, 24, 265-271.
40. Martinello M., Hecker G., Pramparo M. Grape seed oil deacidification by molecular distillation: Analysis of operative variables influence using the response surface methodology. *Journal of Food Engineering* **2007**, 81,60–64
41. Maciel Filho R., Batistella C. B., Sbaite P., Winter A., Vasconcelos C. J. G., Wolf Maciel M. R., Gomes A., Medina L., Kunert R. Evaluation of Atmospheric and Vacuum Residues Using Molecular Distillation and Optimization. *Petroleum science and technology***2006**, 24, 275-283
42. Martínez A. *Ecopetrol, Energía Limpia para el Futuro: Macroeconomía y petróleo en Colombia, Commemorating Book of 60 years of Ecopetrol, first ed.*, Villegas Editores, Colombia, **2011**, pp 411-415
43. Molina D., Navarro U., Murgich J. Partial Least-Squares (PLS) Correlation between Refined Product Yields and Physicochemical Properties with the <sup>1</sup>H Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Spectra of Colombian Crude Oils, *Energy Fuels* **2007**, 21, 1674-1680
44. Molina D.R. Composición molecular promedio de crudos colombianos y sus fondos de vacío y asfaltenos y su aplicación en el desarrollo de un modelo para optimizar una unidad de desasfaltado. Bucaramanga. Tesis de Doctorado en Química, Universidad Industrial de Santander, **2008**.
45. Mejía-Ospino Enrique y Orrego-Ruiz Jorge Armando. Estudio de la Estructura de Carbones Colombianos por FTIR: Análisis de extractos orgánicos. Editorial Académica Española. **2012**..
46. Morgan T. J., Alvarez-Rodriguez P., George A., Herod A. A., Kandiyoti R. Characterization of Maya Crude Oil Maltenes and Asphaltenes in Terms of Structural Parameters Calculated from Nuclear Magnetic Resonance (NMR)

- Spectroscopy and Laser Desorption-Mass Spectroscopy (LD-MS). *Energy Fuels* **2010**, 24, 3977–3989
47. Orrego-Ruiz J.A; Guzmán A.; Molina D.; Mejía-Ospino E. Mid-infrared Attenuated Total Reflectance (MIR-ATR) Predictive Models for Asphaltene Contents in Vacuum Residua: Asphaltene Structure Functionality Correlations Based on Partial Least-Squares Regression (PLS-R). *Energy Fuels* **2011**, 25 (8), 3678–3686
48. Orrego-Ruiz, J. A.; Cabanzo, R.; Mejía-Ospino, E. Study of Colombian coals using photoacoustic Fourier transform infrared spectroscopy. *Int. J. Coal Geol.* **2011**, 85, 307–310.
49. Orrego J.A., Cabanzo Hernández, R. Mejía-Ospino, E. Structural study of colombian coal by fourier transform infrared spectroscopy coupled to attenuated total reflectance (FTIR-ATR). *Revista Mexicana de Fisica* **2010**, 56, (3) 251-254
50. Peter Owens and Alan G. Ryder. Low Temperature Fluorescence Studies of Crude Petroleum Oils. *Energy Fuels* **2011**, 25 (11), pp 5022–5032.
51. Pereira de Oliveira L., Trujillo Vazquez A., Verstraete J. J., Kolb M. Molecular Reconstruction of Petroleum Fractions: Application to Vacuum Residues from Different Origins. *Energy Fuels* **2013**, 27, 3622–3641.
52. Poveda, J.C. Molina D.R. Average molecular parameters of heavy crude oils and their fractions using NMR spectroscopy, *Journal of Petroleum Science and Engineering* **2012**, 84-85, 1–7
53. Parra M.J., León A.Y., Hoyos L.J. Separation of fractions from vacuum residue by supercritical extraction, *Ciencia, Tecnología y Futuro* **2010**, 4, 83-90
54. Pang W. et al. Compositional analysis of deasphalted oils from Arabian crude and their hydrocracked products, *Fuel Processing Technology* **2010**, 91, 1517-1524.
55. Poveda J.C. Caracterización Estructural de Fracciones Pesadas del Petróleo Mediante Técnicas Espectroscópicas. Bucaramanga Tesis de Maestría en Química, Universidad Industrial de Santander, **2003**
56. Perry, R. H y Chilton, C. H. *Manual del Ingeniero Químico*. McGraw-Hill. México. **1984**.

57. Qian, K.; Rodgers, R. P.; Hendrickson, C. L.; Emmett, M. R.; Marshall, A. G., Reading Chemical Fine Print: Resolution and Identification of 3000 Nitrogen-Containing Aromatic Compounds from a Single Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrum of Heavy Petroleum Crude Oil. *Energy & Fuels* **2001**, 15, 492-498.
58. Qian, K.; Robbins, W. K.; Hughey, C. A.; Cooper, H. J.; Rodgers, R. P.; Marshall, A. G., Resolution and Identification of 3000 Crude Acids in Heavy Petroleum by Negative-Ion Microelectrospray High Field Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy & Fuels* **2001**, 15, 1505-1511
59. Sami-Nashawi I., Malallah A., Al-Bisharah M. Forecasting World Crude Oil Production Using Multicyclic Hubbert Model, *Energy Fuels* 24 (2010) 1788–1800. Carta Petrolera, Ecopetrol S.A., Colombia, **2011**, pp. 82-83
60. Sbaite P. et al. True Boiling Point extended curve of vacuum residue through Molecular distillation, *Petroleum Science and Technology* **2006**, 24, 265-274.
61. Siskin M., Kelemen S. R., Eppig C. P., Brown L. D., Afeworki M. Asphaltene Molecular Structure and Chemical Influences on the Morphology of Coke Produced in Delayed Coking, *Energy Fuels* **2006**, 20, 1227–1234
62. Speight J.G., Özüm B. *Petroleum refining processes*, Dekker, New York, **2002**
63. Strausz, O.P., Lown E.M. *The Chemistry of Alberta Oil Sands, Bitumen and Heavy Oils*, 1st ed.; Alberta Energy Research Institute: Calgary, Alberta, Canada, **2003**; pp 575-584
64. Satya, S.; Roehner, R. M.; Deo, M. D.; Hanson, F. V. Estimation of Properties of Crude Oil Residual Fractions Using Chemometrics. *Energy & Fuels* **2007**, 21, 998–1005.
65. Tushar V. Choudhary. Structure-Reactivity-Mechanistic Considerations in Heavy Oil Desulfurization. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, 46, 8363-8370.
66. United States Patent office. Molecular distillation process and apparatus for separation of isotopes. Patent number 2,446,997.

67. Valencia D., Klimova T., García-Cruz I. Aromaticity of five- and six-membered heterocycles present in crude oils – An electronic description for hydrotreatment process. *Fuel* **2012**, 100, 177–185.
68. Xiaoliang Ma, Kinya Sakanishi, and Isao Mochida. Hydrodesulfurization Reactivities of Various Sulfur Compounds in Vacuum Gas Oil. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, 35, 2487-2494.
69. Yunju Cho, Matthias Witt, Young Hwan Kim, and Sunghwan Kim. Characterization of Crude Oils at the Molecular Level by Use of Laser Desorption Ionization Fourier-Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* **2012**, 84, 8587–8594
70. Zuñiga L. et al. Molecular Distillation of Petroleum Residues and Physical-Chemical Characterization of Distillate Cuts Obtained in the Process. *J. Chem. Eng. Data* **2010**, 55, 3068–3076
71. Zuñiga-Liñan L. et al. Correlation for predicting the molecular weight of Brazilian petroleum residues and cuts: An application for the simulation of a molecular distillation process. *Journal of Petroleum Science and Engineering* **2011**, 78, 78–85