

**PREDICCIÓN DE PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DE PRODUCTOS
DESTILADOS DEL DELAYED COKING DE FONDOS DE VACÍO A PARTIR DE
PARÁMETROS ESTRUCTURALES DETERMINADOS POR ESPECTROSCOPIA
INFRARROJA FTIR-ATR Y MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS**

LESLY VIVIANA MELÉNDEZ CORREA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2014**

**PREDICCIÓN DE PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DE PRODUCTOS
DESTILADOS DEL DELAYED COKING DE FONDOS DE VACÍO A PARTIR DE
PARÁMETROS ESTRUCTURALES DETERMINADOS POR ESPECTROSCOPIA
INFRARROJA FTIR-ATR Y MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS**

LESLY VIVIANA MELÉNDEZ CORREA, Qca

**Trabajo de grado para optar el título de:
Magister en Química**

**Director:
ENRIQUE MEJÍA OSPINO, Ph.D.
Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular – LEAM
Universidad Industrial de Santander**

**Co-Director:
ALEXANDER GUZMAN MONSALVE, Ph.D.
Instituto Colombiano de Petróleo - ICP**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2014**

DEDICATORIA

*A mi Abuelo Maximino Correa, Madre y hermanas, sin
ellos no hubiera sido posible culminar esta etapa*

..... Gracias

AGRADECIMIENTOS

Expreso mi sincero agradecimiento:

A Dios por darme la fortaleza e impulso para llevar a término este proyecto.

A mi familia, por creer en mí y brindarme todo su amor y apoyo incondicional.

Al doctor Enrique Mejía Ospino por la oportunidad brindada, por su guía, sus valiosos aportes y la confianza depositada en mí para llevar a término este trabajo.

Al doctor Alexander Guzmán quien con sus aportes, conocimientos y valiosa colaboración contribuyeron en este proyecto.

Al apoyo suministrado por el Instituto Colombiano del Petróleo (ICP) mediante los convenios de cooperación tecnológica que sostiene con la Universidad Industrial de Santander.

A todos mis compañeros del Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular (LEAM) y amigos, que de una u otra forma estuvieron involucrados en el desarrollo de este trabajo.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	15
1. MARCO DE REFERENCIA	17
1.1 Planteamiento del problema	18
1.2 Estado del Arte.....	20
1.3 Marco Teórico	30
1.3.1 Fondos de Vacío (FV)	30
1.3.2 Delayed Coking (Coquización Retardada).....	31
1.3.3 Espectroscopia Infrarroja con Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR).....	34
1.3.4 Quimiometría.....	40
2. PARTE EXPERIMENTAL.....	47
2.1 Muestras	47
2.2 Caracterización Espectral FTIR-ATR	49
2.2.1 Adquisición de Espectros.....	49
2.2.2 Repetibilidad Espectral	51
2.3 Procesamiento de datos (pre-tratamientos)	52
2.4 Determinación de parámetros estructurales promedios de espectros FTIR-ATR..	55
2.5 Análisis por RMN de ^{13}C y ^1H	56
2.5.1 Procesamiento de espectros de ^1H	56
2.5.2 Procesamiento de espectros ^{13}C	57
2.6 Determinación Peso Molecular Promedio y Análisis Elemental	57
2.6.1 MALDI TOF/TOF (Matrix-Assisted Laser Desorption /Ionization - Time-Of-Flight)	58
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS	60
3.1 Procesamiento Espectral FTIR-ATR	60
3.2 Determinación de parámetros estructurales	67
3.2.1. Análisis por Componentes Principales (PCA)	67
3.2.2 Longitud de Cadenas alifáticas:.....	70
3.2.3 Longitud de cadenas alifáticas asociadas con anillos aromáticos	71
3.2.4 Grado de condensación aromática (GCA).....	73

3.2.5 Factor de alifaticidad:.....	74
3.2.6 Factor de aromaticidad (fa):.....	75
3.2.7 Relación anillos azufrados vs aromaticidad:.....	76
3.3. Determinación de los parámetros estructurales por RMN	77
3.3.1 Análisis de espectros de ¹ H-RMN Y ¹³ C-RMN	77
3.3.2 Determinación del Peso Molecular Promedio por MALDI–TOF/TOF.....	79
3.3.3 Cálculo de parámetros estructurales por RMN.....	81
3.4 Relación de parámetros estructurales con propiedades fisicoquímicas de Interés.	84
3.4.1 Gravedad API Vs Parámetros.....	84
3.4.2 % S Vs Parámetros:.....	86
3.4.3 % Carbón Conradson (CCR) Vs Parámetros:	87
3.5 Modelos de MLR	88
3.5.1 Modelo API.....	89
3.5.2 Modelo %CCR	91
3.5.3 Modelo MLR para %S.....	92
3.5.4 Validación de modelos de predicción	94
4. CONCLUSIONES	95
5.RECOMENDACIONES.....	97
BIBLIOGRAFÍA	98
ANEXOS	104

LISTA DE TABLAS

<i>Tabla 1</i>	<i>Asignación de bandas del infrarrojo observadas en muestras de Fondos de Vacío</i>	<i>27</i>
<i>Tabla 2.</i>	<i>Propiedades de materiales usados como elementos de reflexión interna (IRE).*</i>	<i>36</i>
<i>Tabla 3.</i>	<i>Asignación de bandas IR para crudos y fracciones</i>	<i>39</i>
<i>Tabla 4.</i>	<i>Propiedades de Fondos de Vacío</i>	<i>47</i>
<i>Tabla 5.</i>	<i>Propiedades de productos de Delayed Coking (Destilados) de FV.</i>	<i>48</i>
<i>Tabla 6.</i>	<i>Datos de relación señal/ruido a una resolución de 4.</i>	<i>50</i>
<i>Tabla 7.</i>	<i>Repetibilidad Espectral</i>	<i>51</i>
<i>Tabla 8.</i>	<i>Cálculo de la RSD para tres números de onda característica aplicando diferentes procesamientos</i>	<i>52</i>
<i>Tabla 9.</i>	<i>Asignación de señales IR y áreas para FV 8 y su producto D16. Región Alifática</i>	<i>64</i>
<i>Tabla 10.</i>	<i>Asignación de señales IR y áreas para FV8 y D16 Región Aromática</i>	<i>65</i>
<i>Tabla 11.</i>	<i>Cálculo de Peso Molecular Promedio (PM) de Fondos de Vacío</i>	<i>81</i>
<i>Tabla 12</i>	<i>ANOVA del modelo de predicción de la gravedad API</i>	<i>90</i>
<i>Tabla 13.</i>	<i>ANOVA del modelo MLR de contenido de %CC</i>	<i>91</i>
<i>Tabla 14. Tabla 15.</i>	<i>ANOVA del modelo MLR de contenido %wS</i>	<i>93</i>
<i>Tabla 16.</i>	<i>Predicción del API, %S y %CCR de cargas y productos de Delayed Coking</i>	<i>94</i>

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1. (a) Cambio de largo de cadena promedio en saturados, resinas y aromáticos por efecto de un proceso térmico. (b) Factor de H aromáticos. (c) Grado de sustitución aromática (GUO, et al., 2007)</i>	<i>24</i>
<i>Figura 2. (a) Intensidades FT-IR Teóricas vs $n\text{CH}_2/\text{CH}_3$. (b) Intensidades FT-IR Experimentales vs $n\text{CH}_2/m\text{CH}_3$ (Coelho, et al., 2006).....</i>	<i>25</i>
<i>Figura 3. Espectro IR-ATR $700\text{-}900\text{cm}^{-1}$ de moléculas patrones y productos de hidrocracking (Orrego, et al., 2012).....</i>	<i>28</i>
<i>Figura 4a. Fibra experimental (PM= espejo plano, OAPM= espejo parabólico off-axis, WG=guía de onda, MCT= Mercurio – cadmio – Telurio). 4b. Espectro FTIR-ATR obtenido con la fibra experimental de una muestra de crudo-agua (Pejicic, et al., 2013)</i>	<i>30</i>
<i>Figura 5. Esquema del proceso de coquización retardada. Tomada de www.repsol.com</i>	<i>33</i>
<i>Figura 6. Esquema de cristal de Reflectancia Total Atenuada horizontal y parámetros necesarios para la obtención del espectro. I= Radiación Incidente, R= Radiación reflejada.</i>	<i>35</i>
<i>Figura 7. Penetración de la onda evanescente en la muestra.</i>	<i>37</i>
<i>Figura 8. Espectros de una lámina de cloruro de polivinilo (PVC) obtenidos por transmisión tradicional (arriba) y por ATR (abajo) (Aparicio, 2002).....</i>	<i>38</i>
<i>Figura 9. Descripción gráfica del método de regresión PLS (Brereton, 2007).</i>	<i>45</i>
<i>Figura 10a. Equipo IR Nicolet. b. Celda ATR.....</i>	<i>49</i>
<i>Figura 11. Espectros FTIR-ATR FV 8. Tomados a diferentes condiciones.....</i>	<i>50</i>
<i>Figura 12. (a) Sección espectro original. (b) Sección espectro normalizado + corregido off set.</i>	<i>53</i>
<i>Figura 13. (a) Espectros completos con pre-tratamientos, (b) espectros corregidos pre-tratados + Corrección de línea base por segmentos</i>	<i>54</i>
<i>Figura 14. Moléculas patrones usadas para la determinación de los parámetros</i>	<i>55</i>
<i>Figura 15a. Región alifática ($2500\text{-}3000\text{cm}^{-1}$), 15b. Región aromática ($1800\text{-}600\text{cm}^{-1}$).....</i>	<i>60</i>
<i>Figura 16a. Proceso de corrección de línea base por segmentos para muestra 2, 16b. Resultante.</i>	<i>61</i>
<i>Figura 17a Proceso de corrección de línea base por segmentos para muestra 9, 17b. Resultante.</i>	<i>62</i>
<i>Figura 18. Ventana de deconvolución región alifática de la muestra 9.....</i>	<i>62</i>
<i>Figura 19. Determinación de señales IR de FV y Destilados por comparación de Espectros (muestras y patrones). 19a. FV2 Vs todos los patrones, 19b. FV2 Vs patrón H (tetrahidronaftaleno) región aromática, 19c. FV2 Vs D15 región alifática y 19d. FV2 Vs D15 región aromática.....</i>	<i>63</i>
<i>Figura 20 . Asignaciones de las bandas IR comunes en muestras de crudos y fracciones.....</i>	<i>64</i>

<i>Figura 21a. Identificación señales anillos poli-condensados, (b) identificación anillos aromáticos mono y di-condensados con moléculas patrones.</i>	66
<i>Figura 22. Análisis PCA Scores y Loadings de Espectro Completo.</i>	67
<i>Figura 23. Variables relevantes para Fondos (rojo) y productos de coquización (verde).</i>	68
<i>Figura 24a. Gráfico de correlación de Loadings espectro completo.(b) Regiones con correlación inversa</i>	69
<i>Figura 25a. Gráfico de correlación de loadings región alifática. (b) Correlación de Loadings región aromática.</i>	70
<i>Figura 26. Parámetro longitud de cadenas alifáticas CH₂/CH₃.</i>	71
<i>Figura 27. Parámetro cadenas alifáticas asociadas a anillos aromáticos.</i>	72
<i>Figura 28 Mecanismo de reacción que sigue el Delayed Coking (mecanismo de radicales libres) (Perea, 2009).</i>	73
<i>Figura 29. Grado de condensación aromática para FV y productos de Coquización.</i>	74
<i>Figura 30. Factor de alifaticidad para Fondos y productos de coquización.</i>	75
<i>Figura 31. Factor de aromaticidad de FV y productos de coquización.</i>	76
<i>Figura 32. Relación de anillos azufrados-aromaticidad para FV y productos de Coquización.</i>	77
<i>Figura 33. Espectro 1H-RMN de la muestra FV8.</i>	78
<i>Figura 34. Espectro 13C-RMN de la muestra FV4.</i>	79
<i>Figura 35. Espectro de masas procesado de la muestra FV4.</i>	80
<i>Figura 36. Gráfico comparación parámetro LACAR de RMN y FTIR-ATR.</i>	82
<i>Figura 37. Gráfico comparación parámetro LCA de RMN y FTIR-ATR.</i>	83
<i>Figura 38. Gráfico comparación parámetro fa de RMN y FTIR-ATR</i>	84
<i>Figura 39. Gravedad API vs Parámetros estructurales.</i>	85
<i>Figura 40. Comparación %w S Vs Parámetros LCA y LACAR. FV.</i>	87
<i>Figura 41a. %CC Vs Grado de condensación Aromática. (b) %CC Vs Alifaticidad.</i>	88
<i>Figura 42. Correlación de API teórico vs Predicho y residuales del modelo MLR de API.</i>	91
<i>Figura 43. Correlación de %CCR teórico vs Predicho y residuales del modelo MLR de contenido de carbón conradson (%wCCR).</i>	92
<i>Figura 44. Correlación de %S teórico vs Predicho y residuales del modelo MLR.</i>	93

LISTA DE ANEXOS

<i>Anexo A. Parámetros Estructurales.....</i>	<i>104</i>
<i>Anexo B. Áreas normalizadas RMN - ¹H y ¹³C.....</i>	<i>104</i>

RESUMEN

TITULO:

PREDICCIÓN DE PROPIEDADES FISCOQUÍMICAS DE PRODUCTOS DESTILADOS DEL DELAYED COKING DE FONDOS DE VACÍO A PARTIR DE PARÁMETROS ESTRUCTURALES DETERMINADOS POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA FTIR-ATR Y MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS*

AUTOR

LESLY VIVIANA MELÉNDEZ CORREA**

PALABRAS CLAVES

Espectroscopia FTIR-ATR, Fondos de vacío, Coquización retardada, parámetros moleculares, PCA, MLR.

DESCRIPCIÓN

En este trabajo fueron estudiados ocho Fondos de Vacío y sus productos de Coquización retardada por espectroscopia infrarroja con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR), análisis por componentes principales (PCA) y regresión lineal múltiple (MLR). Para todas las muestras se determinaron los parámetros estructurales *factor de aromaticidad (fa)*, *alifaticidad ($A_{2500-3100cm^{-1}}$)*, GCA (grado condensación aromática), LCA (longitud de cadenas alifáticas), LACAR (longitud de cadena alifática asociada con aromáticos) y la relación de compuestos azufrados ($A_{azufrados}/A_{aromáticos}$) a través del desarrollo de una metodología, que incluye el pre-tratamiento de los datos espectroscópicos, la determinación de las regiones de mayor varianza con el uso de PCA y moléculas patrón con estructuras aromáticas y alifáticas. Su evaluación se realizó a través de resonancia magnética de protones (1H -RMN) y ^{13}C -RMN.

Los parámetros calculados fueron correlacionados con las propiedades fisicoquímicas gravedad API, porcentaje en peso de azufre (%S) y contenido de carbón conradson (%CCR) con lo cual se obtuvo tres modelos de predicción MLR con coeficientes de correlación de 0.99, 0.99 y 0.98 respectivamente.

Los resultados de este trabajo demuestran que la espectroscopia FTIR-ATR, proporciona la información necesaria para la determinación de parámetros estructurales de muestras complejas y junto con técnicas quimiométricas permite encontrar su influencia y correlación con propiedades fisicoquímicas de interés, lo cual aporta una nueva metodología para caracterizar crudos y fracciones de forma más rápida, precisa y económica que las disponibles actualmente.

*Trabajo de Grado

** Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Director. Enrique Mejía Ospino

SUMMARY

TITLE:

PREDICTION OF PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF VACUUM RESIDUES AND DELAYED COKING PRODUCTS USING STRUCTURAL PARAMETERS DETERMINED BY FTIR-ATR SPECTROSCOPY AND CHEMOMETRIC METHODS*

AUTHOR

LESLY VIVIANA MELÉNDEZ CORREA**

KEYWORDS

FTIR -ATR, Vacuum residues, Delayed Coking, molecular parameters, PCA, MLR.

DESCRIPTION

This work studied eight Vacuum residues and Delayed Coking products by infrared spectroscopy with attenuated total reflectance (FTIR-ATR), principal component analysis (PCA) and multiple linear regressions (MLR). For all samples the structural parameters of aromaticity factor (fa), alifaticity ($A_{2500-3100\text{cm}^{-1}}$), aromatic condensation degree (GCA), length of aliphatic chains (LCA), aliphatic chain length associated with aromatic (LACAR) and the ratio of sulfur compounds (A sulfur / A aromatics) were determined through the development of a methodology, which includes the pre - processing of spectroscopic data , identifying the regions of greatest variance using PCA and molecules with aromatic structures and pattern aliphatic. Its evaluation was performed using proton magnetic resonance ($^1\text{H-NMR}$) and ^{13}C - NMR.

The calculated parameters were correlated with the physicochemical properties API gravity, weight percent sulfur (% S) and carbon content Conradson (% CCR) and three predictive models MLR with correlation coefficients of 0.99, 0.99 and 0.98 respectively were found.

The results of this study demonstrate that ATR-FTIR spectroscopy provides information necessary for the determination of structural parameters of complex samples and together with chemometric techniques to find their influence and correlation with physicochemical properties of interest, which provides a new methodology for characterize crude and fractions faster, accurate and economical than those currently available.

*Work Degree

** Faculty of Science, School of Chemistry, Director. Enrique Mejía Ospino.

INTRODUCCIÓN

Los fondos de Vacío (FV), son una fracción pesada del proceso de destilación al vacío del petróleo, que hasta hace pocos años, era considerada como un subproducto de bajo valor comercial, debido a que concentra las moléculas más complejas y gran parte de las impurezas presentes en el crudo. Estas impurezas incluyen hasta un 6%w de azufre, 0.1-2% de nitrógeno, 0.005-1.5% de oxígeno, que conforman grupos funcionales como ácidos carboxílicos, aldehídos, cetonas, tiofenos, anillos pirrólicos y bases nitrogenadas como piridina, trazas de metales tales como níquel, cobre y vanadio, presentes en forma de óxidos, sales o también ocupando el centro de estructuras organometálicas tipo porfirina (Boduszynski, 2002). Igualmente pueden contener una gran variedad de estructuras químicas, en donde, los componentes moleculares de mayor peso, se caracterizan por tener uno o varios núcleos compuestos de anillos aromáticos y/o ciclos nafténicos, en los cuales se incrustan cadenas alifáticas (Morawski & Mosoi, 2006). Pero, debido a que el petróleo es un recurso energético no renovable y su demanda es cada vez mayor, se ha generado la necesidad de modificar e implementar nuevos procesos de refinación, que permitan obtener de fracciones pesadas como los FV, combustibles de transporte (gasolina y diésel) y materias primas como naftas de igual o mejor calidad, que los obtenidos de crudos convencionales.

Por lo anterior, y teniendo en cuenta que tanto la composición como la estructura química de una muestra influye en la determinación de las condiciones de un proceso químico o físico al que se desee someter, al igual que en la calidad de los productos que se obtienen de dicho proceso, por muchos años, la industria del petróleo ha implementado diversas normas como las ASTM o UOP, que permiten determinar propiedades gruesas y analizar el petróleo en cierta medida, ya que a pesar de dar información precisa para fracciones livianas, son métodos estándar

que tienen baja precisión para la caracterización química en muestras más complejas, pueden requerir grandes tiempos de análisis, alto costo y uso de sustancias nocivas para la salud y el medio ambiente. Es por ello que un sin número de investigaciones de enfoque cualitativo y cuantitativo se han realizado con el fin de caracterizar FV, en las cuales; la espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (NMR), es una técnica que ha sido ampliamente usada desde 1958 (Rodríguez, et al., 1994) en la caracterización estructural de petróleo, carbones y sus fracciones a partir de espectros de RMN ^1H y ^{13}C , debido a que es una técnica muy poderosa que puede proporcionar información a nivel molecular, como porcentajes de carbonos aromáticos, nafténicos y n-parafínicos, longitud promedio de las cadenas alquílicas laterales, el grado de sustituciones y condensaciones, además de entregar el porcentaje de compuestos aromáticos, alifáticos y nafténicos, etc. (Altgelt & Boduszynski, 1992). Esta técnica a pesar de generar resultados precisos es de difícil acceso, por requerir equipos de alto costo y personal especializado en su uso y análisis. Es por ello que la industria del petróleo está en constante búsqueda del mejoramiento de técnicas analíticas que permitan caracterizar estructuralmente una muestra de manera rápida, confiable, económica y segura para el medio ambiente.

La espectroscopia infrarroja con reflectancia total atenuada FTIR –ATR es una de las técnicas más prometedoras para la caracterización de muestras complejas, ya que combinada con métodos de análisis Quimiométricos permite determinar estructuras y parámetros moleculares comparables con los resultados obtenidos por RNM de forma fácil, rápida y económica, porque no requiere un estado específico de la muestra ni su preparación, y la adquisición del espectro tarda solo unos pocos segundos.

1. MARCO DE REFERENCIA

Desde los años 80 la espectroscopia infrarroja con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR) se ha implementado tanto en la identificación de grupos químicos presentes en moléculas y muestras de diferente naturaleza, en el área de síntesis orgánica (Lotta, et al., 1988), estudio de polímeros, fibras (Kirret, et al., 1989), sustancias biológicas (Kellner & Gotzinger, 1984); así como en la determinación de cambios estructurales ocurridos en muestras por efecto de procesos químicos y físicos (Giroux & Cooper, 1990). Pero aproximadamente hasta el 2000 son publicados trabajos realizados con FTIR-ATR para la caracterización de petróleo y fracciones como técnica de análisis principal, sin aplicar otra como espectroscopia RMN; esto gracias a que se ha encontrado que con el uso de técnicas estadísticas aplicadas a información química (técnicas quimiométricas), desarrolladas desde finales de los 60s y actualizadas constantemente, (Martens & NAES, T, 1989) es posible elucidar las varianzas o diferencias estructurales en los espectros infrarrojos de muestras tan complejas como lo son las fracciones de petróleo y con ello determinar propiedades fisicoquímicas y características moleculares del analito con las cuales puede ser caracterizado.

En esta investigación se desarrolló una metodología para determinar parámetros estructurales de productos y cargas del proceso de “*Delayed Coking*” o coquización retardada de fondos de vacío (FV), y a partir de ellos, se desarrollaron modelos de predicción de propiedades fisicoquímicas de interés, como la gravedad API, contenido de azufre y carbón conradson (CCR), con las cuales se define la calidad de un producto. Todo esto a través del uso de espectroscopia infrarroja FTIR-ATR y métodos de análisis quimiométricos.

1.1 Planteamiento del problema

El “*Delayed Coking*” es un proceso de conversión química, en el cual, por exposición a altas temperaturas de crudos pesados y fondos de vacío se obtienen productos condensados (nafta y gasóleos ligeros) y gases, dejando como residuo un material de carbono concentrado sólido llamado coque, así como gran cantidad de impurezas presentes en la carga inicial como azufre, nitrógeno, vanadio, entre otras (Wang, et al., 2012). De este proceso, se obtienen destilados con alto contenido de heteroátomos como azufre, nitrógeno y concentraciones apreciables de compuestos olefínicos por tratarse de un proceso de craqueo térmico, lo cual implica un tratamiento posterior de hidrotratamiento para el caso de los cortes de nafta y diésel, y de hidrocraqueo para el caso del gasóleo producido. Es el proceso más usado en el mundo para la conversión profunda en especial en refinerías con una alta proporción de residuos en sus dietas de crudo. La espectroscopia infrarroja tiene el potencial de aplicarse a este proceso para desarrollar modelos predictivos de propiedades que permiten una evaluación rápida de la calidad de los productos resultantes del craqueo térmico. Aún más importante puede ser el aporte si permite distinguir parámetros composicionales que pueden correlacionarse con el comportamiento de fondos de distinta naturaleza bajo las condiciones del proceso.

Teniendo en cuenta que la composición y por ende la calidad de los productos obtenidos del proceso del “*Delayed Coking*” dependen en gran medida de las características de las cargas (FV), las cuales son estructuras complejas que varían de acuerdo a las condiciones a las que han sido sometidas y el origen del crudo, se han desarrollado innumerables métodos de análisis que incluyen el uso de técnicas espectroscópicas como RMN (Rodríguez, et al., 1994), difracción de rayos X, espectrometría masas, cromatografía de columna, ensayos electroquímicos, destilación simulada, etc. (Altgelt & Boduszynski, 1992); que, aunque dan información valiosa, unas de forma individual (RMN) y otras en

conjunto (GC-MS) presentan inconvenientes que dificultan su aplicación por requerir disponibilidad de equipos, tiempos de ejecución considerables y alto consumo de reactivos contaminantes, lo cual no se presenta en técnicas como espectroscopia infrarroja con reflectancia total atenuada FTIR-ATR (Sastry, et al., 1998).

La industria del petróleo en la actualidad requiere el desarrollo y validación de técnicas y métodos que permitan caracterizar las cargas y productos de un proceso, de forma rápida y precisa; basándose, preferiblemente, en datos de fácil adquisición, rápida respuesta, que no presenten limitaciones de aplicación y que no requieran de actualizaciones constantes.

De esta manera, surge la siguiente *pregunta de investigación*: ***¿es posible predecir propiedades fisicoquímicas de destilados y fondos de vacío a partir de parámetros estructurales determinados por espectroscopia FTIR-ATR?***; y como respuesta a esta pregunta y soporte del proyecto de investigación se plantea la hipótesis: ***Los parámetros moleculares (de los espectros infrarrojo) encontrados a partir de las señales IR de FVs y productos de coquización podrían relacionarse con propiedades fisicoquímicas que determinan la calidad del producto a través de una expresión matemática que permitiría predecirlas (modelo de predicción).***

La investigación es soportada por el grupo de investigación en Espectroscopia Atómica y Molecular (LEAM), de la Universidad Industrial de Santander, siendo este un trabajo que continúa con la línea de investigación en Quimiometría, la cual cuenta con un trabajo de doctorado, tres trabajos de maestría incluyendo el presente y más de cinco trabajos de pregrado en química realizados desde el año 2009. El proyecto se llevó a cabo en conjunto con el área de Plantas Pilotos del Instituto Colombiano de Petróleo (ICP), el cual ha sido el principal ente interesado en desarrollar esta rama de investigación, siendo su aporte la disponibilidad de muestras tratadas y caracterizadas, así como los recursos económicos para la compra de material de laboratorio que fue requerido.

Con este proyecto se avanza en el desarrollo de nuevos métodos de caracterización de muestras complejas. El cuál aportará a su futura validación y estandarización para ser usado en laboratorios de campo y refinería, con el cual se facilitaría la caracterización de cargas y productos de petróleo.

La experiencia investigativa en el ambiente académico, industrial y científico que aportan los grupos de investigación, sumado a la activa participación en investigaciones de los profesores tutores del proyecto, proporcionaron el respaldo y los conocimientos necesarios para lograr los objetivos propuestos en esta investigación.

1.2 Estado del Arte

Por la dificultad de describir y modelar sistemas químicos mediante la estadística uni-variada tradicional fueron desarrolladas una serie de técnicas llamadas técnicas quimiométricas. Estas son métodos matemáticos – estadísticos que sirven como herramientas de análisis, clasificación y calibración multivariable de datos provenientes del campo de la química. Sus primeras aplicaciones se dieron por grupos de investigación en el área de química analítica a finales de la década de 1960 con el fin de analizar datos dependientes de más de una variable simultánea. (Zhang, et al., 2009) (Socrates, et al., 2007).

Debido a que las técnicas espectroscópicas proporcionan un gran número de variables respuesta para cada muestra, variables que en general no pueden ser asignadas a un solo analito, la quimiometría ha facilitado el análisis de los datos espectroscópicos y su correlación con parámetros y propiedades de interés en muestras complejas como el petróleo y sus derivados (Kharrat, et al., 2007).

Existe gran cantidad de métodos multivariables, por ello, la selección y aplicación de un método específico depende del objetivo propuesto, de las características de la muestra y de la complejidad del sistema en estudio. De los trabajos realizados sobre caracterización de crudo y sus fracciones, se ha encontrado que el análisis por componentes principales (PCA), y la regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS), son las técnicas quimiométricas predominantes para relacionar y

desarrollar modelos de predicción de propiedades fisicoquímicas a partir de datos espectroscópicos provenientes de diferentes técnicas, como en la determinación de viscosidad y peso molecular de aceites residuales a partir de espectroscopia FTIR-MIR (Hongfu, et al., 2006), en la predicción de la composición SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos) en crudos de petróleo por FTIR-NIR y PLS (Satya, et al., 2007), en el cálculo del contenido de sulfuros por PLS y Resonancia Magnética nuclear de ^1H y ^{13}C (Peinder, et al., 2009), uso de fluorescencia y PLS en la cuantificación de asfaltenos en carbono residual (Andrews, et al., 2011), entre otros múltiples trabajos desarrollados usando estas técnicas en los últimos diez años. A pesar que estos modelos de predicción reportados son de respuesta rápida y precisa, por tener errores de calibración RMSEC (root-mean-square-error of calibration) y validación RMSEP (root-mean-square-error of prediction) menores del rango de calibración (Baladin, et al., 2010), son limitados, debido a que los datos espectroscópicos empleados como matriz de entrada en el desarrollo de los modelos, contienen variaciones intrínsecas que restringe su aplicación a muestras de igual origen y naturaleza que las usadas para el desarrollo del modelo, y los hace dependientes de actualización y alimentación constante con nuevas muestras de calibración (Kharrat, et al., 2007). Por lo anterior, y teniendo en cuenta que las propiedades fisicoquímicas de una muestra están profundamente relacionadas con su estructura y composición química (Wauquier, 2004) (Aske, et al., 2001), se ha incrementado el estudio de la estructura molecular de los crudos y sus derivados en el campo de la química del petróleo con el fin de determinar parámetros moleculares de dichas muestras y su relación con propiedades de interés.

Dentro de las numerosas investigaciones realizadas en esta área, se ha encontrado que a través de la RMN de ^1H y ^{13}C es posible encontrar una relación estructural de los hidrógenos y el esqueleto carbonado que contiene el petróleo y sus fracciones, lo cual permite obtener información cuantitativa de la relación entre grupos estructurales presentes en la muestra y elucidar una representación de la molécula promedio (Poveda, 2003). Desde los años 60's, se encuentran

reportadas metodologías para el análisis de hidrocarburos a través de esta técnica (Williams, 1958) (Clutter, et al., 1972) (Rongbao, et al., 1988); metodologías que con el tiempo se han ido mejorando y modificando. En el trabajo realizado por Molina y Poveda en el 2012 (Molina & Poveda, 2012), corrigen parámetros moleculares de crudos pesados y fracciones, ya calculados en metodologías anteriores (f_a = factor de aromaticidad, R_N = número de anillos nafténicos, R_T = número total de anillos y n_{alk} la longitud de cadena alquílica promedio) y determinan nuevos parámetros (η = número de centros de condensación, ϕ = índice de condensación aromática y el ξ = grado de condensación aromática) a través del uso de RMN (1). Estos estudios demuestran que RMN es una técnica adecuada para la caracterización química de hidrocarburos por presentar alta resolución espectral, ser ampliamente discriminadora y fiable para análisis cuantitativos (González & Moreno, 2011); pero, debido a que la modificación de los parámetros ya existentes se basa en tomar en cuenta el contenido de heteroátomos presentes en la muestra como azufre, nitrógeno y oxígeno y adicionalmente es necesario conocer el peso molecular promedio y el contenido de H y C; presenta como desventaja que se requiere de información previa y por ende mayor tiempo de análisis y altos costos al tener que usar otras técnicas de caracterización como crioscopia y análisis elemental entre otras (Ancheyta, et al., 2002).

(a)

$$f_a = \frac{C_{Ar}}{C_T}$$

$$R_N = \frac{C_{nap} + C_{Ole}}{4.0} \quad R_T = R_A + R_N$$

$$f_a = \frac{C_{Ar} + S_{Ar} + N_{Ar} + O_{Ar}}{C + S + N + O} = \frac{\{[C_4 + C_5 + C_6] \cdot C - C_{Ole} + [\frac{2}{3}] \cdot C_{\alpha}^{S,N} + C_2 \cdot C + [\frac{2}{3}] \cdot C_4^O \cdot C\}}{C + S + N + O}$$

$$\bar{n}_{Alq} = \frac{C_{Par}}{C_{Ar-Sat}} = \frac{C_{Par}}{[C_4 - C_4^O - C_4^{S,N}] \cdot C} = \frac{C_8 + C_9^{0-4} + C_{10} + C_{11}}{C_4 - C_4^O - C_4^{S,N}}$$

(b)

$$\eta = C_{CH_2}^{Ar-Ar} + 1.$$

$$\xi = \frac{C_{Ar}^{AAA}}{C_{Ar}^{AA}}$$

$$\phi = \frac{C_{Ar}^{AA} + C_{Ar}^{AAA}}{C_{Ar}}$$

(1). (a) Parámetros moleculares modificados. (b) Nuevos parámetros reportados (Molina & Poveda, 2012).

Al igual que en la espectroscopia de RMN, el uso de las señales IR para determinar parámetros moleculares promedio de muestras de crudos y fracciones data desde los años 80's con la determinación de la relación de grupos metileno y metilo principalmente (Liang, et al., 1987) (Li & Jiang, 1994), el factor de aromaticidad (Liu, et al., 1987) entre otros. Estos estudios buscan determinar los cambios moleculares que sufren las muestras después de ser sometida a un proceso de separación o craqueo. Por ejemplo en 2007 Guo y colaboradores, usaron moléculas con estructuras similares a las que se encuentran en petróleo pesado para determinar los cambios moleculares que sufren los crudos después de pasar por procesos térmicos. Para ello sometieron a pirolisis una serie de mezclas de cuatro moléculas seleccionadas naftaleno, tetralina, decalina y n-heptano y caracterizaron cargas y productos por espectroscopia infrarroja. A partir de las señales IR calcularon tres parámetros moleculares; la relación de grupos metilenos y metilos (N_{CH_2}/N_{CH_3}), aromaticidad de hidrógenos (f_{aH}) y la relación de átomos de H y C aromáticos (N_{Har}/N_{Car}), donde S representa el área de los picos y a la absorbancia de la señal de un número de onda específica y las constantes representan la relación lineal de las señales usadas con el valor teórico de los parámetros (2).

$$\frac{N_{H_{ar}}}{N_{C_{ar}}} = \frac{f_{aH}}{f_{aC}} \left(\frac{N_H}{N_C} \right) \quad \frac{N_{CH_2}}{N_{CH_3}} = 2.45 \frac{A_{2920}}{A_{2960}}$$

$$f_{aH} = 1.76 \frac{S_{3000-3100}}{S_{2750-3100}} + 0.11$$

$$\frac{N_{H_{ar}}}{N_{H_{al}}} = 4.46 \frac{S_{3000-3100}}{S_{2750-3000}}$$

$$f_{aC} = 0.574 \frac{A_{1600}}{A_{1600} + 0.16A_{1460} + 0.23A_{1380}} + 0.024$$

(2). **Parámetros moleculares encontrados para las cargas y productos de la pirolisis (GUO, et al., 2007).**

Una vez determinados los parámetros; estos fueron usados en el análisis de saturados, aromáticos y resinas de una muestra de Heavy Coker gas Oil (HCGO) y su producto de coquización retardada, sometidos a un proceso térmico.

Encontraron que la relación N_{CH_2}/N_{CH_3} disminuye para las fracciones de resinas y aromáticos a lo largo del tiempo de reacción, pero para la fracción de saturados esta relación aumenta al principio del calentamiento y luego disminuye, esto se debe posiblemente a que al principio de la reacción los grupos metilo de las cadenas alquílicas largas son removidos, generando un grupo alquil- radical que es estabilizado a través de la ciclación y formación de naftenos. Esto indica que la des-metilación ocurre mucho más rápido que la remoción de metilenos, pero al incrementar el tiempo de reacción los anillos nafténicos se rompen generando la disminución de grupos CH_2 y el aumento de CH_3 (figura 1a).

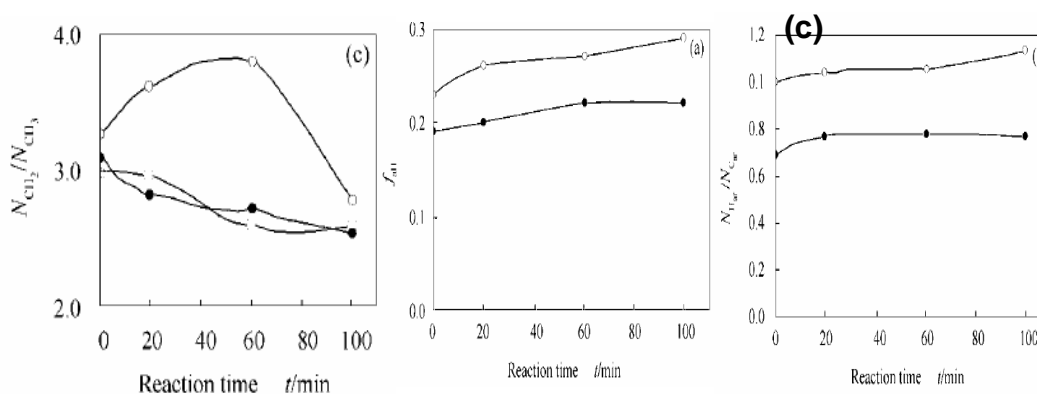


Figura 1. (a) Cambio de largo de cadena promedio en saturados, resinas y aromáticos por efecto de un proceso térmico. (b) Factor de H aromáticos. (c) Grado de sustitución aromática (GUO, et al., 2007) .

De acuerdo con la figura 1b, los hidrógenos aromáticos incrementan progresivamente con el proceso térmico. La relación N_{Har}/N_{Car} o el grado de sustitución aromática (figura 1c) tiende a incrementar debido a que los anillos aromáticos son estables porque tiene alta energía de resonancia y no se descomponen o su condensación no disminuye con el proceso térmico (GUO, et al., 2007).

Teniendo en cuenta el trabajo de Guo y otros similares; en los últimos años se han implementado nuevas metodologías para la determinación de parámetros moleculares a partir de señales IR, que pueden ser relacionados con propiedades fisicoquímicas de la muestra. Uno de los trabajos que aportó a esta línea, fue el

desarrollado por Coelho y colaboradores en 2006, en donde caracterizaron cadenas alifáticas de asfaltenos y resinas provenientes de tres fondos de vacío de crudos de Brasil. Usaron cadenas de alquil-bencenos como patrones y determinando la relación de las intensidades de 2927 y 2957 cm^{-1} de espectros FTIR teóricos (por modelamiento mecánico cuántico - método semi-empírico (AM1) y experimentales (espectroscopia de reflectancia Difuso (DRIFTS)) con la relación $n\text{CH}_2/m\text{CH}_3$ (Figura 2).

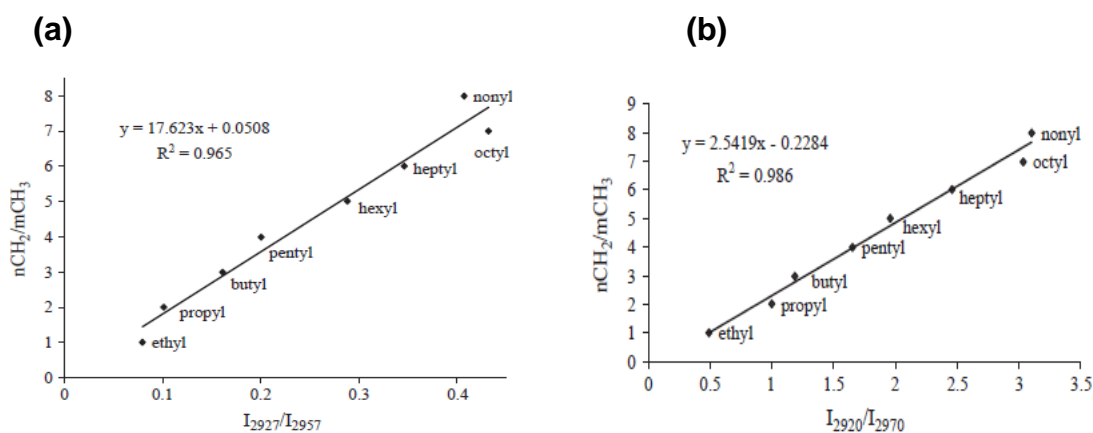


Figura 2. (a) Intensidades FT-IR Teóricas vs $n\text{CH}_2/\text{CH}_3$. (b) Intensidades FT-IR Experimentales vs $n\text{CH}_2/\text{CH}_3$ (Coelho, et al., 2006).

Las moléculas estudiadas fueron seleccionadas teniendo en cuenta las estructuras para resinas y asfaltenos propuestas por Murgich (Murgich, et al., 1996) y De Souza (DeSouza, et al., 1999) respectivamente. Basándose en la fórmula química promedio de dichas estructuras, con los espectros DRIFTS experimentales de las moléculas patrón, calcularon el peso molecular total de las cadenas alifáticas (P_R); para ello tuvieron en cuenta la ecuación de la recta de la figura 2, donde se deduce una correlación lineal de la relación $n\text{CH}_2/m\text{CH}_3$ y el peso molecular promedio de las cadenas alifáticas (P_C) (3).

En la expresión encontrada R se define como la relación $n\text{CH}_2/m\text{CH}_3$ calculada de la fórmula molecular promedio y C como la relación $n\text{CH}_2/m\text{CH}_3$ calculada experimentalmente de las señales FT-IR.

$$[(n\text{CH}_2)_R / (m\text{CH}_3)_R] + 1 = R + 1$$

$$P_R / (m\text{CH}_3)_R = R + 1$$

$$P_C / (m\text{CH}_3)_C = C + 1$$

$$P_R = P_C \times [(R + 1) / (C + 1)]$$

(3). Expresión para determinar el peso molecular total de cadenas alifáticas de Resinas y asfaltenos (Coelho, et al., 2006).

La diferencia de los pesos calculados teórica y experimentalmente fue menor del 4% con lo cual demostraron que es posible medir el peso de cadenas alifáticas terminales con la relación de las señales FT-IR de grupos metilénicos y metilo. Adicionalmente, para calcular las cadenas alifáticas terminales de las 3 muestras de resinas y asfaltenos estudiadas, realizaron la deconvolución del espectro DRIFT y calcularon la relación teórica y experimental, confirmando que existe una relación lineal positiva de las señales IR de 2927 y 2957 cm^{-1} con la relación CH_2/CH_3 (Coelho, et al., 2006) , ya evidenciado con muestras diferentes en trabajos anteriores (GUO, et al., 2007).

Xuejun Zhang y colaboradores, estudiaron la aromatización de anillos nafténicos y la relación de la composición de la carga y los productos de la coquización de crudos pesados parafínicos, nafténicos e intermedios provenientes de China, usando como técnicas de análisis gravimetría, cromatografía de gases acoplada con espectrometría de masas CG/MS y RMN de protones, obteniendo como resultado dos expresiones matemáticas que relaciona el contenido en peso de carbón conradson CCR (%wt) con el número de anillos aromáticos (R_T) presentes en cada molécula, con un coeficiente de correlación de 0.9925 (4) para los crudos de base parafínica y de 0.8542 (5) para los crudos de base nafténica e intermedia; las cuales son aplicables a sistemas condensados que contienen 4 o más anillos por molécula (Zhang, et al., 2010).

$$CCR(\text{wt}\%) = 1.5301R_T - 0.7678 \quad (4)$$

$$CCR(\text{wt}\%) = 2.3124R_T - 1.4159 \quad (5)$$

A pesar que estas expresiones predicen el contenido de carbón conradson presente en los crudos estudiados y por ende demuestra que existe una relación entre las propiedades fisicoquímicas de la muestra con su estructura molecular, tienen como limitante el número y complejidad de las técnicas que fueron necesarias para su deducción.

En 2011, Orrego y colaboradores desarrollaron modelos de predicción PLSR del contenido de asfaltenos en muestras de fondos de vacío de crudos colombianos. Encontraron que el uso de ciertas regiones del espectro infrarrojo ($3000\text{-}2800\text{cm}^{-1}$, $1600\text{-}1250\text{cm}^{-1}$ y $870\text{-}715\text{cm}^{-1}$) permiten obtener modelos de mayor precisión, debido a que la estructura química de los asfaltenos está estrechamente relacionada con grupos funcionales específicos presentes en dichas regiones (Tabla 1), comprobando que es posible obtener parámetros moleculares de datos espectroscópicos de FTIR-ATR (en conjunto con técnicas de análisis de correlaciones) (Orrego-Ruiz, et al., 2011).

Tabla 1 Asignación de bandas del infrarrojo observadas en muestras de Fondos de Vacío (Orrego-Ruiz, et al., 2011)

range of band (cm^{-1})	functional groups
3625–3100	hydrogen-bond interactions
3090–3030	$(\text{C-H})_{\text{ar}}$ stretching
2954–2943	R-CH_3 asymmetric methyl stretching
2924–2916	R_2CH_2 asymmetric methylene stretching
2900–2881	$\text{R}_3(\text{C-H})_{\text{al}}$ methyne stretching
2877–2858	R-CH_3 symmetric methyl stretching
2858–2846	R_2CH_2 symmetric methylene stretching
1632–1700	(C=O) stretching
1578–1628	$(\text{C=C})_{\text{ar}}$ stretching
1473–1500	R_2CH_2 symmetric deformation bending
1423–1469	RCH_3 symmetric deformation bending
1395–1370	RCH_3 asymmetric deformation bending
1150–1070	$(\text{C-O-C})_{\text{al}}$ stretching
1275–1200	$(\text{C-O-C})_{\text{ar}}$ stretching
1060–970	(S-O) sulfoxide stretching
844–898	$\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$ (1H) isolated hydrogen bending out of plane
783–841	$\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$ (2H or 3H) two or three adjacent hydrogens bending out of plane
740–780	$\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$ (4H) four adjacent hydrogens bending out of plane
720–736	$\text{R}(\text{CH}_2)_n\text{-R}$ rocking when $n > 3$

Continuando con el estudio de fracciones Orrego en 2012, usó espectroscopia infrarroja FTIR-ATR para determinar parámetros moleculares de crudos pesados canadienses al ser sometidos al proceso de “*Hidrocracking*”. Correlacionaron las señales de los espectros IR de los productos obtenidos con espectros IR de hidrocarburos estándar que presentaban estructuras de anillos poli-aromáticos y cadenas alifáticas de diferentes longitudes (figura 3), identificando que la región que presenta la mayor varianza se encuentra entre 700-900cm⁻¹ que corresponde a la huella digital de compuestos aromáticos.

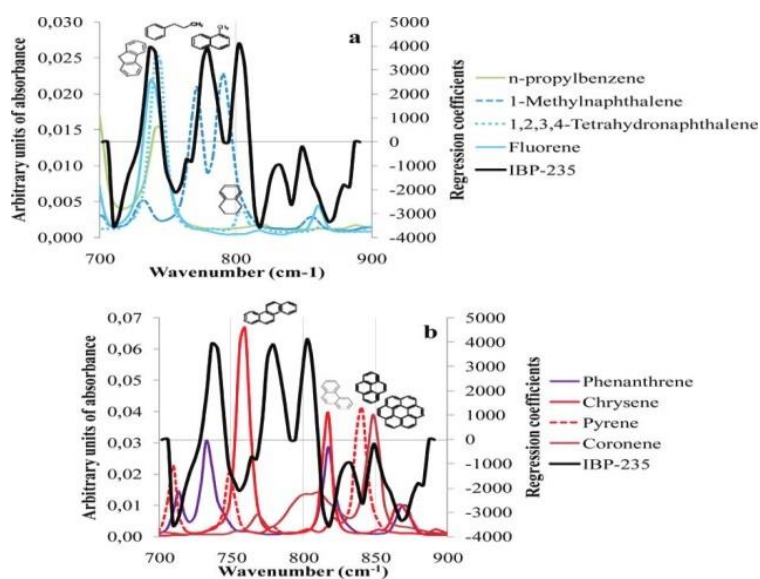


Figura 3. Espectro IR-ATR 700-900cm⁻¹ de moléculas patrones y productos de hidrocracking (Orrego, et al., 2012).

A partir de las varianzas identificadas en los espectros IR calcularon dos parámetros estructurales: relación del contenido de CH₂/CH₃ y la relación de “anillos mono, di aromáticos/poli aromáticos” (6). Las relaciones encontradas permitieron elucidar los cambios moleculares que ocurren en el proceso (aumento o disminución de cadenas alifáticas y grupos aromáticos).

$$\left(\frac{CH_2}{CH_3}\right)_{ar-rings} = \frac{A_{2864}}{A_{2964}} ; \left(\frac{mono+di}{poly}\right)_{ar-rings} = \frac{A_{740}+A_{766}+A_{806}}{A_{816}+A_{870}+A_{890}} \quad (6)$$

Adicionalmente con las variables usadas en la determinación de los parámetros moleculares, desarrollaron modelos de predicción PLS del contenido de asfaltenos presentes en las muestras, encontrando un aumento en el coeficiente de correlación y disminución de los errores de calibración y predicción cuando se tienen en cuenta las señales de $3000\text{-}2800\text{cm}^{-1}$, $1600\text{-}1250\text{cm}^{-1}$, y de $870\text{-}715\text{cm}^{-1}$ que corresponden a grupos funcionales presentes en este tipo de muestras (Orrego, et al., 2012). En el mismo año, Abbas y colaboradores publicaron un trabajo donde realizan la predicción del parámetro estructural, “porcentaje de alifáticos/ aromáticos” en crudos de siete países, mediante la cuantificación de la abundancia de estructuras aromáticas y alifáticas con ayuda de los índices calculados a partir de las áreas específicas de las bandas de espectros FTIR-ATR y espectroscopia de fluorescencia con luz ultravioleta sincrónica (SUUVF), la relación determinada fue comparada con la gravedad API, encontrando una relación directa entre ellas para las muestras estudiadas (Abbas, et al., 2012).

Además de la información estructural que brinda la espectroscopia infrarroja FTIR-ATR, tiene como ventaja la rapidez de adquisición y la posibilidad de realizar análisis en línea o directamente sobre las líneas de proceso, como lo han demostrado Bobby y colaboradores con la cuantificación de algunos hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) y compuestos orgánicos volátiles (VOCs) presentes en una mezcla de crudo-agua analizada a través de un dispositivo desarrollado por los mismo autores, donde usan una fibra óptica de haluro de plata planar (figura 4a) con la cual obtuvieron espectros comparables con los obtenidos con una celda de ZnSe (Figura 4b).

Adicionalmente, encontraron que a diferencia de los métodos convencionales usados para el análisis de este tipo de mezclas como cromatografía de gases-masas (CG-MS), la espectroscopia FTIR-ATR permitió diferenciar entre las especies orto- meta y para del xileno de forma fácil y rápida ((Pejicic, et al., 2013)

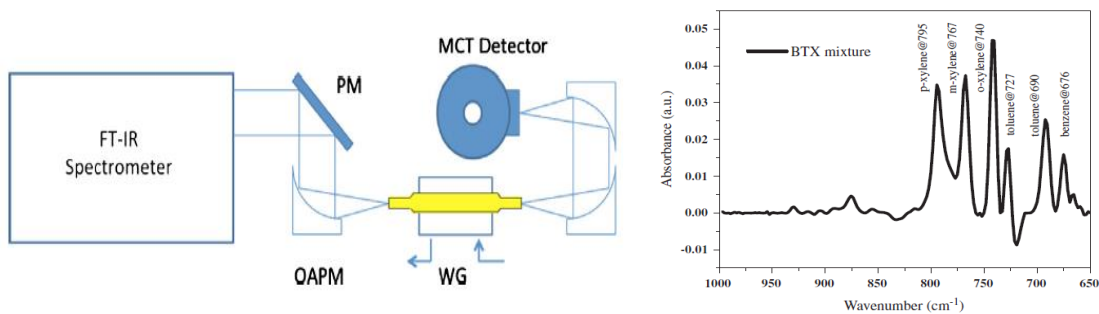


Figura 4a. Fibra experimental (PM= espejo plano, OAPM= espejo parabólico off-axis, WG=guía de onda, MCT= Mercurio – cadmio – Telurio). 4b. Espectro FTIR-ATR obtenido con la fibra experimental de una muestra de crudo-agua (Pejic, et al., 2013).

Con la revisión bibliográfica realizada se evidencia que la espectroscopia FTIR-ATR junto con técnicas estadísticas, es una metodología ampliamente usada tanto en el análisis y caracterización de fracciones de petróleo, como en la evaluación de la eficiencia de procesos a los que son sometidas, ya que esta permite observar los cambios estructurales que sufren dichas muestras. Adicionalmente, son pocos los trabajos que se encuentran, donde se realice la predicción de propiedades fisicoquímicas partiendo de parámetros estructurales calculados de las señales MIR, lo cual hace que sea un tema de investigación con alto potencial.

1.3 Marco Teórico

Para el desarrollo del proyecto fue necesario definir ciertos conceptos que dan a la investigación un sistema coherente de proposiciones que permiten abordar el problema de forma ordenada. Este apartado del documento también permite a cualquier lector tener una idea más clara del área a la que pertenece y en la que se enmarca la investigación.

1.3.1 Fondos de Vacío (FV)

Los Fondos de vacío, son la fracción más compleja del petróleo. Esta contiene la mayoría de los heteroátomos presentes en el crudo de origen y el peso molecular de los constituyentes cubre un amplio rango de masas, ya que su composición depende en gran medida de las condiciones de destilación con las que se

obtienen. Debido a que contiene especies aromáticas y nafténicas con múltiples sustituciones así como moléculas individuales con diversos grupos funcionales es casi imposible su caracterización por grupos individuales.

Clásicamente, es utilizada la separación con solventes como n-pentano o n-heptano para obtener una precipitación inicial de los compuestos no solubles llamados asfaltenos, los cuales representan el 50% o más de los FV y se caracterizan por poseer un alto grado de aromaticidad y alto peso molecular promedio (Fuhr, et al., 2005), con esta separación se elimina la mayoría de los compuestos polares. La fracción solubilizada se denomina maltenos, la cual contiene varios tipos de hidrocarburos agrupados como saturados, resinas y aromáticos, esta fracción es sometida a fraccionamiento por cromatografía para separarla y así realizar su caracterización. (Speight, 2006).

Estos residuos han sido considerados por mucho tiempo como subproductos de poco valor agregado, pero debido a la disminución progresiva de crudos livianos, las investigaciones recientes se enfocan en el aprovechamiento de los FV, para la producción de combustibles ligeros y para la obtención de materiales carbonosos de alto valor como carbones y fibras activadas, grafito, compositos entre otros (Cabrera, et al., 2007).

1.3.2 Delayed Coking (Coquización Retardada)

El *Delayed Coking* es un proceso de craqueo térmico utilizado en las refinerías para mejorar y convertir el petróleo residual (fondos de la destilación atmosférica y al vacío de petróleo crudo) en corrientes de productos líquidos y gaseosos (nafta y diésel) dejando atrás un material de carbono concentrado sólido, altamente aromático en el cual se retiene la mayoría de heteroátomos presentes en la carga (azufre, nitrógeno y metales) denominado coque (Speight, 2006).

Los estudios indican que el Delayed Coking se basa en que las moléculas de crudo pueden ser pirolizadas en moléculas de hidrocarburos ligeras a temperaturas y presiones adecuadas. Por tanto, lo que sucede en la pirólisis del

crudo pesado es el rompimiento de los enlaces carbono-carbono por acción del calor, debido a que la energía vibracional excede la energía química de los enlaces carbono-carbono. Esta pirólisis ocurre en la ausencia de catalizadores (Perea, 2009). Por lo anterior se dice que este proceso es un proceso de rechazo de carbón ('carbon rejection') que opera a bajas presiones (0.05 a 2Mpa) y altas temperaturas (430 a 850 °C), todas las reacciones son endotérmicas y el mecanismo de reacción implica la formación de radicales libres.

1.3.2.1 Descripción del proceso

El proceso de Delayed Coking puede ser descrito en tres etapas; la etapa de fraccionamiento, coquización y de acumulación del coque (figura 5).

- En la etapa de fraccionamiento, la corriente de carga es mezclada con el reciclo de destilado, atraviesa el tren de precalentamiento conformado por intercambiadores de calor (intercambio con productos de gasoleos); con el fin de maximizar la recuperación de calor en el fraccionador. A través del tren de precalentamiento, la carga es normalmente calentada de 270°C a 320°C para luego ser enviada al fraccionador en donde se combina con algunos vapores de productos condensados.

La carga precalentada ingresa al fraccionador entre el 2^{do} y el 4^{to} plato de fondo con la finalidad de enfriar los vapores calientes provenientes del tope de los tambores de coque, retirar los componentes livianos remanentes para evitar el sobre craqueo en el horno, contribuir a la eficiencia energética del proceso a través del precalentamiento de la carga antes de su ingreso al horno, e incrementar el fraccionamiento, ya que la temperatura efectiva de destilación en dicha zona es la más alta de todo el fraccionador (desde 343 ° C).

- En la etapa de coquización, el producto de fondo del fraccionador (asfalto de vacío) es enviado al horno de coquización (considerado como el equipo principal del proceso por suministrar todo el calor que requiere el proceso), donde es

calentado. Debido a la inyección de vapor a alta presión en los tubos del horno, este se mantiene a la temperatura adecuada para que ocurra el craqueo térmico a productos más ligeros de forma rápida, disminuyendo así los tiempos de residencia y de esta forma se garantiza que no va haber formación o deposición de coque en el horno “retardando la coquización”, para que esta, pueda realizarse en el respectiva cámara de reacción o tambor de coque.

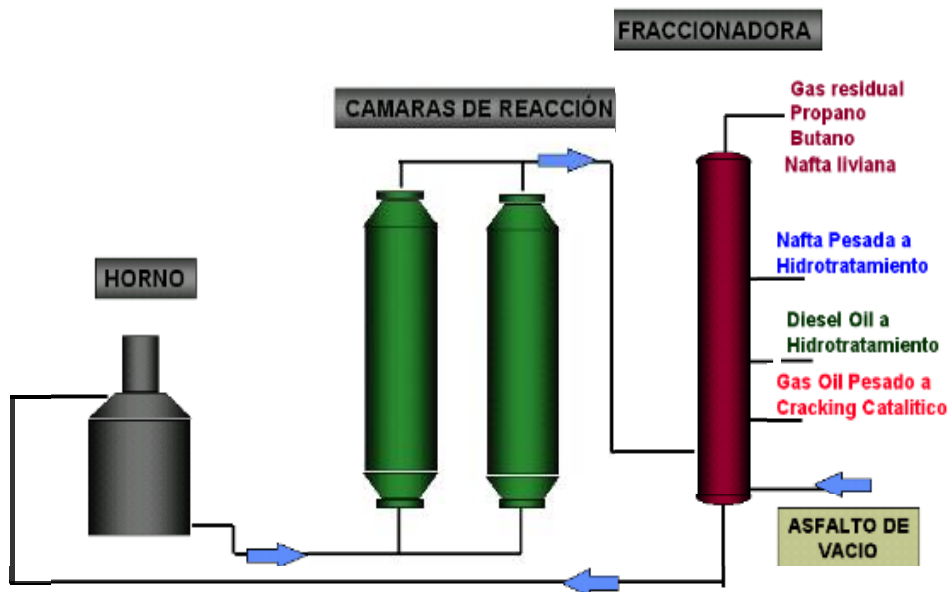


Figura 5. Esquema del proceso de coquización retardada. Tomada de www.repsol.com

Según el autor (*Elliott, 2004*), la velocidad del vapor se fija en torno al 1% en peso de la alimentación, lo cual ayuda a aumentar la velocidad en el tubo del horno, y reduce la presión parcial en el tambor para que se obtengan más productos de gasóleo. Las fracciones ligeras obtenidas en el horno son enviadas nuevamente al fraccionador y los residuos de este son enviados a los tambores de coque.

- Finalmente, el residuo procedente del horno de coquización se introduce al tambor de coque un tiempo de residencia adecuado que permita la formación de coque en su interior. En este tambor, la parte líquida se transforma en coque acumulado y vapores de hidrocarburos ligeros. Los hidrocarburos ligeros son retornados hacia el fraccionador principal en conjunto con los demás productos de

hidrocarburos que habían sido obtenidos en el horno. Después que el coque alcanza un nivel predeterminado en uno de los tambores, el flujo es redireccionado a un segundo tambor de coque para mantener una operación continua. Al tambor lleno se le introduce vapor para remover los hidrocarburos no craqueados.

En el tambor de coque se producen las reacciones de craqueo y polimerización por un período nominal de 24 horas. A medida que la alimentación va entrando al tambor ocurre su vaporización (por reacciones de craqueo térmico) y la formación de coque (por condensación de compuesto de alto peso molecular) (Speight, 2006).

1.3.3 Espectroscopia Infrarroja con Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR)

La espectroscopia FTIR-ATR, es una técnica que en los últimos años, ha sido cada vez más adoptada como herramienta analítica en campos como la farmacéutica, alimentos, ambiental y petroquímico; debido a que presenta ventajas sobre otras técnicas analíticas, tales como capacidad de registrar espectros IR de muestras sólidas y líquidas sin ningún pre-tratamiento, simplicidad y rapidez de adquisición (Muller, *et al.*, 2012).

La reflectancia Total Atenuada (ATR), fue desarrollada simultánea e independientemente por Harrick (Harrick, 1960) y Fahrenfort (Fahrenfort, 1961). Es un tipo de espectroscopia de reflexión interna, en la cual la muestra se encuentra en contacto con un elemento de reflexión interna (IRE) de alto índice de refracción.

La radiación infrarroja es enfocada sobre el IRE, donde es reflejada y finalmente es dirigida a un detector adecuado (figura 6).

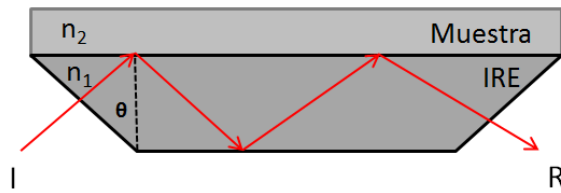


Figura 6. Esquema de cristal de Reflectancia Total Atenuada horizontal y parámetros necesarios para la obtención del espectro. I= Radiación Incidente, R= Radiación reflejada.

Aunque la reflexión total interna ocurre en la interfaz muestra/IRE la radiación penetra (onda evanescente) una corta distancia (d_p) dentro de la muestra (dependiendo de la longitud de onda, λ , de la luz incidente) donde puede ser absorbida, y por tanto es posible obtener un espectro de absorción de la muestra en contacto con el IRE. Se debe tener en cuenta que la adquisición depende de un grupo de parámetros que incluye el ángulo de incidencia del haz (θ), del número de reflexiones posibles en el IRE, del índice de refracción del IRE (n_1) y del índice de refracción de la muestra (n_2).

La profundidad de penetración es definida como la distancia requerida para que la amplitud del campo eléctrico caiga e^{-1} de su valor en la superficie y está dada por la ecuación Harrick (7).

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \sqrt{\sin^2 \theta - (n_2/n_1)^2}} \quad (7)$$

Donde, λ es la longitud de onda del haz incidente y θ el ángulo de incidencia (Hind, *et al.*, 2001).

Cuando el haz de radiación monocromática atraviesa el IRE de forma que se refleja en su cara posterior, se pueden observar tres efectos diferentes en dependencia del ángulo de incidencia θ del haz y la razón entre los índices de refracción:

- Si $\sin \theta < n_2/n_1$ se producirá alguna reflexión, pero la mayor parte del haz será refractado, siendo el ángulo de refracción $\theta_2 > \theta$.

- Si $\sin \theta = n_2/n_1$ el ángulo de refracción $\theta_2 = 90^\circ$ y la radiación se desplazará a lo largo de la interfase. En este caso θ se denomina ángulo crítico θ_c .

- Si $\sin \theta > n_2/n_1$ el ángulo de refracción θ_2 es imaginario y la radiación se refleja hacia el medio más denso. Esta situación corresponde a la reflexión total interna. En los más modernos accesorios de ángulo fijo, el ángulo de incidencia es alrededor de 45° y la profundidad de penetración una fracción de la longitud de onda de la radiación incidente, aunque esto depende de los índices de refracción de la muestra y el IRE.

Para que ocurra un efecto ATR tiene que existir una gran diferencia entre los índices de refracción de la muestra y el IRE. Dado que el índice de refracción de la mayoría de las sustancias orgánicas se encuentra entre 1 y 2, el del IRE debe ser superior a 2. Por ello y teniendo en cuenta las propiedades fisicoquímicas y el tipo de muestra que se desee analizar, existe un número reducido de sustancias que pueden ser usadas como IRE (Tabla 2).

Tabla 2. Propiedades de materiales usados como elementos de reflexión interna (IRE).*

Material	Índice de Refracción (n)	Solubilidad en (g/100g H ₂ O)	Punto de Fusión (°C)	Observaciones
AMTIR	2.5	i	300	Relativamente duro, frágil. Resistente a los ácidos. Atacado por tolueno, álcalis fuertes.
CdTe	2.7	i	1040	Muy frágil, se agrietada fácilmente/Rayado. Atacado por oxidantes y ácidos. Ligeramente soluble en ácidos.
Diamante	2.4	i	3500	Muy duro. Bueno para alta presión y trabajo corrosivo. Atacado por K ₂ Cr ₂ O ₇ y H ₂ SO ₄ concentrado.
Ge	4.0	i	936	Pérdidas de alta reflexión. Atacado por H ₂ SO ₄ caliente y agua regia.
Cuarzo	1.4	i	1610	Generalmente se utiliza en las regiones UV-Vis y NIR. Atacado por HF.
Si	2.33	i	1420	Duro y quebradizo. Resistente al choque térmico y mecánico. Atacado por HF y HNO ₃ .
ZnSe	2.4	i	1520	Duro, fácil de romper. Bajas pérdidas de reflexión. Atacado por ácidos y álcalis fuertes. Tóxico.

* De (Hind, *et al.*, 2001)

Dado que en la técnica ATR la absorción es débil, pueden incrementarse las intensidades de las bandas mediante el uso de un IRE de reflexión múltiple (hasta 25 veces). La intensidad de las bandas depende además del área y la eficiencia del contacto entre la muestra y el IRE para evitar problemas de ruido por la detección de gases atmosféricos y de dispersión de la radiación.

Los espectros obtenidos mediante la técnica ATR son muy similares a los espectros de transmisión comunes, aunque existen algunas diferencias significativas. Una de ellas es causada por la profundidad de penetración de la radiación en la muestra. Esta penetración es función de la longitud de onda como se mostró en la ecuación 7; siendo la profundidad de penetración del haz evanescente a longitudes de onda cortas menor que a longitudes de onda más largas, como se muestra en la Figura 7.

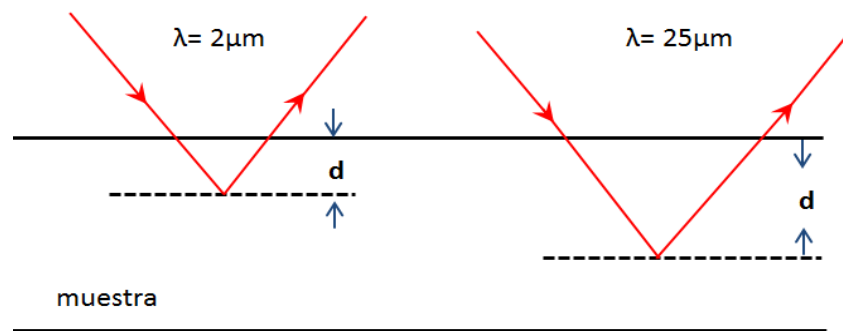


Figura 7. Penetración de la onda evanescente en la muestra.

Así, cuando se compara un espectro ATR con un espectro de transmisión, como se puede apreciar en la Figura 8, en la medida en que crece la longitud de onda de la radiación, se acentúan las intensidades de las bandas en el espectro ATR respecto al espectro IR ordinario. También, debido a que la penetración del haz evanescente es función inversa de $[\text{sen}^2 \theta - (n_2^2 / n_1^2)]^{1/2}$ y dado que el índice de refracción de la muestra n_2 fluctúa en las cercanías de las bandas de absorción, se pueden producir deformaciones de las bandas. Esta dificultad se minimiza trabajando con valores de θ elevados y separados del ángulo crítico. La técnica

ATR es de mucha utilidad para el registro de espectros IR de muestras difíciles de tratar mediante otros métodos de esta espectroscopia (Aparicio, 2002).

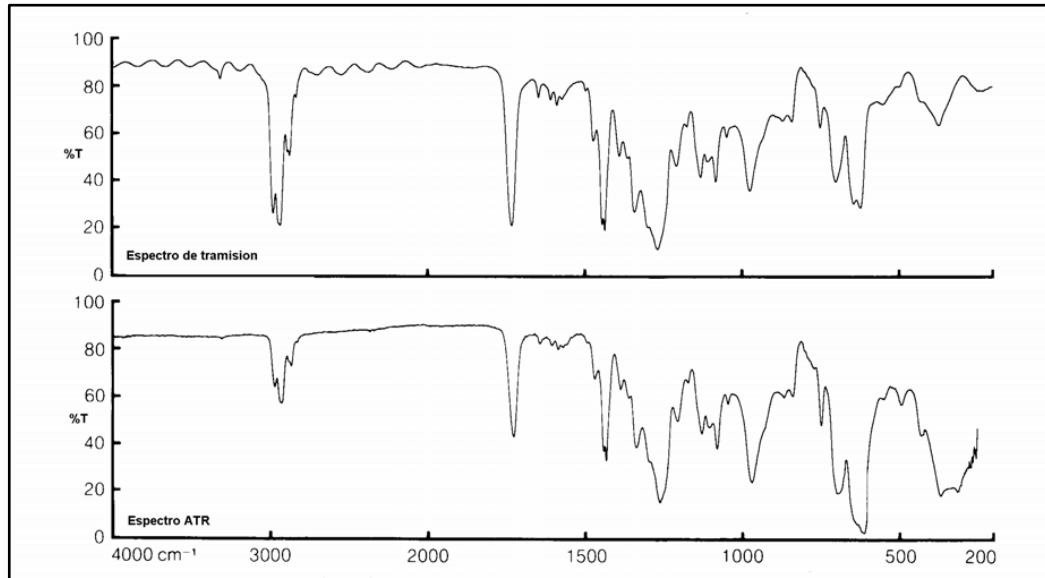


Figura 8. Espectros de una lámina de cloruro de polivinilo (PVC) obtenidos por transmisión tradicional (arriba) y por ATR (abajo) (Aparicio, 2002).

1.3.3.1 Asignación de Bandas en el infrarrojo medio (MIR)

Teniendo en cuenta que el espectro IR de mezclas complejas generan múltiples señales que en su mayoría se encuentran solapadas y que presentan corrimientos por efecto del ambiente químico en el que se encuentran los grupos funcionales; se ha analizado una gran variedad de crudos y fracciones obtenidas por diferentes tratamientos, con lo cual se ha hecho posible asignar ciertas bandas típicas de este tipo de muestras; las cuales se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Asignación de bandas IR para crudos y fracciones

Señal (cm ⁻¹)	Asignación	Referencia	Comentario
3600-3100	Presencia de enlaces O-H o N-H	(Liu, <i>et al.</i> , 2010)	Muestra. Residuos de asfaltenos
3090-3000	Estiramiento C-H aromático	(Orrego-Ruiz, <i>et al.</i> , 2011)	Fondos de vacío
2951-2943	Estiramiento asimétrico R-CH ₃	(Orrego-Ruiz, <i>et al.</i> , 2011), (Castro & Vasquez, 2009)	Muestras de crudos pesados y FV
2924-2916	Estiramiento asimétrico R ₂ CH ₂		
2870-2872	Estiramiento simétrico R-CH ₃		
2850-2830	Estiramiento simétrico R ₂ CH ₂		
2729, 2659	Vib. Simétrica de CH ₃ de anillo fenilico metil sustituido	(Li, <i>et al.</i> , 2013)	Muestras de crudos pesados. Por ATR
2728	Vib. C-H de aldehído	(Stanislaus, <i>et al.</i> , 2005)	Muestras: residuo de Hidrocracking de FV
1800-1630	Estiramiento de grupo carbonilo C=O	(Castro & Vasquez, 2009), (Orrego-Ruiz, <i>et al.</i> , 2011)	FV y crudo pesado
1750-1730	Ester (R-COO-R, Ar-COO-Ar)	(Castro & Vasquez, 2009)	Muestra. Crudo pesado
1740-1730	Estiramiento aldehídos C=O		
1735-1705	Estiramiento cetona C=O		
1760 o 1720	Estiramiento C=O ácido (R-COOH o Ar-COOH)		
1690-1650	Estiramiento C=O de amida libre		
1650-1600	C=C conjugado		Asociada 1650-1640cm ⁻¹
1600	Estiramiento de C=C aromático	(Muller, <i>et al.</i> , 2012)	Residuos de destilación
1460	Flexión simétrica de R ₂ CH ₂ - o RCH ₃ -	(Castro & Vasquez, 2009), (Li, <i>et al.</i> , 2013)	Deformaciones
1376	Flexión simétrica de RCH ₃ -		

(Continuación Tabla 3). Asignación de bandas IR para crudos y fracciones

Señal (cm ⁻¹)	Asignación	Referencia	Comentario
1312	Distorsión de anillo fenilo	(Li, et al., 2013)	Crudos pesados
1300 y 1050	Estiramiento C-O de ester	(Castro & Vasquez, 2009)	Crudos pesados
1150-1070	Alifático		
1275-1200	Aromático		
1060-970	Estiramiento sulfóxido S=O	(Orrego-Ruiz, et al., 2011)	FV
1034	Movimiento C-H en el plano del anillo fenilo, vibración S=O	(Li, et al., 2013)	Crudos pesados
1011	Distorsión de anillo fenilo		
<i>Deformación C-H aromático</i>			
900- 860	Flexión fuera plano Car-H	(Castro & Vasquez, 2009), (Orrego-Ruiz, et al., 2011)	1 H adyacente
860-810	2 H adyacentes		870 Flexión de fenantreno fuera del plano
800-750	3 H adyacentes		Residuos de destilación
740	Vib. Débil presencia C-S (S con aromático)	(Muller, et al., 2012)	
750-735	4 H adyacentes	(Orrego-Ruiz, et al., 2011)	
770-730 o 710-690	5 H adyacentes		
736-731	(Movimiento CH ₂) _n		Cadenas alifáticas con $n \geq 4$

1.3.4 Quimiometría

La quimiometría es una rama de la química que usa métodos de origen matemáticos y estadísticos para encontrar información química relevante a partir de señales analíticas. Dependiendo de las dimensiones de los datos disponibles por muestra, los cuales han sido generados por instrumentos que tienen determinada respuesta, el análisis puede ser univariado (cuando se obtiene una única respuesta para cada una de las muestras involucradas) o multivariado (cuando para cada una de las muestras se tiene más de una respuesta) (Rasmus, 2003).

La mayoría de las técnicas quimiométricas maneja los datos como vectores y matrices, dando siempre el nombre “X” a la matriz de entrada o variables espectrales y “Y” a la matriz respuesta o propiedades de interés.

Las técnicas quimiométricas se pueden clasificar teniendo en cuenta la finalidad específica de su aplicación en:

1.3.4.1 Técnicas de pre-tratamiento de datos espectrales

Como su nombre lo indica, estos métodos son aplicados antes de analizar y correlacionar los datos espectrales para eliminar los efectos (ruido, baja resolución, desviación línea base etc.) que distorsionan o desmejoran la información ya sea por el tipo de muestra que se esté analizando o por la herramienta espectroscópica usada. Los pre-tratamientos más usados en espectroscopia son (Hopke & Philip, 2003):

- **Promediado de espectros:** Se realiza para eliminar ruido debido a que este es de naturaleza aleatoria. Consiste en realizar un promedio de las señales adquiridas bajo las mismas condiciones y de la misma muestra aumentando así la relación señal/ruido.
- **Suavizado:** Es usado para eliminar el ruido espectral, cuando el promediado no es suficiente. Este es realizado a través de algoritmos matemáticos o filtros que evalúan y discrimina las señales del ruido. Los algoritmos más usados son el de Savitsky-Golay (Savitsky & Golay, 1964), transformada de Fourier (Oppenheim, 2007) y transformada Wavelet (Chau & Liang, 2004).
- **Derivación:** Se usa para resolver bandas y corregir la línea base, pero presenta como desventaja el aumento del ruido. Las más comúnmente usadas son la primera y segunda derivada. La primera mide la pendiente de la curva espectral en cada punto, con lo cual se hace cero aquellos puntos donde se

encuentra el máximo de una señal (resuelve señales) y la segunda mide el cambio de la pendiente de la curva, con lo cual se realiza corrección de línea base y se resuelve picos cercanos. El algoritmo más usado es el de Savitsky-Golay.

- **Corrección de línea Base:** La corrección de la línea se utiliza para ajustar el cero espectral y eliminar así efectos no químicos del levantamiento del espectro. Los métodos más usados es el método *Offset* que consiste en encontrar como punto de referencia cero la señal más baja y a partir de ella realizar el ajuste siguiendo la ecuación 8, y la corrección *lineal*, que consiste en tomar dos puntos de referencia como cero, trazándose una recta inclinada, que al aplicarse se vuelve horizontal.

$$f_x = x - \min X \quad (8)$$

- **Normalización:** Los datos se normalizan cuando se quiere analizar un conjunto de espectros de diferentes muestras para lograr que los datos estén aproximadamente a la misma escala. Esta puede realizarse por varios métodos:

Normalización por área: $\hat{X}_i = X_i / \sum_j x_{ij} \quad (9)$

Normalización por vector unitario: $\hat{X}_i = X_i / \sqrt{\sum_j x_{ij}^2} \quad (10)$

Normalización con la media: $\hat{X}_i = X_i / \bar{x} \quad (11)$

Normalización con máximo: $\hat{X}_i = X_i / x_{max} \quad (12)$

Normalización por rangos: $\hat{X}_i = X_i / (x_{max} - x_{min}) \quad (13)$

Normalización por pico: $\hat{X}_i = X_i / x_{i,k} \quad (14)$

1.3.4.2 Técnicas de Reducción de variables

Estos métodos son ampliamente usados para filtrar y reducir el número de variables que contiene la información relevante presente en un amplio rango de valores como es el caso de los datos espectroscópicos. La técnica más usada es el análisis por componentes principales (PCA).

Análisis por componentes principales (PCA): El PCA es una técnica quimiométrica usada para reducir la cantidad de datos cuando está presente la correlación y adicionalmente permite determinar comportamientos y agrupaciones de las muestras estudiadas. La idea del PCA es encontrar un nuevo sistema coordinado o componentes principales Z_1, Z_2, \dots, Z_n que sean combinaciones lineales de las variables originales X_1, X_2, \dots, X_n , que describen cada muestra, es decir,

$$\begin{aligned} Z_1 &= a_{11}X_1 + a_{12}X_2 + a_{13}X_3 + a_{1n}X_n \\ Z_2 &= a_{21}X_1 + a_{22}X_2 + a_{23}X_3 + a_{2n}X_n \dots \text{etc.} \end{aligned} \quad (15)$$

Donde Z_1 contiene los datos que explican la mayor variabilidad de las muestras, el componente Z_2 , que es ortogonal a Z_1 recoge los segundos con mayor variabilidad y así sucesivamente; obteniendo como resultado un número menor de ejes o vectores que explican la información contenida en el espectro completo (Mark & Workman, 2007).

Matemáticamente, la matriz X (datos espectroscópicos) es descompuesta en un producto de dos matrices: una matriz de Scores T y una matriz de loadings P , con un residual condensado en la matriz E .

$$X = T * P^t + E \quad (16)$$

La representación completa de la matriz X implica tantos componentes (tantos vectores de loadings y scores) como dimensiones k tengan los espectros, sin

embargo la matriz original será representada por un número menor de vectores $a < k$ (Hopke & Philip, 2003).

$$X = t_1 * p_1^t + t_2 * p_2^t + \dots + t_a * p_a^t + E \quad (17)$$

$$X = T_a * P_a^t + E = X_a + E \quad (18)$$

1.3.4.3 Técnicas de Calibración

El objetivo principal de las técnicas quimiométricas de calibración es encontrar la relación entre la matriz de datos X , los datos espectroscópicos en este caso con una matriz de datos Y que representan valores de propiedades de la muestra [Ecuación 19], con el fin de construir modelos predictivos.

$$X * B = Y \quad (19)$$

Como se observa en la ecuación 19, el término desconocido es B que representa la matriz de regresión, que está dada por:

$$B = (X^t * X)^{-1} * X^t * Y \quad (20)$$

Las técnicas más usadas son la regresión por mínimos cuadrados parciales (PLSR), Regresión lineal múltiple (MLR) y regresión por componentes principales (PCR); y se diferencian entre sí por la matriz X o variables x que se usa para su aplicación.

- **Regresión Lineal Múltiple (MLR)**

Este tipo de regresión es usado cuando no es necesario aplicar métodos de reducción de variables (como PCA), ya que se tienen un número pequeño de datos en la matriz X llamados variables principales modificándose la ecuación 19:

$$Y = X_n * B \quad (21)$$

Y, la matriz de regresión se calcula como: $\hat{B} = (X_n^t * X_n)^{-1} * X_n^t * Y$ (22)

Para esta técnica se debe escoger muy bien las variables principales, ya que la calibración puede fallar cuando ocurren singularidades, es decir, que en la ecuación 22 el determinante $(X_n^t * X_n)$ es igual o muy cercano a cero (Brereton, 2007).

- **Regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS)**

Es una técnica de calibración en la cual, se relacionan las matrices X e Y generándose nuevos ejes comunes llamados variables latentes (VL) (figura 9).

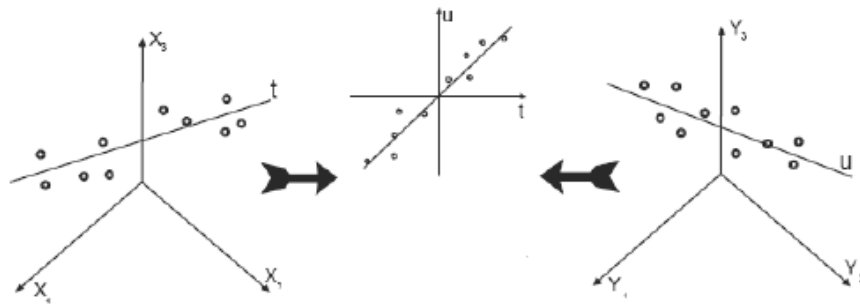


Figura 9. Descripción gráfica del método de regresión PLS (Brereton, 2007).

Para que se generen las nuevas VL, las matrices X e Y se descomponen simultáneamente en una suma de A factores calculados:

$$X = T * P^t + E = \sum_{a=1}^A t_a * p_a^t + E \quad (23) \quad X = X_A + E \quad (24)$$

$$Y = U * Q^t + F = \sum_{a=1}^A u_a * q_a^t + F \quad (25) \quad Y = Y_A + F \quad (26)$$

Esta descomposición de X e Y establece una relación interna entre las puntuaciones de los datos X e Y de forma que para cada factor o VL “a” se cumple:

$$\hat{u}_a = b_a * t_a \quad (27)$$

Donde b_a es el coeficiente de regresión para cada uno de las variables latentes. Cuando se ha considerado A como el número óptimo de factores, la matriz de datos espectroscópicos (X) y la matriz de propiedades (Y) se relacionan a través de sus matrices de puntuaciones (Scores):

$$\hat{U} = B * T \quad (28)$$

Para realizar los cálculos para predecir una muestra diferente X^* , se aplica el mismo pre-procesamiento a los espectros, que los usados en los espectros de calibración y a partir de las cargas de calibración, se calculan las nuevas puntuaciones o Scores de la muestra:

$$T^* = X_A^* * P \quad (29)$$

A través de la ecuación 28, se calculan los scores de la matriz propiedad de la muestra desconocida:

$$\hat{U} = B * T^* \quad (30)$$

Y usando las cargas o loadings de la matriz propiedad, se calcula la matriz Y para la nueva muestra:

$$Y_A^* = \hat{U}^* * Q^t \quad (31)$$

PLS puede ser aplicado para predecir una única propiedad (PLS1) o varias propiedades simultáneamente (algoritmo PLS2) (Brereton, 2007).

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Muestras

Ocho muestras de fondos de vacío procedentes de diferentes crudos de Colombia y diecisiete muestras de productos destilados del proceso de “Delayed Coking”, fueron proporcionadas por el Instituto Colombiano del Petróleo (ICP).

El análisis previo de todas las muestras se realizó en los laboratorios del ICP, siguiendo metodologías estándar: Curva de destilación simulada (ASTM D7213), densidad (ASTM D4052), contenido de azufre (ASTM D 4294), nitrógeno (ASTM 5291) y carbón conradson (ASTM D4530). En la tabla 4 se muestran las propiedades disponibles de los fondos de vacío, sus rangos y promedio; en la tabla 5 se presentan las propiedades correspondientes a los productos destilados del proceso de *Delayed Coking*.

Tabla 4. Propiedades de Fondos de Vacío.

Muestra	API	%wS	%wCCR	T.(°C) 10%	T (°C) 30%	T.(°C) 50%
FV8	1.7	2.19	32.3	557.2	647.3	718.1
FV2	10.4	1.53	17.21	520.6	585.6	656.3
FV4	1.7	3.55	33.9	543.9	633.1	710
FV6	5.6	1.99	20.4	529.1	598.3	671
FV7	2.2	1.96	32.65	515	577.1	648.2
FV1 FV3 y FV5	-	-	-	-	-	-
MINIMO	1.7	1.53	17.21	515	577.1	648.2
MÁXIMO	10.4	3.55	33.9	557.2	647.3	718.1
MEDIA	4,98	1,35	26,04	533.16	608.28	680.72

T= temperatura en que se ha destilado el 10%, 30% etc)

Tabla 5. Propiedades de productos de Delayed Coking (Destilados) de FV.

(FV)- Muestra	API	%w S	%w CCR	T.(°C) 10%	T (°C) 30%	T.(°C) 50%	T.(°C) 70%	T.(°C) 90%	T (°C) 95%
(8)D9	25.6	2.34	2.35	110.1	207.7	295.5	376.3	462	496.5
(6)D10	25.8	1.56	1.08	99.4	222.8	313.8	388.7	456.6	475.7
(6)D11	23.9	1.46	2.03	101.7	234.1	334.4	414	482.3	502.1
(6)D12	25.7	1.61	1.31	98.5	215.5	306.5	384.4	456	476.6
(6)D13	25.7	1.49	1.06	99.7	222.4	314	389.2	457	476.1
(8)D14	26	2.62	1.42	122.1	228.1	312.9	387.1	461.9	489.6
(2)D15	31.9	1.04	0.58	121.9	230.6	312.7	383.4	457.9	486.7
(8)D16	25.3	2.36	1.51	122.2	228.3	315.4	395.7	460.8	484
(2)D17	31.5	0.944	1.58	75	155.8	234.1	314	428.8	482.5
(7)D18	29	0.945	1.18	131	235.6	303	376.2	451.7	508.9
(2)D19	31.6	1.07	0.37	123.9	240	326.1	397.8	465.5	487.2
(4)D23	27.5	2.22	1.59	123.6	229.5	312	383.1	457.9	490.4
(4)D24	26.4	2.22	1.93	124.8	235.7	321.7	395.3	471.2	502
(7)D25	28	0.929	1.03	129.1	242.3	331	406.6	478.1	502.9
(8)D26	23.8	2.62	3.33	136.3	262.3	364.8	454	568.5	-
(2)D27	31.1	1.08	0.69	123.8	236.4	321.7	393.7	465.6	493.3
(2)D28	31.3	1.04	0.19	114.6	226.1	294.8	367.5	435.5	455.2
(1)D20	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(5)D22	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MÍNIMO	23.8	0.929	0.19	75	155.8	234.1	314	428.8	455.2
MÁXIMO	31.9	2.62	3.33	136.3	262.3	364.8	454	568.5	508.9
MEDIA	27.65	1.62	1.37	115.16	226.66	312.61	388.65	465.72	488.11

() Es el FV del que proviene cada producto.

Los productos destilados fueron obtenidos del proceso de Coquización de los FV sometidos a presiones de 10 – 20 psi y a Temperaturas de 490-510°C.

2.2 Caracterización Espectral FTIR-ATR

Los espectros infrarrojo fueron adquiridos en un equipo marca Nicolet iS50 FTIR de Thermo Scientific, en el rango de $400\text{-}4000\text{cm}^{-1}$ que corresponde al rango espectral de infrarrojo medio (MIR) (figura 10a), el cual tiene acoplada una celda ATR equipada con un cristal de reflexión de diamante de un solo paso, con ángulo de incidencia fijo de 45° (figura 10b).



Figura 10a. Equipo IR Nicolet. b. Celda ATR.

2.2.1 Adquisición de Espectros.

Los espectros IR de FV y productos, fueron adquiridos usando el software OMNIC en formato txt. Para determinar los parámetros de adquisición como resolución, número de scans y velocidad del interferómetro, se determinó la relación Señal/Ruido del fondo espectral de $2000\text{-}1600\text{cm}^{-1}$ (32), de los espectros tomados a diferentes condiciones (tabla 6), para un nivel de confianza del 99% en el cálculo de la desviación estándar (Skoog, *et al.*, 2001).

$$\frac{S}{N} = \left(\frac{5\mu}{S_{max} - S_{min}} \right) \quad (32)$$

La resolución de adquisición fue establecida en 4, debido a que se observó a simple vista un aumento del ruido a resoluciones menores (espectro rojo figura 11)

y una disminución de la resolución de bandas en la región aromática a valores mayores de 4.

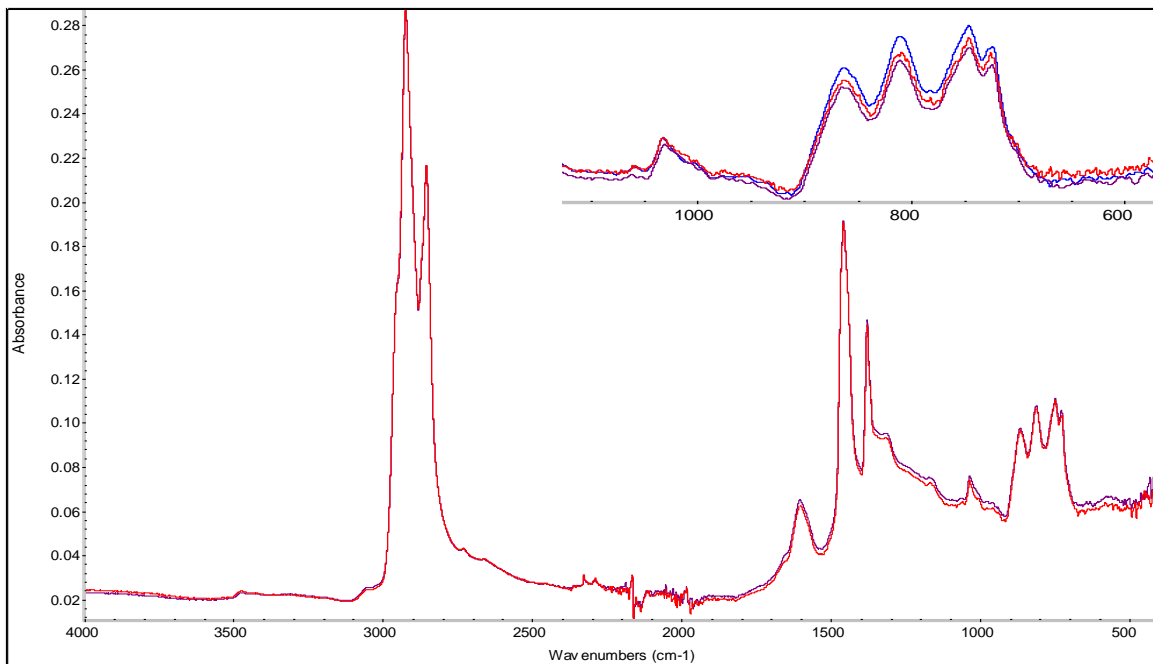


Figura 11. Espectros FTIR-ATR FV 8. Tomados a diferentes condiciones.

Las condiciones de prueba usadas fue la combinación de tres velocidades del interferómetro: 0.6329, 0,4747 y 0.9494 cm/s y tres valores de barridos (números de scan): 16, 32 y 64. En la tabla 6 se evidencia que al aumentar la velocidad del interferómetro disminuye la relación S/N debido a que una alta velocidad implica que el tiempo de interacción de la radiación con la muestra es corto, con lo cual cae la intensidad de las señales.

Tabla 6. Datos de relación señal/ruido a una resolución de 4.

# scans	16	32	64
Velocidad (cm/s)			
0.4747	0.905663126	0.905848778	0.906663126
0.6329	0.841987928	0.844198792	0.898891857
0.9494	0.856522754	0.749929973	0.745223069

Como es de esperarse al aumentar el número de scans, aumenta la relación señal-ruido, pero este aumento es muy pequeño entre 32 y 64 barridos, por tanto se definió el uso de 32 scans, ya que el tiempo de adquisición es más corto.

Finalmente, cada espectro fue el resultado de las siguientes condiciones: 32 barridos realizados en el rango de $4000 - 650 \text{ cm}^{-1}$, resolución de 4 cm^{-1} , ángulo de incidencia del haz IR 45° , velocidad de espejo del interferómetro de $0,4747 \text{ cm/s}$ a una temperatura de 25°C .

2.2.2 Repetibilidad Espectral

Se evaluó la repetibilidad de los espectros ATR, antes de iniciar los análisis cuantitativos. Para ello se tomaron 10 espectros de la muestra FV 8, bajo las condiciones encontradas y se calculó la desviación estándar relativa (RSD) de tres señales de interés presentes en el espectro (tabla 7).

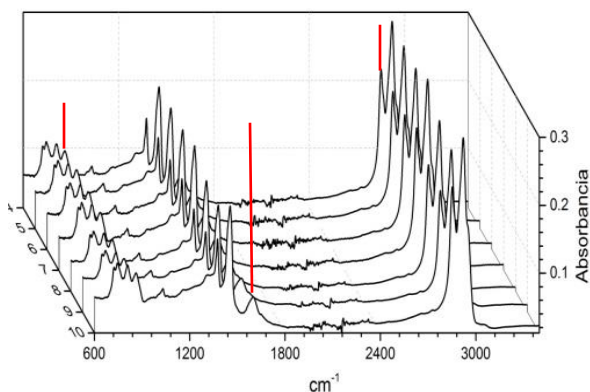


Tabla 7. Repetibilidad Espectral

Espectro	2852,24 (cm^{-1})	1600,17 (cm^{-1})	861,55 (cm^{-1})
Medida	0.178860	0.055848	0.084371
Desv	0.009404	0.002440	0.003300
RSD	5.258123	4.370603	3.91225

Las desviaciones halladas para cada pico de absorción fueron inferiores a 0.009, asegurando de esta manera la repetibilidad de medición del espectrómetro. Finalmente fueron adquiridos por triplicado los espectros de las 28 muestras disponibles.

2.3 Procesamiento de datos (pre-tratamientos)

Los datos espectroscópicos obtenidos fueron analizados en el software The Unscrambler versión 10.3 licenciado por la Universidad Industrial de Santander donde inicialmente se les realizó un procesamiento para disminuir la fuente de variabilidad de los espectros por efectos del ruido, movimiento de la línea base, diferencias de escala entre otros.

Para determinar el pre-tratamiento óptimo de los espectros se realizó un análisis exploratorio de los datos espectrales determinando el valor de la desviación estándar relativa (RSD) a tres números de onda sobresalientes de los espectros después de aplicar los procesos opcionales que presenta el software The Unscrambler, como se muestra en la tabla 8.

Tabla 8. Cálculo de la RSD para tres números de onda característica aplicando diferentes procesamientos

Número de Onda (cm-1)	804.66	1598.24	2949.156
Datos Originales	38.82	69.54	11.43
Normalización Área	17.72	17.58	27.83
Normalización Picos	66.94	56.22	69.26
Normalización Media	17.72	17.58	27.83
Normalización Máxima	31.19	53.04	11.33
Normalización por Rangos	33.14	55.85	11.60
N. Máxima + Corrección Off set	26.11	38.39	11.48
N. Máxima + Corrección Lineal	29.82	49.01	13.07

Debido a que el ruido está asociado con la dispersión de los valores de RSD (Orrego, 2008), se puede deducir que los pre-tratamientos que hacen la mejor corrección de los espectros es el uso de la normalización máxima seguida de una corrección de línea base off set, ya que esta combinación generó los menores valores de RSD para las bandas evaluadas (Tabla 8).

La normalización máxima tiene como función hacer que los datos espectroscópicos de todas las muestras estén aproximadamente a la misma escala y consiste en dividir cada punto del espectro por el valor de máxima absorbancia.

La corrección de línea base es importante para los espectros adquiridos por esta técnica debido a que, como se mencionó en el numeral 1.3.3, la dispersión depende de la longitud de onda de la radiación incidente, lo cual se refleja en el aumento de la intensidad de las bandas IR al aumentar la λ (número de onda bajos).

La normalización máxima permitió realizar la comparación entre espectros de diferente naturaleza (FV y productos) (figura 12).

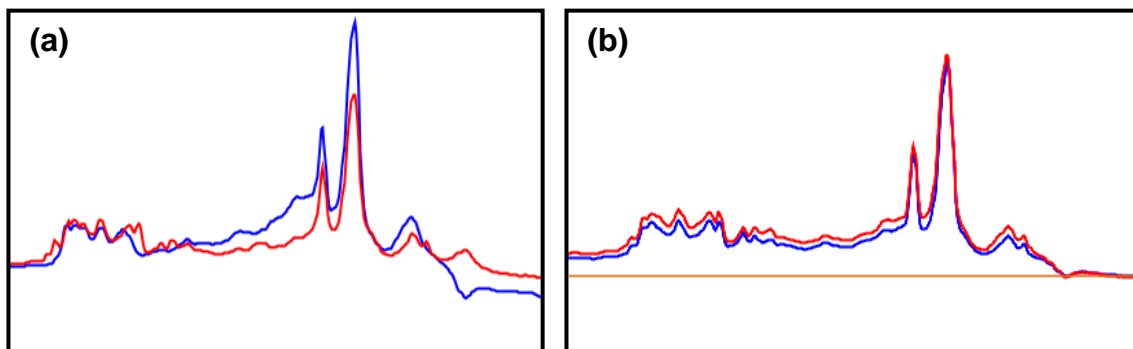


Figura 12. (a) Sección espectro original. (b) Sección espectro normalizado + corregido off set.

Sin embargo, debido a que la corrección de línea base off set no fue suficiente para observar una corrección del espectro completo (figura 13a), fue necesario realizar una corrección adicional de línea base por segmentos en las regiones de $2500-3500\text{cm}^{-1}$ y $2500-400\text{cm}^{-1}$ (figura 13b).

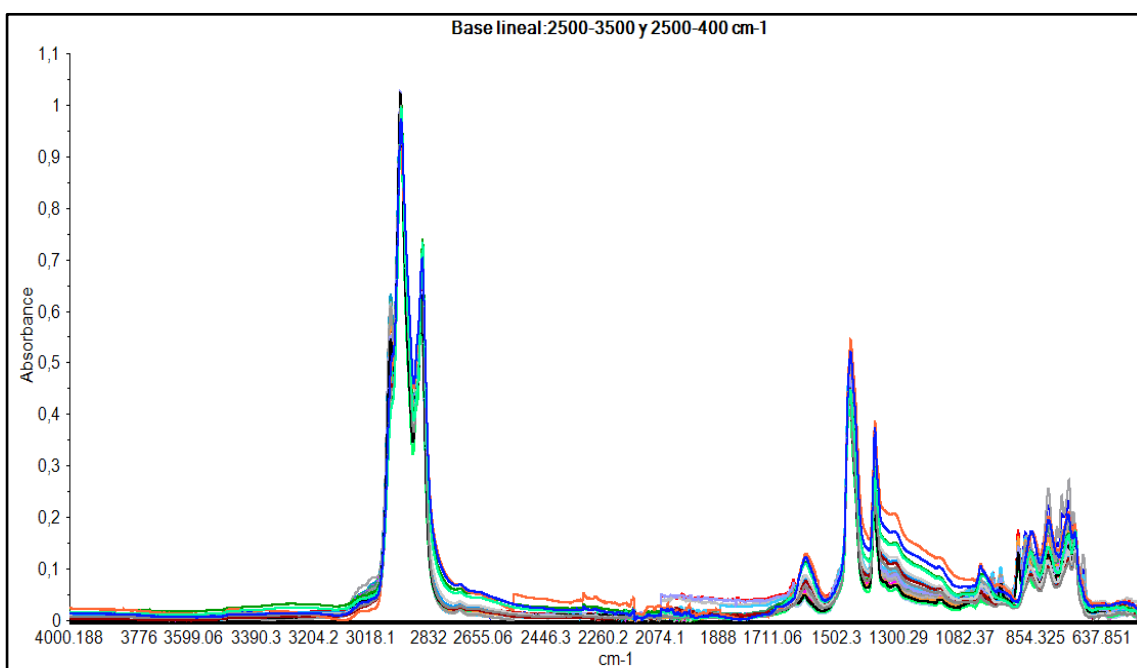
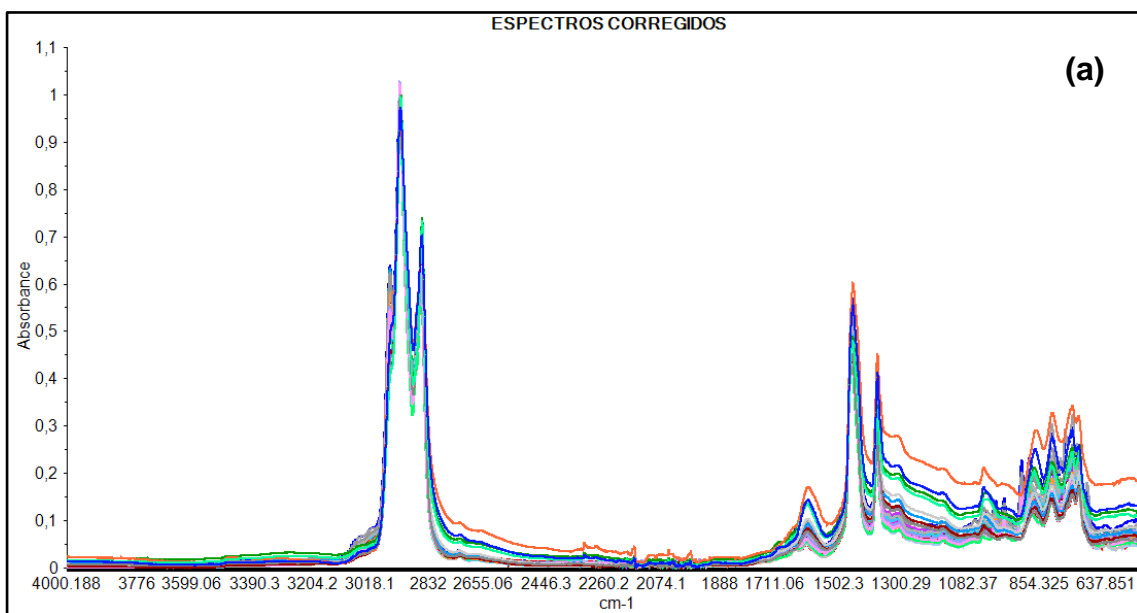


Figura 13. (a) Espectros completos con pre-tratamientos, (b) espectros corregidos pre-tratados + Corrección de línea base por segmentos.

Una vez pre-tratados los espectros, a continuación se realizaron los análisis y la determinación de los parámetros moleculares.

2.4 Determinación de parámetros estructurales promedios de espectros FTIR-ATR

Debido a que las muestras en estudio son de carácter complejo, se realizó la deconvolución de las señales y la identificación de las bandas IR teniendo en cuenta un grupo de moléculas patrón, que tienen estructuras moleculares base que pueden estar presentes en este tipo de muestras (Orrego, *et al.*, 2012). Moléculas como el ciclohexano podrían estar presentes en la fracción más liviana del destilado, mientras que moléculas como el Pireno estarían en el corte de gasóleo del producto líquido del proceso de coquización retardada.

Se realizó la adquisición y pre-tratamiento de los espectros IR-ATR de once moléculas patrones (figura 14) bajo las mismas condiciones en las que se realizó para las muestras de FV y destilados de Delayed Coking.

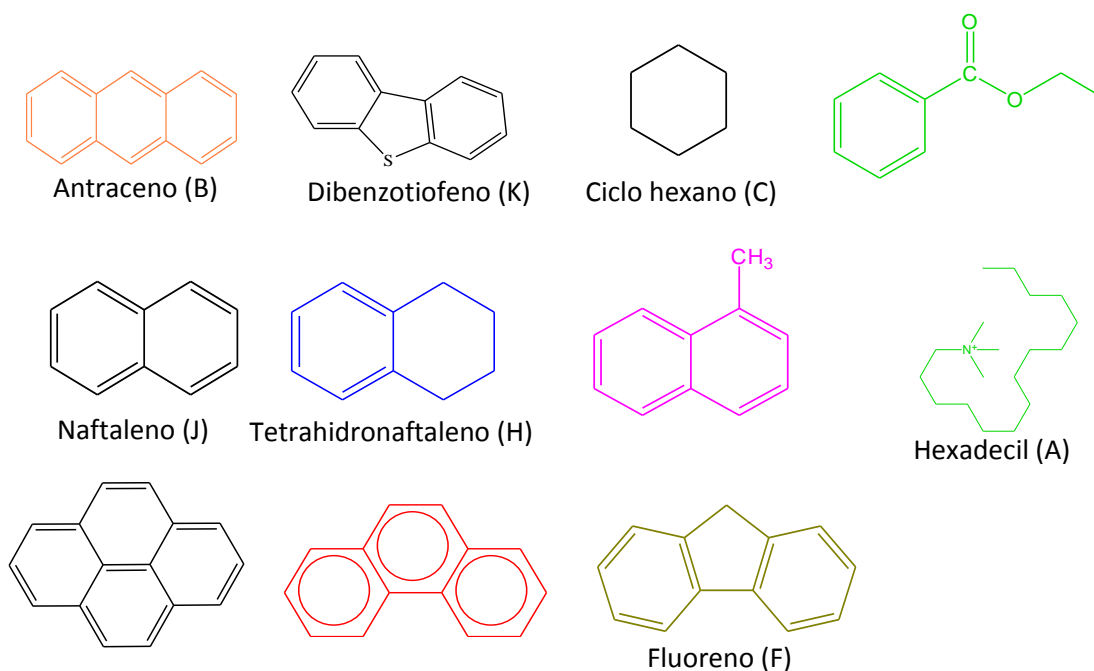


Figura 14. Moléculas patrones usadas para la determinación de los parámetros

2.5 Análisis por RMN de ^{13}C y ^1H

Algunos parámetros estructurales calculados por IR-ATR fueron comparados con sus homólogos determinados por RMN, esta técnica es usada ampliamente para la determinación de parámetros moleculares promedio.

Los espectros ^1H -RMN y ^{13}C -RMN se adquirieron en un espectrómetro Bruker Avance III provisto de una sonda de 5mm, que opera a 400.16MHz para ^1H y una sonda de 10mm, que opera a 100.62 MHz para ^{13}C .

Para la toma de los espectros RMN de ^1H , las muestras fueron preparadas al 4% en peso en CDCl_3 del 99.8%D y la adquisición fue el resultado de la acumulación de 8 scans usando la secuencia de pulsos zg30 de Bruker (pulsos de 30°) , con tiempo de relajación de 10s.

Para la toma de los espectros RMN de ^{13}C , se preparó una solución al 20% en peso en CDCl_3 (99.8 %D) usando $\text{Cr}(\text{acac})_3$ al 0.05M como relajante paramagnético. La adquisición de los espectros fue el resultado de la acumulación de 1024 barridos usando la secuencia de pulsos zgig30 de Bruker (pulsos de 30°) y un tiempo de relajación de 20s.

2.5.1 Procesamiento de espectros de ^1H

El archivo correspondiente a la FID fue abierto y procesado con el software Mestrec Nova® versión libre; allí se procedió a aplicar Transformada de Fourier a la FID automática. A continuación, se efectuó corrección de fase con base en el pico de cloroformo δ 7.25 ppm y el pico representativo de la muestra δ 1.25 ppm; luego se ajustó el espectro a 0 ppm con TMS se realizó corrección polinomial de línea base de orden 3 y se usó polinomial de Bernstein; se determinaron los valores de las señales integrando de forma manual en 13 intervalos definidos para este tipo de muestras.

Se tomó el valor de la integral normalizada y se llevó a otra hoja de cálculo, este procedimiento se realizó 8 veces de tal manera que garantizara una desviación estándar menor al 1%.

2.5.2 Procesamiento de espectros ^{13}C

Al igual que para los espectros de protones, el archivo correspondiente a la FID fue abierto y procesado con el software Mestrec Nova® versión libre, allí se procedió a aplicar Transformada de Fourier a la FID de forma automática. A continuación, se realizó un suavizado con el método de Savitzky Golay en modo normal y se realizó la corrección de fase de forma manual, con base en el pico de cloroformo δ 77 ppm y el pico representativo de la muestra δ 29.56 ppm; luego se realizó la corrección de la línea base de forma manual y se calibró el espectro a 0 ppm con TMS, Finalmente se realizó la integración en 10 rangos seleccionados. Se tomaron los valores de las integrales y se llevaron a una hoja de cálculo en donde se normalizaron los valores de las integrales. Este procedimiento se realizó 8 veces con el fin de garantizar una desviación estándar menor al 1%.

Por último, los anteriores valores de integral promedio, tanto de RMN ^1H como de RMN ^{13}C se llevaron a una hoja de cálculo diferente, y allí se efectuaron los tratamiento matemáticos indicados para determinación de los parámetros.

2.6 Determinación Peso Molecular Promedio y Análisis Elemental

Debido a que se requiere conocer tanto el peso molecular promedio como el contenido de %C e %H de las muestras para el cálculo de algunos parámetros a través del uso de datos espectroscópicos de RMN, estas propiedades fueron determinadas por Espectrometría de Masas MALDI TOF/TOF y análisis elemental por la norma D5291 respectivamente.

2.6.1 MALDI TOF/TOF (Matrix-Assisted Laser Desorption /Ionization - Time-Of-Flight)

2.6.1.1 Fundamento Teórico

La técnica de espectrometría de masas MALDI-TOF, es una técnica que se basa en la ionización de un analito a través de una sustancia usada como matriz, la cual co-cristaliza la muestra y la dopa. Por lo general la matriz es un ácido orgánico débil que absorbe fuertemente en la longitud de onda del láser. Este es irradiado por pulsos intensos de corta duración sobre la mezcla matriz-analito en condiciones de vacío generando la Desorción (sublimación de las moléculas de analito rodeadas de moléculas de matriz) / ionización de la muestra. A continuación los iones son expulsados de la fuente por una aplicación transitoria de los potenciales adecuados en los lentes de enfoque de la fuente. Estos iones son acelerados a continuación hacia el tubo de tiempo vuelo por una diferencia de potencial aplicado entre un electrodo y la rejilla de extracción. Como todos los iones adquieren la misma energía cinética, los iones que se caracterizan por una distribución de sus masas presentan una distribución de sus velocidades. Al salir de la región de aceleración, entran en una región libre de campo en la que se separan de acuerdo con sus velocidades, antes de alcanzar el detector colocado en el otro extremo del tubo de vuelo (Hoffman & Stroobant, 2007).

Mediante la medición del tiempo que tardan los iones en llegar al detector, se determina la relación masa-carga (m/z) de cada ion.

Los analizadores TOF/TOF proporcionan un mejor enfoque de los iones y por tanto, mayor resolución y precisión. Estos analizadores tienen tres secciones: sección de tiempo de vuelo lineal, la región de colisión que sirve como fuente de iones y un TOF reflectron; esta última sección introduce una corrección en la energía de dispersión de los iones que salen de la fuente de ionización y que tienen el mismo valor m/z .

2.6.1.2 Preparación de muestras

1mg de muestra fue disuelto en 1ml de cloroformo, a continuación se tomó una alícuota de 100µl de esta solución y se llevó a 500µl aproximadamente para cada FV, observando que la solución final no quedara concentrada (oscura). Una vez preparadas las soluciones se procedió depositar en cada spot del target (porta muestra del equipo) 1µl de muestra y sobre este se agregó 1µl de antraceno saturado con tolueno, mezcla usada como matriz.

Debido a que esta técnica requiere calibración antes de la toma de espectros, con calibrantes que preferiblemente cubran el rango de masas de las muestras a analizar; se utilizó una mezcla de péptidos (patrón estándar) como calibrante que cubre el rango de masas de 700 a 3000Da, el cuál fue depositado junto con la matriz en un spot del target cerca de las muestras a analizar de la misma forma que estas.

2.6.1.3 Adquisición de Espectros

La adquisición de los espectros de masas se realizó con el software Flexcontrol en el equipo Ultraflex extreme de Bruker Daltonics, que tiene como fuente de iones MALDI, un analizador TOF, un láser smartbeam II de Granate de Aluminio e Ytrio dopado con Neodimio (Nd: YAG, 355nm), con rango de masas de hasta 500.000 Da y precisión de 1ppm.

El método de adquisición usado fue desarrollado para el análisis de este tipo de muestras en el Laboratorio de Espectrometría de Masas de la UIS: con modo de operación reflectron, en el rango de masas de 50-3500Da (RP_50-3500_Da_Crudos).

Para el procesamiento de los datos fue usado el software flexAnalysis 3.3, que es un software de post-procesamiento para espectros adquiridos con espectrómetros de masas de tiempo de vuelo de la serie flex de Bruker.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 Procesamiento Espectral FTIR-ATR

Los espectros corregidos con Normalización Máxima y Corrección de línea Base off set + corrección lineal (figura 13), fueron procesados para resolver bandas solapadas (deconvolución) y para la determinación de sus áreas. El procedimiento seguido se enumera a continuación:

1. *Selección de Rangos espectrales:* Como se observa en la figura 13 de los espectros completos; se evidencia dos regiones de interés que van de 3100-2500 cm^{-1} que corresponden en su mayoría a bandas de vibraciones de grupos alifáticos (figura 15a) y de 1800-600 cm^{-1} , que corresponde en su mayoría a las vibraciones de grupos aromáticos (figura 15b). Por lo anterior, para continuar con el procesamiento fueron seleccionadas estas dos regiones.

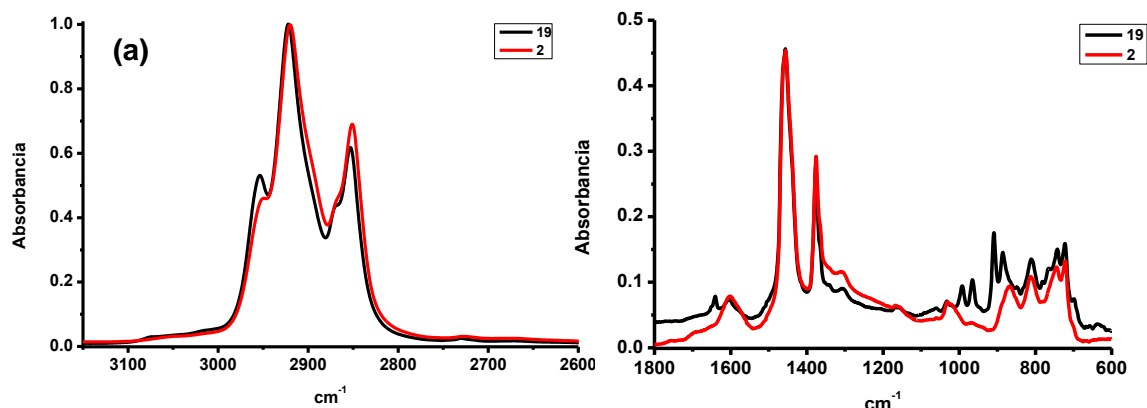


Figura 15a. Región alifática (2500-3000 cm^{-1}), 15b. Región aromática (1800-600 cm^{-1})

Como se observa en la figura 15b, aun después de los pre-tratamientos aplicados se evidencia diferencias en la línea base de los FV (muestra 2) respecto a sus productos (muestra 19); esto se debe posiblemente a que la interacción de la onda evanescente cambia (distancia de penetración, contacto cristal-muestra) debido a

que las muestras son de composición muy diferente y por ende presentan propiedades fisicoquímicas diferentes (estado: FV sólidos y Productos líquidos, índice de refracción etc.). Para corregir este efecto, se realizó corrección de la línea base por señales siguiendo el mismo procedimiento para todas las muestras. A continuación se describe este procedimiento.

2. *Corrección de línea Base por señales:* Para efectuar esta corrección fue usado el software OriginPro8 versión libre, con el cual se realizó una corrección de línea base lineal por segmentos. Para la región de señales aromáticas fueron determinados 6 segmentos que van de $676-918\text{cm}^{-1}$, $925-1008\text{cm}^{-1}$, $1118-1250\text{cm}^{-1}$, $1250-1330\text{cm}^{-1}$, $1340-1530\text{cm}^{-1}$ y de $1540-1730\text{cm}^{-1}$ (figura 16).

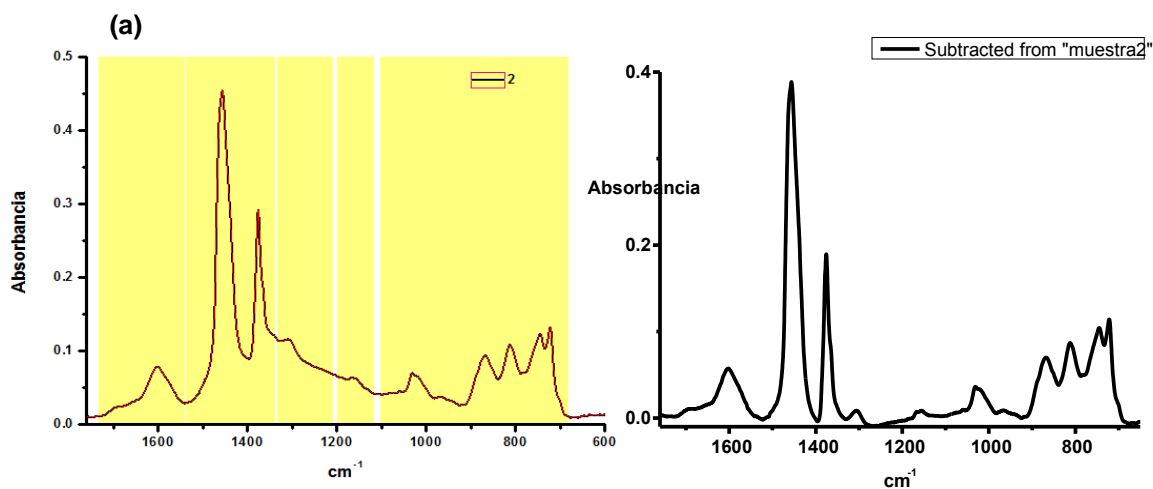


Figura 16a. Proceso de corrección de línea base por segmentos para muestra 2, 16b. Resultante.

Para la región alifática se realizó el mismo procedimiento usando un segmento para la corrección que va desde $2650-3100\text{cm}^{-1}$ (figura 17).

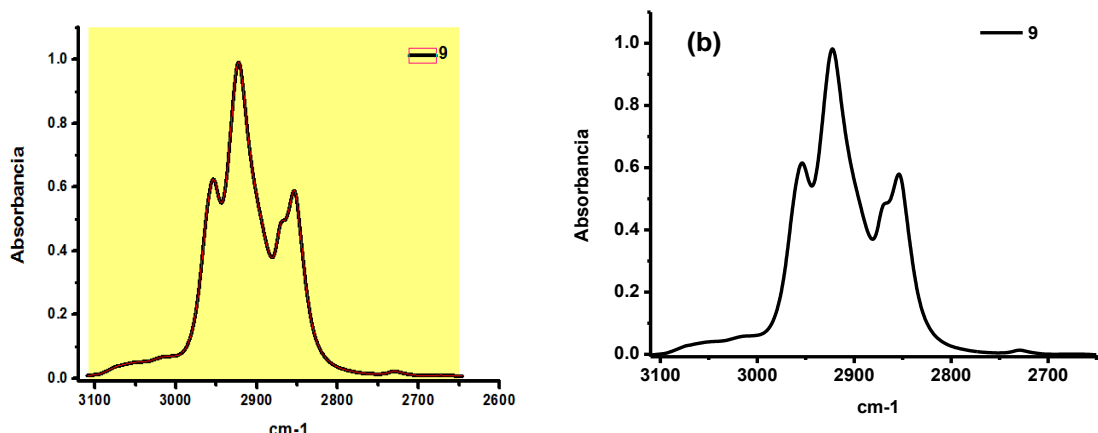


Figura 17a Proceso de corrección de línea base por segmentos para muestra 9, 17b. Resultante.

3. *Deconvolución de Señales Espectrales*: Una vez corregidos los espectros IR se realizó la deconvolución de las señales de los dos rangos de interés por separado. Para ello se usó el software Peakfit versión 4.12 que está diseñado para este tipo de procesamientos.

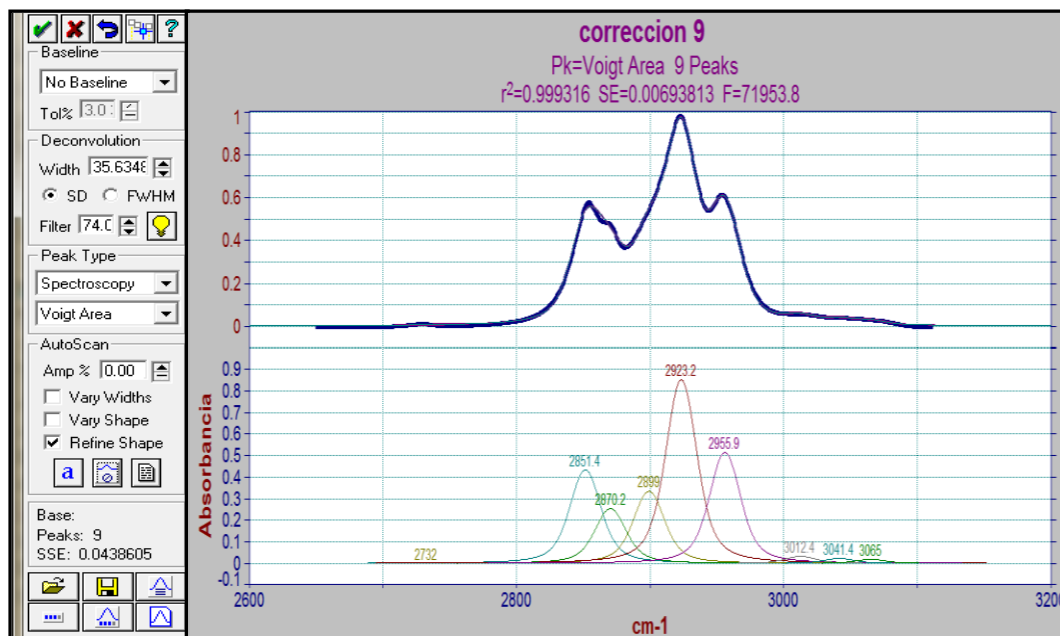


Figura 18. Ventana de deconvolución región alifática de la muestra 9.

En la figura 21 se muestra el resultado de la deconvolución de la muestra 9 en la región alifática. Esta se realizó con curvas de función "Voigt Area", por presentar el

mejor ajuste; la asignación de las señales se realizó con un filtro del 74% teniendo en cuenta las señales identificables a simple vista y las determinadas por superposición de los espectros de las muestras Vs moléculas patrones y FV Vs Productos (figura 19).

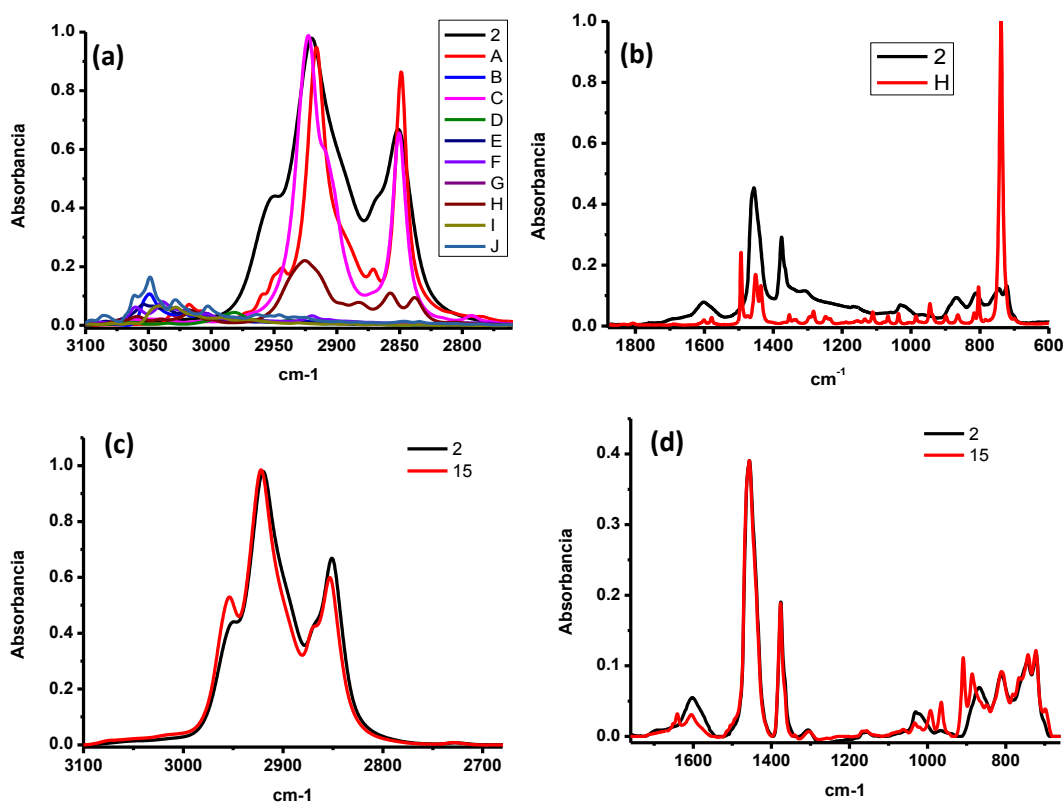


Figura 19. Determinación de señales IR de FV y Destilados por comparación de Espectros (muestras y patrones). 19a. FV2 Vs todos los patrones, 19b. FV2 Vs patrón H (tetrahidronaftaleno) región aromática, 19c. FV2 Vs D15 región alifática y 19d. FV2 Vs D15 región aromática.

La deconvolución fue realizada por triplicado para cada una de las muestras, obteniendo una coeficiente de correlación (r^2) mayor a 0.99 para todas las mediciones, con lo cual se verificó la fiabilidad de las áreas calculadas.

4. *Identificación de señales IR y áreas:* A continuación se presenta la asignación y el área de las bandas de interés para el cálculo de los parámetros estructurales, para ello se tuvo en cuenta las comparaciones antes descritas

(figura 19) y las asignaciones realizadas por otros estudios presentadas en la tabla 3. En la figura 20 se muestra las asignaciones generales.

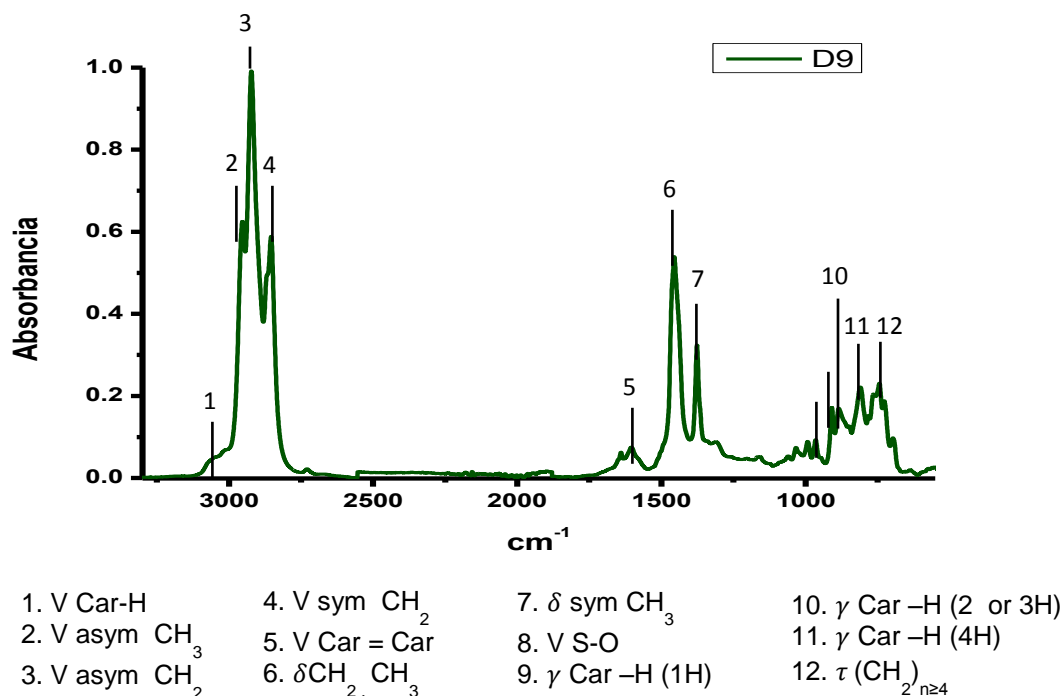


Figura 20 . Asignaciones de las bandas IR comunes en muestras de crudos y fracciones.

Tabla 9. Asignación de señales IR y áreas para FV 8 y su producto D16. Región Alifática

Señal (cm ⁻¹)	Asignación	Área		Desvest	
		FV 8	D 16	FV 8	D 16
2950	(estiramiento asimétrico) CH ₃	13.63	17.71	0.046	0.039
2923	(estiramiento asimétrico) CH ₂	27.18	30.16	0.24	0.016
2869	(estiramiento simétrico) CH ₃	9.75	9.72	0.048	0.067
2850	(estiramiento simétrico) CH ₂	19.10	15.21	0.052	0.045
3080-3000	Vibración fuera del plano C-H aromático	0.209	1.786	0.070	0.054

Como se observa en la figura 19 inferior izquierda, la región correspondiente a la huella digital (1100-600cm⁻¹) presenta un corrimiento de las señales del espectro IR de los productos a número de onda mayores, esto se debe posiblemente a la simplificación de la composición de los productos respecto a los fondos y adicionalmente ocurre desdoblamiento de las bandas, lo cual se debe a los

cambios ocasionados por las reacciones de cracking térmico que experimentan las moléculas iniciales del fondo de vacío, en especial las ramificaciones de sus estructuras aromáticas que dan origen al producto líquido destilable. Entre las transformaciones químicas que suceden en las condiciones de la coquización retardada se destaca la formación de olefinas que da origen a la aparición de nuevas bandas como las de 960 y 990 cm^{-1} (tabla 10).

Tabla 10. Asignación de señales IR y áreas para FV8 y D16 Región Aromática

Señal (cm^{-1})	Asignación	Área		Desvest	
		FV 8	D 16	FV 8	D 16
1655-1635	C=O estiramiento.(quinonas policíclicas)	0.432	0.604		0.08
1600-1650	Estiramiento de C=C (alqueno conjugado)	1.564 +0.432	0.765 +0.604	0.24	0.06
1600	Estiramiento -C=C- aromáticos	1.564	0.765	0.45	0.04
1030	Vibración S=O (gruesa)	0.624	0.469	0.23	0.045
960-970	Deformación CH (trans)-HC=CH- oleofina	0.224	0.700	0.021	0.03
985-995	Deformación CH Vinil. CH=CH ₂	0.250	0.614	0.009	0.034
900-830	Deformación aromática fuera del plano =C-H (1H)	2.078	Se deforma en 845, 862 y 882	0.005	-
904	Solo de productos	-	1.636	-	0.032
809	Deformación aromática fuera del plano =C-H (2H o 3H)	2.538	2.483	0.075	0.08
744	Deformación aromática fuera del plano =C-H (4H)	2.611	2.489	0.023	0.05
723	Balanceo alifáticos (CH ₂) _n (n≥4)	2.125	2.022	0.025	0.012
720-680	Vibración fuera del plano =C-H aromático	0.770	0.798	0.08	0.024

En primer término se hizo una comparación de los espectros IR obtenidos de tres de los compuestos patrones usados en este estudio. El Pireno (compuesto I) que en su estructura molecular presenta dos tipos de hidrógenos: los hidrógenos de las posiciones 4, 5, 9 y 10 y los de las posiciones 1, 2, 3, 6, 7 y 8. La posición de

deformación fuera del plano del enlace =C-H (4H) para los hidrógenos 1, 2, 3, 6, 7 y 8 se encuentra alrededor de los 744cm^{-1} (mayor energía de vibración) y para los hidrógenos en 4, 5, 9 y 10 alrededor de 809cm^{-1} (menor energía).

Para el caso del Fenantreno se tienen cuatro tipos de hidrógeno (posiciones 1,3, 6 y 8; posiciones 2 y 7; posiciones 4 y 5 y posiciones 9 y 10). En el espectro infrarrojo se observan tres bandas principales y de alta absorbancia alrededor de $820, 730$ y 710cm^{-1} . Para el dibenzotiofeno se tendrían cuatro tipos de hidrógeno (posiciones 1y 8; posiciones 2 y 7; posiciones 3 y 6; posiciones 4 y 5). En el espectro Ir se observan cuatro bandas alrededor de $690, 705, 730$ y 750cm^{-1} . Teniendo en cuenta el análisis, la asignación de algunas bandas IR de las muestras y la superposición de los espectros IR de estas con los de las moléculas patrones de Fenantreno (E), Dibenzotiofeno (K) y Pireno (I), se identificaron tres señales que se asignan a moléculas poli condensadas con más de 2 anillos estas fueron las señales de $809,860$ y 780cm^{-1} (figura 24a) que tienen mayor intensidad para los FV; de igual manera se identificó las señales correspondientes a anillos aromáticos mono y di condensados con las moléculas de Etil-benzoato (D), Metilnaftaleno (G) y naftaleno (J) en las señales de 840 y $740-760\text{cm}^{-1}$, que se resuelven para los productos de Coquización (figura 21b).

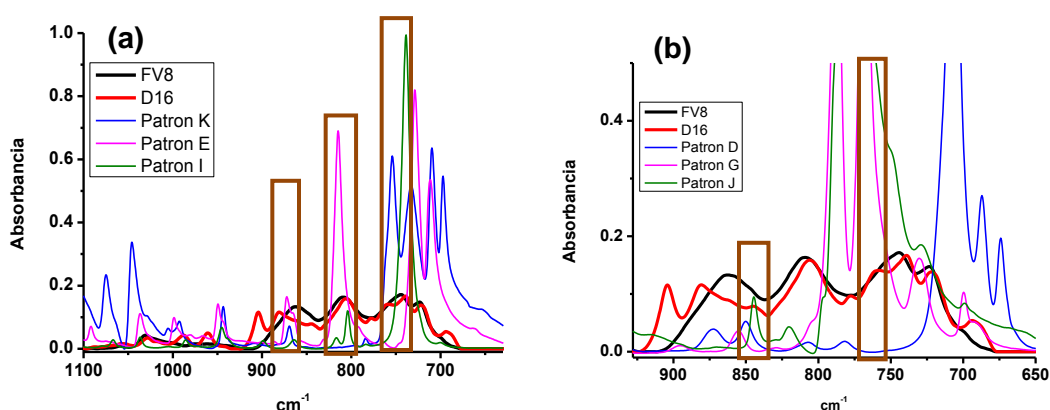


Figura 21a. Identificación señales anillos poli-condensados, (b) identificación anillos aromáticos mono y di-condensados con moléculas patrones.

Una vez determinadas las áreas de interés, se realizó el cálculo de los parámetros estructurales algunos propuestos por otros autores, referenciados en la sección 1.2 y otros propuestos en este trabajo, teniendo en cuenta los cambios identificados en el análisis espectral y las variables relevantes determinadas por PCA.

3.2 Determinación de parámetros estructurales

3.2.1. Análisis por Componentes Principales (PCA)

Se realizó un PCA al espectro completo ($4000-400\text{cm}^{-1}$) de todo el conjunto de muestras como análisis preliminar, para identificar agrupaciones naturales y las variables significantes para la determinación de los parámetros estructurales.

En los resultados obtenidos, se encontró que los tres primeros PCs explican más del 95% de la varianza de los datos.

El gráfico de Scores (figura 22) permitió en primer lugar evidenciar las diferencias estructurales que presentan cargas y productos de coquización al observarse dos agrupaciones bien diferenciadas.

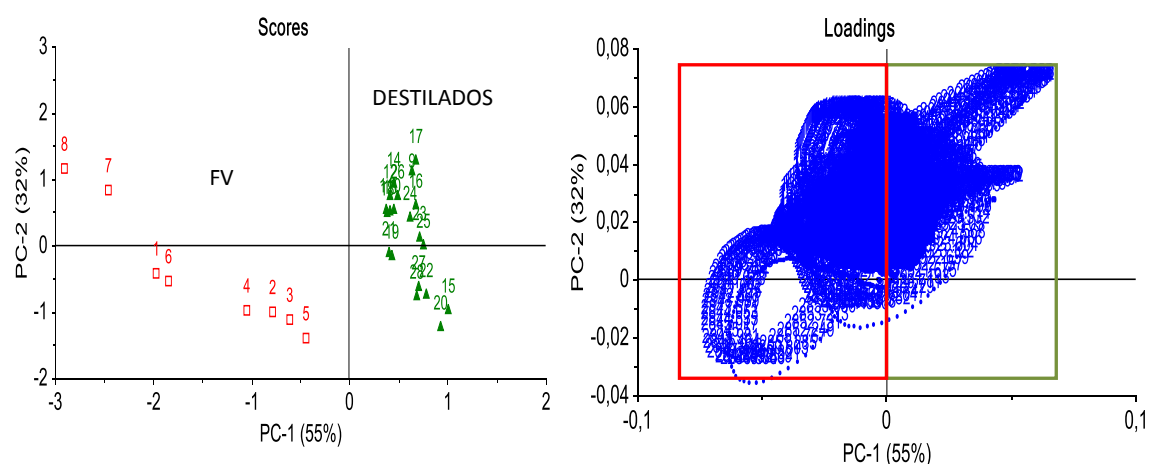


Figura 22. Análisis PCA Scores y Loadings de Espectro Completo.

El gráfico de loadings (figura 22), junto con el de scores permitió determinar los datos espectroscópicos que presentan la mayor varianza para cada uno de los

grupos. Para este análisis se encontraron las variables que cambian de forma positiva (aparecen o aumentan) para los productos en verde y para los fondos en rojo (figura 23).

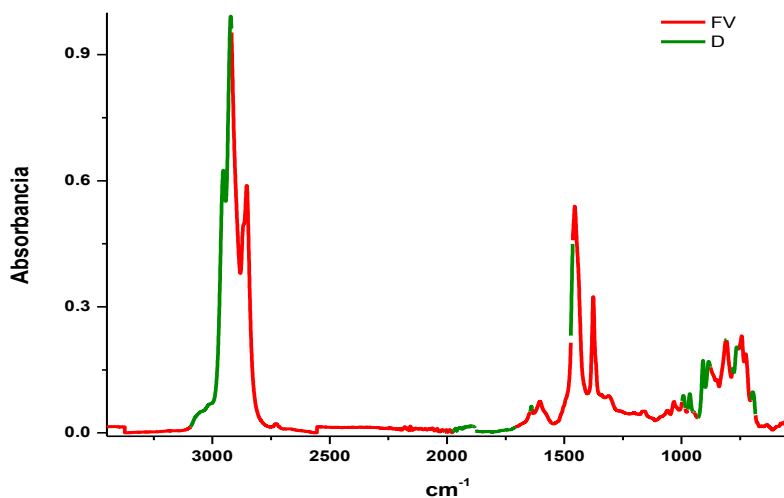


Figura 23. Variables relevantes para Fondos (rojo) y productos de coquización (verde).

En el caso de los productos se destacan como importantes e inherentes a su naturaleza química vibraciones alrededor de 720cm^{-1} , correspondientes a balanceo de alifáticos $(\text{CH}_2)_n$ ($n > 4$). Debido al cracking térmico se aumenta la concentración de compuestos parafínicos o aromáticos menos complejos originados a partir de ruptura de compuestos aromáticos con cadenas alifáticas más largas y de enlaces $-\text{C-S-C}-$ que pueden unir dos grupos de componentes. Así mismo, en el análisis PCA se evidenció la influencia de la región de $908\text{-}1030\text{cm}^{-1}$ debido a su alta varianza (aparición y desdoblamiento de tres bandas) en los espectros infrarrojos de productos de coquización, región en la cual se encuentra una banda amplia y ancha en las cargas. Aunque no es posible realizar una asignación para cada una de las señales; en esta región aparece la banda de vibración correspondiente a sulfóxidos ($1030\text{-}1020\text{cm}^{-1}$) (Castro & Vasquez, 2009).

Adicionalmente el PCA permite determinar la correlación entre las variables (si son inversa o directas) con un gráfico (correlación de loadings) que contiene dos

elipses y 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 (figura 24a).

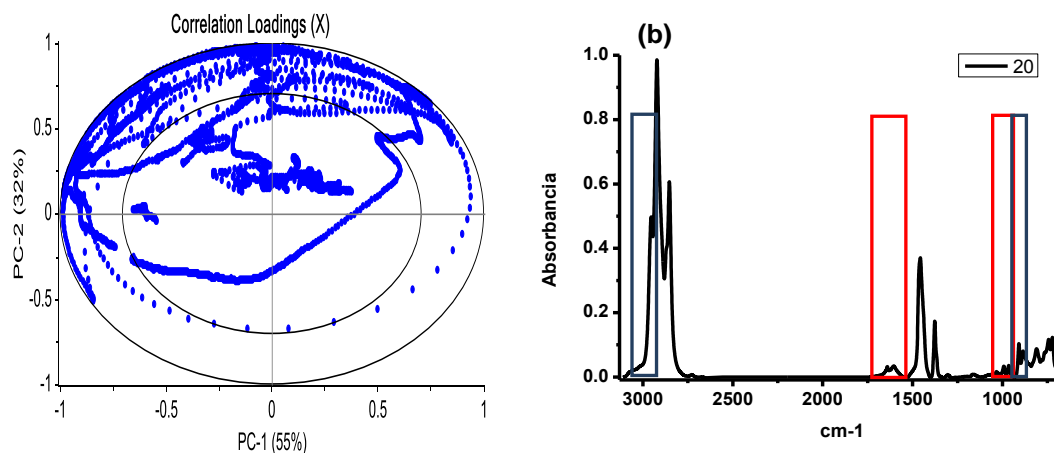


Figura 24a. Gráfico de correlación de Loadings espectro completo.(b) Regiones con correlación inversa.

Para este caso se encontró que las variables tienen una alta correlación entre sí (están en la elipse externa) y la mayoría varía de la misma manera (no se encuentran opuestas en las elipses); sin embargo se observaron algunas variables con correlación negativa (opuestas en la elipse) que corresponden a números de onda de 2953cm^{-1} (tensión asimétrica de CH_3) y 906cm^{-1} (vibración $\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}$) (ambas demarcadas en azul en la figura 24b) que aumentan su intensidad en los productos a expensas de la disminución de $990\text{-}1040\text{cm}^{-1}$ (vibraciones de grupos con S), $1550\text{-}1650\text{cm}^{-1}$ (en rojo figura 24b) y de manera inversa para los Fondos. La asignación de las bandas se encuentra en las tabla 3.

También se realizó el análisis por PCA de la región alifática (figura 25a) y aromática (figura 25b) por separado. Se encontró que existe una relación inversa entre las señales de 2955cm^{-1} y 2920cm^{-1} que corresponden a vibraciones asimétricas de CH_3 y CH_2 con la de 2850cm^{-1} que es la vibración simétrica de

CH₂, donde las dos primeras son mayores para los productos y la última para los fondos; lo cual puede indicar la presencia de cadenas alifáticas más cortas en los productos respecto a las cargas debido a las reacciones de ruptura tipo β -scission que hacen parte de la cadena de reacciones que se presentan durante el cracking térmico de hidrocarburos (Blanchard & Murray, 1997). La banda correspondiente a la vibración simétrica de CH₃ es mayor para FV pero no se encuentra resuelta, se resuelve en los espectros de los destilados, por lo que no se define su comportamiento como las anteriores.

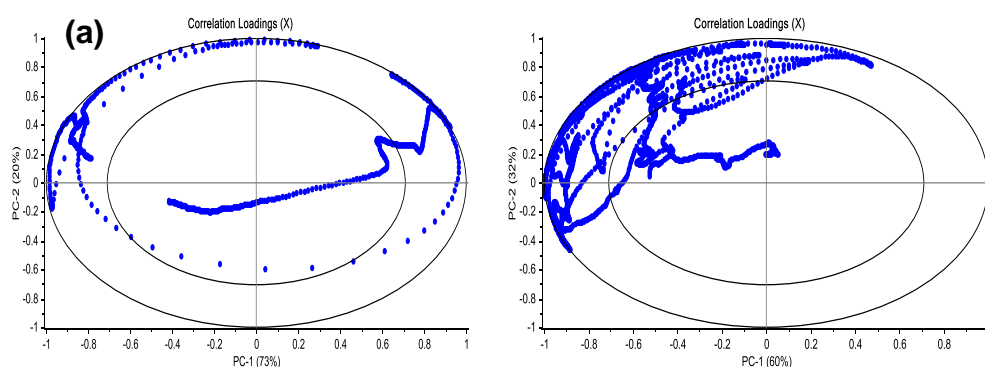


Figura 25a. Gráfico de correlación de loadings región alifática. (b) Correlación de Loadings región aromática.

Para la correlación de la región aromática, se encontró que esta aumenta o disminuye de la misma manera para todas las muestras. Al comparar las dos regiones se encontró la correlación anteriormente descrita para el PCA de espectro completo.

Teniendo en cuenta la información obtenida de los análisis PCA se procedió a calcular los parámetros estructurales.

3.2.2 Longitud de Cadenas alifáticas:

Esta característica estructural se obtuvo determinando la relación de las señales CH₂/CH₃ (33) del espectro infrarrojo. La relación se determinó teniendo en cuenta las áreas (A) calculadas en la deconvolución de los espectros de las señales 2923cm⁻¹, 2955cm⁻¹ que corresponden a vibraciones asimétricas de CH₂ y CH₃ y

las señales 2850cm^{-1} , 2870cm^{-1} que son las vibraciones simétricas respectivamente.

$$\frac{CH_2}{CH_3} = \frac{A_{2923\text{cm}^{-1}} + A_{2850\text{cm}^{-1}}}{A_{2955\text{cm}^{-1}} + A_{2870\text{cm}^{-1}}} \quad (33)$$

A continuación se muestra gráficamente el parámetro calculado para los FV y sus productos.

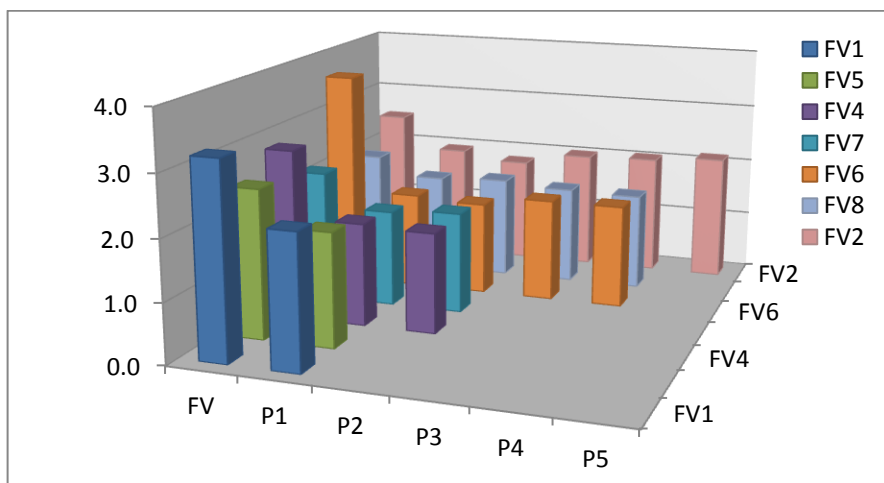


Figura 26. Parámetro longitud de cadenas alifáticas CH_2/CH_3 .

Como se observa en la figura 26, este parámetro tiene un mayor valor para cargas del proceso (FV) que para productos, lo que indica que los FV contienen cadenas alifáticas más largas, o que el número de grupos CH_3 presentes es bajo por presencia de asfaltenos con estructuras tipo archipiélago por ejemplo, donde se encuentran cadenas alifáticas con extremos enlazados a anillos poli y mono-condensados.

3.2.3 Longitud de cadenas alifáticas asociadas con anillos aromáticos

Para la determinación de este parámetro se tuvo en cuenta la señal correspondiente al balanceo de grupos CH_2 presente en todas las muestras en $725-720\text{cm}^{-1}$, la cual presenta varianza entre FV y Productos (disminuye) y la

ecuación 34 propuesta por (Orrego, et al., 2012), en la cual se relaciona esta señal con el contenido de moléculas aromáticas que se da por la integración de la región de $732-920\text{cm}^{-1}$, este parámetro se denomina *LACAR* (*long aliphatic chains associated with aromatic rings*)

$$LACAR = \frac{A_{704-730\text{cm}^{-1}}}{A_{732-920\text{cm}^{-1}}} \quad (34)$$

Como se observa en la figura 27, el contenido de cadenas alifáticas asociadas a moléculas aromáticas, al igual que el parámetro anterior disminuye para los productos de coquización; adicionalmente se observa que para el FV8 este valor es menor que para los demás fondos, lo que indica que este FV probablemente tiene un alto contenido de compuestos aromáticos, o puentes de unión aromático – aromático cortos.

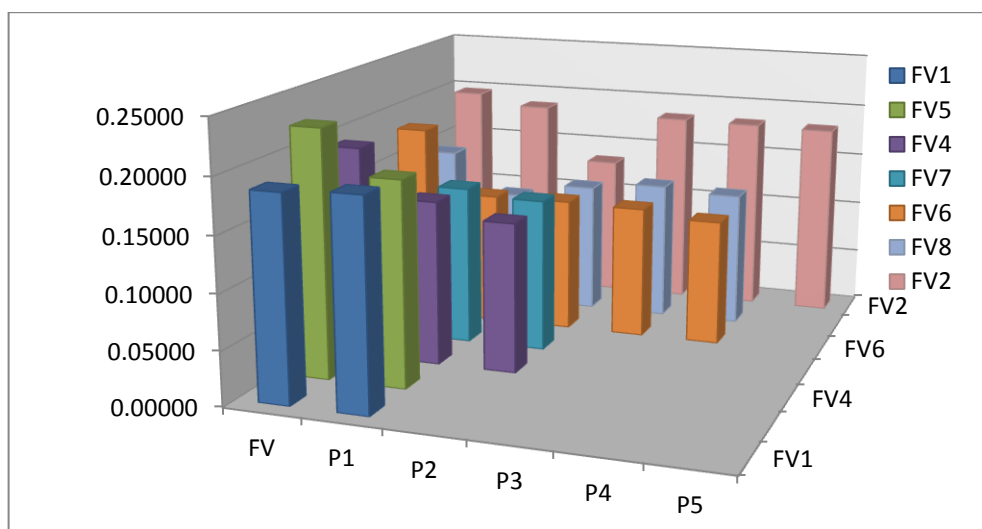
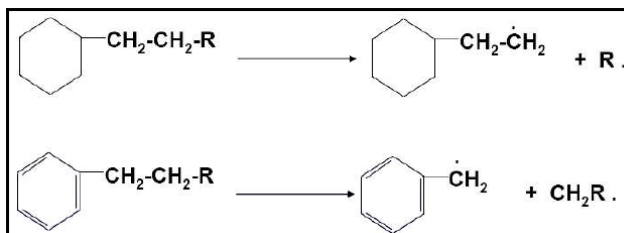


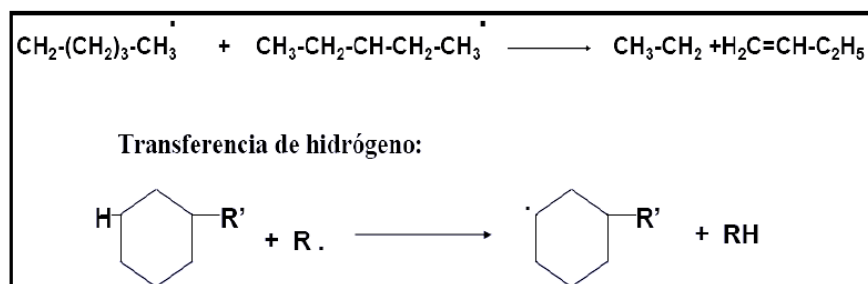
Figura 27. Parámetro cadenas alifáticas asociadas a anillos aromáticos.

La tendencia de los parámetros anteriores concuerdan con lo que se espera obtener del *Delayed Coking*, que sigue un mecanismo de reacción de radicales libres (Perea, 2009). como se muestra a continuación:

Iniciación



Propagación, isomerización y Cracking



Terminación

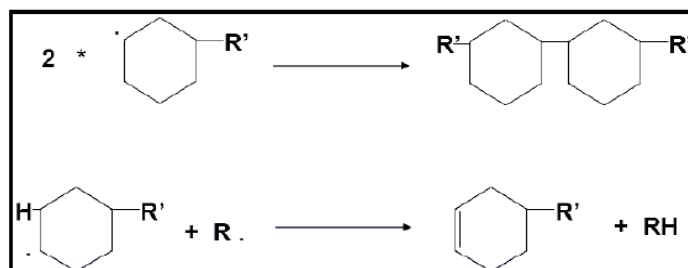


Figura 28 Mecanismo de reacción que sigue el Delayed Coking (mecanismo de radicales libres) (Perea, 2009).

3.2.4 Grado de condensación aromática (GCA)

Teniendo en cuenta la asignación de bandas con el uso de moléculas patrones y la revisión bibliográfica, se determinó el grado de condensación de compuestos aromáticos con la relación de anillos poli-aromáticos vs mono y di-aromáticos (35).

$$GCA = \frac{A_{\text{anillos policondensados}}}{A_{\text{mono-dicondensados}}} = \frac{A_{835-899\text{cm}^{-1}}}{A_{733-775\text{cm}^{-1}}} \quad (35)$$

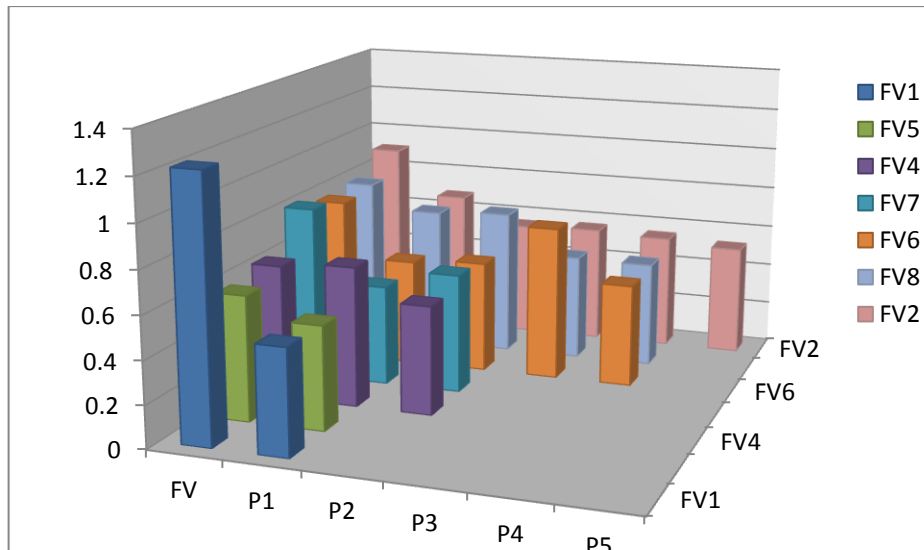


Figura 29. Grado de condensación aromática para FV y productos de Coquización.

Como se observa en la figura 29, el GCA disminuye para los productos de un mismo FV en diferentes proporciones, debido a que estos son obtenidos bajo condiciones de presión y temperatura diferentes, lo cual posiblemente generó el aumento de anillos mono y di-condensados por acercamiento de dos radicales aromáticos, o por la disminución de anillos aromáticos poli-condensados (de configuración inestable).

3.2.5 Factor de alifaticidad:

Este parámetro fue calculado integrando la región alifática comprendida entre $2800-3000\text{cm}^{-1}$, que corresponde a las vibraciones de estiramiento simétrico y asimétrico de los grupos CH_2 y CH_3 (36).

$$\text{Alifaticidad} = A_{2800-3000\text{cm}^{-1}} \quad (36)$$

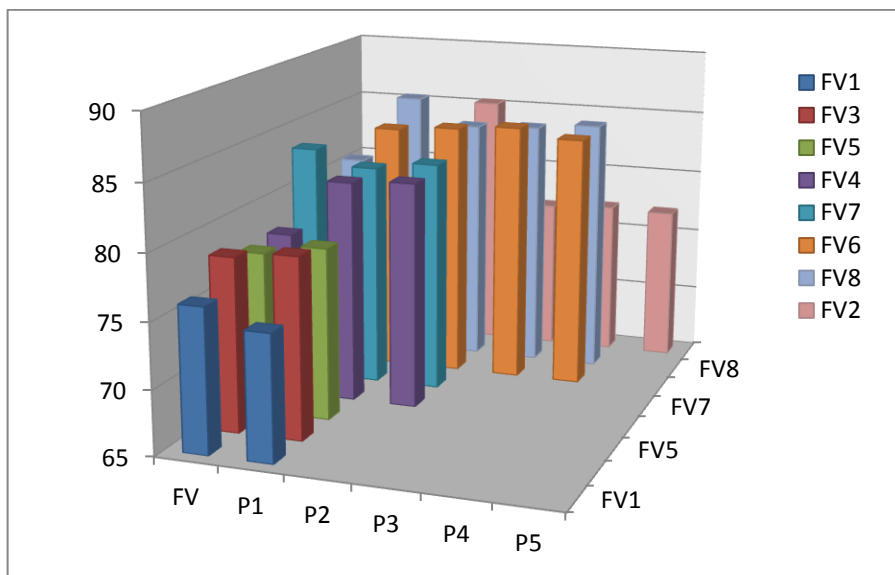


Figura 30. Factor de alifaticidad para Fondos y productos de coquización.

El parámetro de alifaticidad es mayor para los productos, excepto para el FV1 y FV7, lo que indica que estos fondos tienen un alto contenido de CH₂ en su estructura debido a que la señal correspondiente a la vibración asimétrica de CH₂ en 2920cm⁻¹ es mucho más intensa para estas muestras.

3.2.6 Factor de aromaticidad (fa):

La relación del factor de alifaticidad con la región aromática (900-700cm⁻¹), está asociado con el factor de aromaticidad, hallado con la ecuación 37.

$$\frac{A_{arom}}{A_{alif}} = \frac{A_{900-700cm^{-1}}}{A_{3000-2800cm^{-1}}} \quad (37)$$

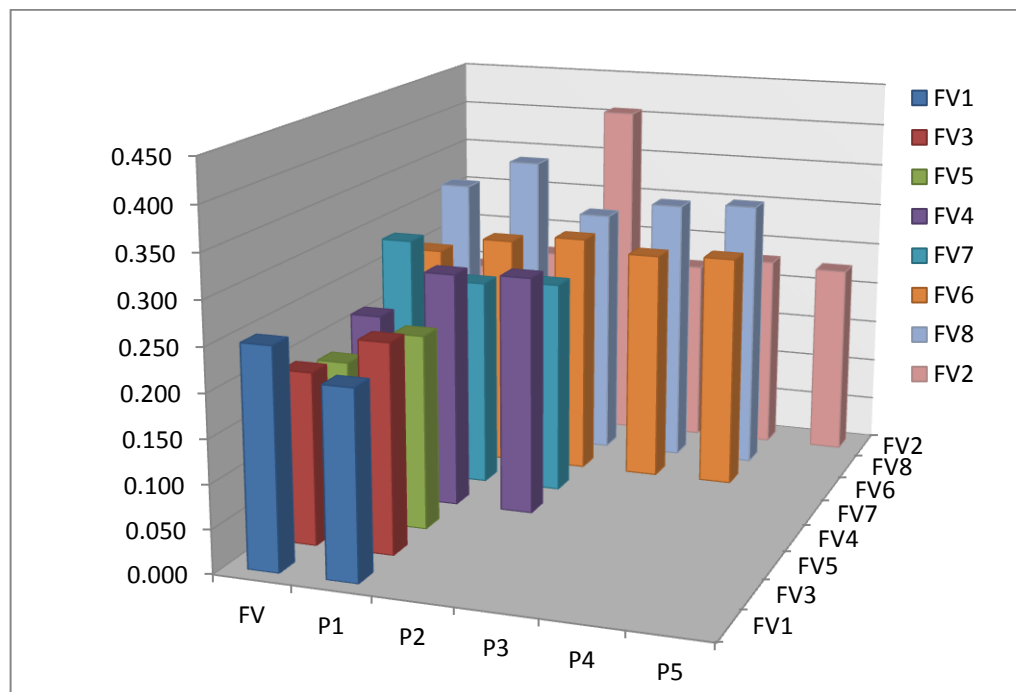


Figura 31. Factor de aromaticidad de FV y productos de coquización.

El factor de aromaticidad permite tener idea del carácter general de la muestra (alifático o aromático); pero, como se observa en la figura 31, este factor no tiene una tendencia definida, ya que para algunos FV es mayor que para los productos (FV1, FV7 y FV8), pero para otros como el FV3, FV4 y FV5 no, una posible explicación es que estos fondos contengan cadenas alifáticas muy largas lo cual hace que aumente el f_a (disminuyendo el denominador) y que el número de compuestos aromáticos sencillos en los productos sea alto.

3.2.7 Relación anillos azufrados vs aromaticidad:

Teniendo en cuenta que es posible ver claramente el cambio de las señales correspondientes a anillos que contienen átomos de azufre identificadas en 970, 1035 y 1176 cm^{-1} (Abbas O, 2008) se propone como nuevo parámetro la relación de anillos azufrados con la región aromática definida de 900-700 cm^{-1} , siguiendo la ecuación 38.

$$\frac{A_{Sar}}{A_{aro}} = \frac{A_{1130-1177cm^{-1}} + A_{1050-936cm^{-1}}}{A_{700-900cm^{-1}}} \quad (38)$$

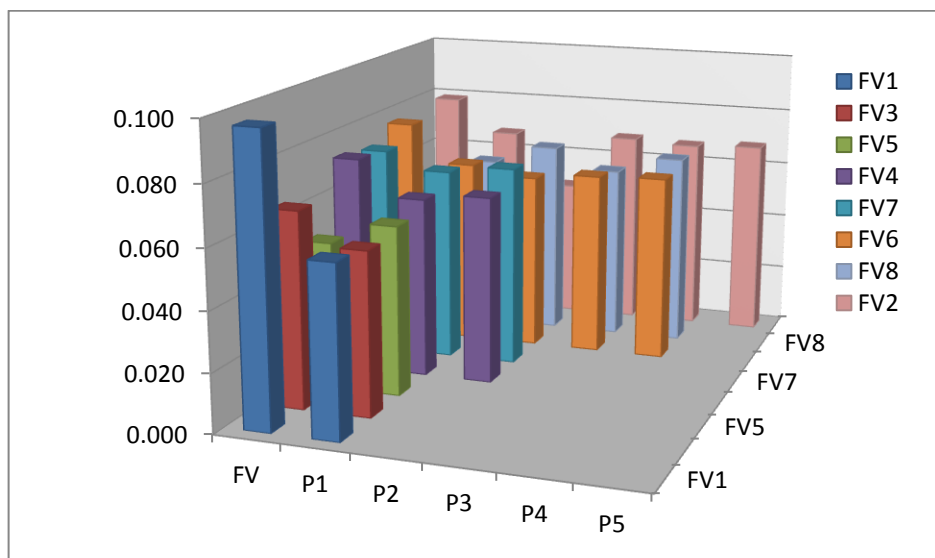


Figura 32. Relación de anillos azufrados-aromaticidad para FV y productos de Coquización.

El parámetro anterior permite analizar indirectamente el contenido de azufre en los productos de la coquización en relación al contenido de compuesto aromáticos; como es de esperarse esta relación no presenta mayor diferencia entre FV y Productos, debido a que las dos regiones usadas presentan alta variabilidad; sin embargo; un menor valor de esta relación para la mayoría de los productos, puede indicar una disminución del contenido de azufre en productos. En el anexo 1 se muestra los parámetros calculados para todas las muestras.

3.3. Determinación de los parámetros estructurales por RMN

3.3.1 Análisis de espectros de 1H -RMN Y ^{13}C -RMN

Una vez calculados los parámetros por IR, estos se corroboraron por RMN. Para ello se integraron los espectros tratados de ^{13}C y 1H en intervalos unificados con 8 repeticiones, generando una desviación estándar menor al 5%, con lo cual se

garantizó la repetibilidad del procesamiento espectral. En la figura 36 se muestra el espectro de ^1H de la muestra FV8 con la asignación de las señales.

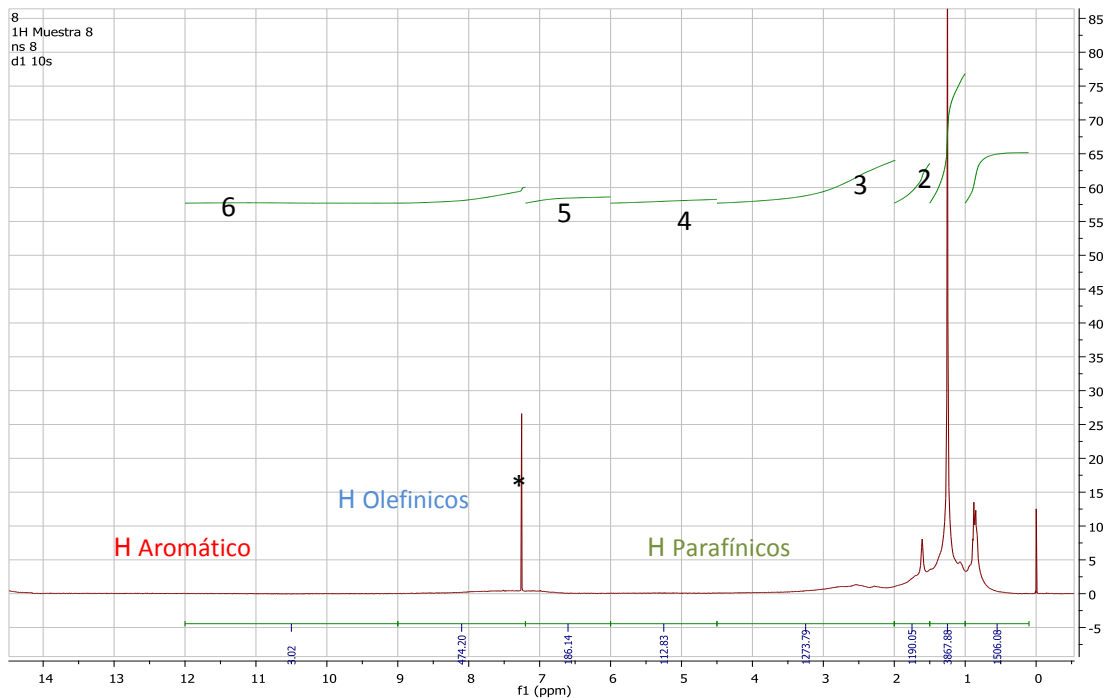


Figura 33. Espectro ^1H -RMN de la muestra FV8.

1. (0.1-1.0 ppm) H parafínicos en grupo CH_3
 2. (1.0-1.5 ppm) H parafínicos β a sistemas aromáticos
 3. (1.5-2.0 ppm) H nafténicos en grupos CH_2 β a sistemas aromáticos
 4. (2.0-4.5 ppm) H nafténicos y parafínicos en grupos CH , CH_2 y CH_3 de sistemas aromáticos
 5. (6.0-7.2 ppm) H aromáticos en anillos mono-aromáticos
 6. (7.2-9.0 ppm) H aromáticos en sistemas poli aromáticos
- * Corresponde a la señal del solvente que fue CCl_3

De igual manera, se determinó las áreas de todas las señales del espectro ^{13}C -RMN y se identificaron (espectro ^{13}C -RMN de FV4 (figura 34).

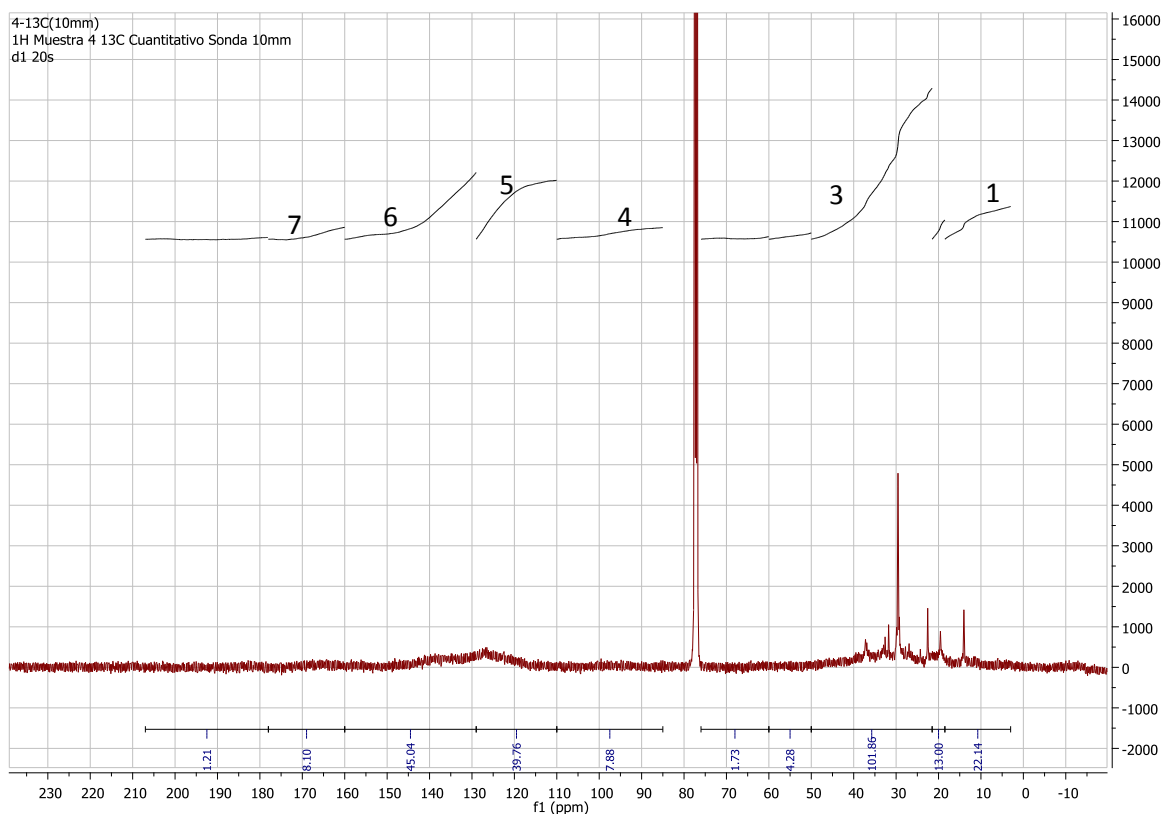


Figura 34. Espectro ^{13}C -RMN de la muestra FV4.

1. (3.0-18.51 ppm) CH_3
2. (18.5-21.5 ppm) CH_3 alfa a anillos aromáticos
3. (30.30-29.75 ppm) CH_2 en cadenas largas
4. (50.0-60.0 ppm) CH y C parafínicos
5. (85.0-129.2 ppm) C benzo-nafténicos y/o puente en sistemas de 3 anillos aromáticos
6. (137.0-165.0 ppm) C alfa S o N en benzo-estructuras

En el anexo 2 se muestran las áreas calculadas para los espectros de ^1H -RMN y ^{13}C -RMN. Debido a que el peso molecular promedio es un dato necesario para realizar el cálculo de algunos parámetros por RMN, fue necesario determinarlo a través de espectrometría de Masas MALDI-TOF/TOF.

3.3.2 Determinación del Peso Molecular Promedio por MALDI-TOF/TOF

Para el cálculo del peso molecular promedio, los espectros de masas adquiridos, fueron procesados en el software flexanalysis versión 3.3; en el cual se calibran

nuevamente con la información del calibrante usado en la toma (mezcla de péptidos), a continuación son suavizados, se corrige la línea base y finalmente se determina el número de picos y el rango de masas que se evalúa. En la figura 35 se muestra el espectro de la muestra FV4 ya procesado.

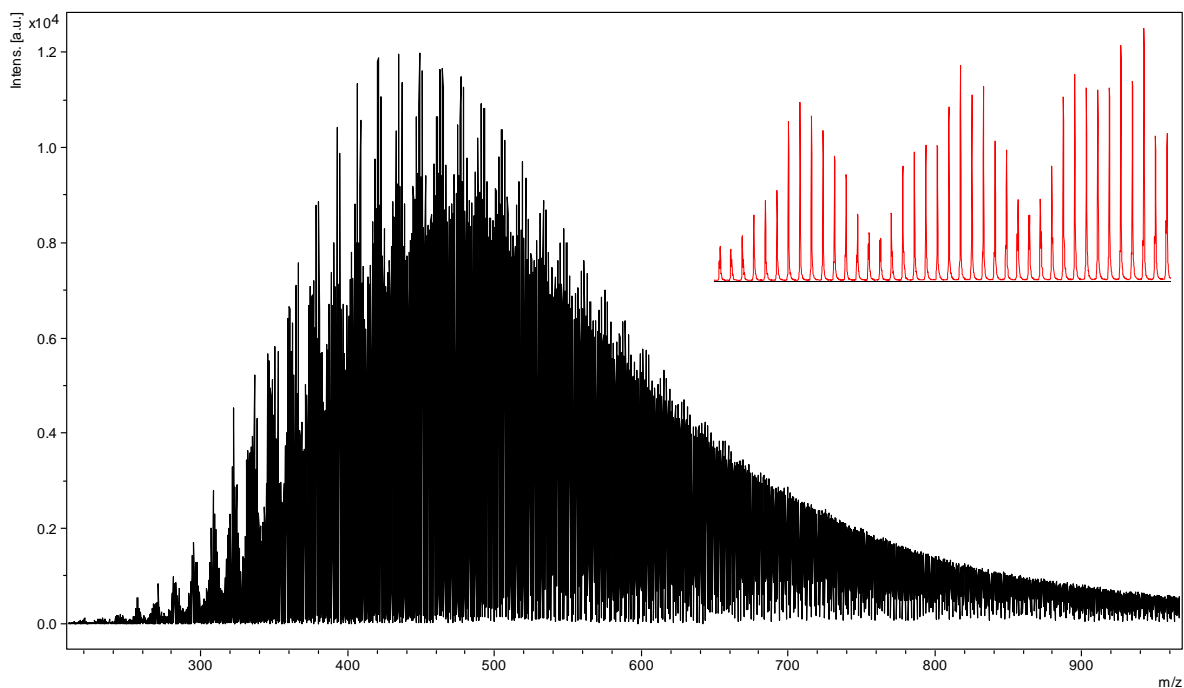


Figura 35. Espectro de masas procesado de la muestra FV4.

Como se observa en la figura 35, el espectro de masas contiene un número muy grande de señales por lo que es necesario analizar y aplicar los pre-tratamientos de los espectros de forma individual, ya que este varía significativamente de una muestra a otra.

El peso molecular promedio fue calculado usando la ecuación 39 (Kuangnan Qian, 2007):

$$M_n = \frac{\sum I_i M_i}{\sum I_i} \quad (39)$$

Debido a que los productos de coquización son volátiles, no fue posible medir el peso molecular de los destilados por esta técnica; por lo que, el peso molecular promedio fue únicamente calculado para las muestras de Fondos de Vacío. En la tabla 11, se muestra los pesos encontrados.

Tabla 11. Cálculo de Peso Molecular Promedio (PM) de Fondos de Vacío

MUESTRA	PM (ppm)	Desviación Estándar	RSD
FV1	609.612	29.130	4.778
FV2	595.197	26.014	4.371
FV3	595.747	25.236	4.236
FV4	605.396	32.409	5.353
FV5	605.833	27.876	4.601
FV6	583.239	28.504	4.887
FV7	585.569	31.398	5.362
FV8	638.807	34.144	5.345

Para realizar una mejor identificación de los picos, se tuvo en cuenta las señales que presentaran un relación señal/ ruido mayor de 1.7-2 y un ancho de pico igual a 0.0001.

El tratamiento y cálculo de los pesos fue realizado por triplicado y se calculó la desviación estándar relativa (RSD), siendo esta menor al 5%, lo cual demuestra la repetibilidad y fiabilidad de los resultados.

3.3.3 Cálculo de parámetros estructurales por RMN

Una vez obtenidos los pesos moleculares promedios se calcularon los parámetros estructurales de las muestras por RMN.

- *Longitud de cadena alifática unida a compuestos aromáticos (LACAR):* el cálculo de este parámetro por RMN se realizó integrando las áreas del espectro de ¹H-RMN de 1-1.5ppm, que corresponde a señales de protones parafínicos adyacentes a sistemas saturados. Como se observa en la gráfica 36, la tendencia

o la forma en que cambia el LACAR calculado por las dos técnicas es la misma respecto a FVs y productos (correlación positiva); siendo este valor mayor para las cargas, con lo que se corrobora que el parámetro determinado por IR es confiable.

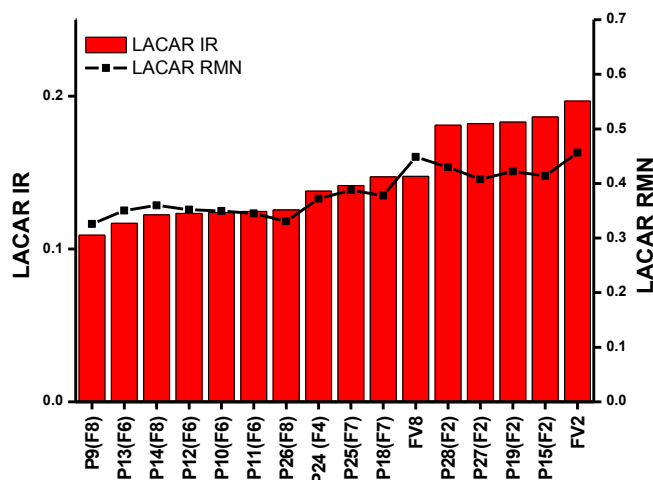


Figura 36. Gráfico comparación parámetro LACAR de RMN y FTIR-ATR

- *Longitud de cadenas alifáticas:* Para la determinación de este parámetro por ^{13}C -RMN se relaciona el cociente de las áreas de 30.30-29.75ppm que se asigna a carbonos CH_2 en cadenas largas con 18.5-21.5ppm región que se asigna a carbonos CH_3 adyacentes a sistemas aromáticos.

Como se observa en la figura 37, la tendencia del parámetro LCA calculado por IR y RMN en general siguen la misma tendencia, donde la LCA es mayor para FVs y existe una correlación positiva entre el LCA calculado por ambas técnicas con excepciones para los productos P9, P17, que no siguen la misma tendencia. Esto se da posiblemente por cambios en las muestra de productos por efecto de volatilización y la diferencia en tiempos de adquisición (espectros IR y RMN).

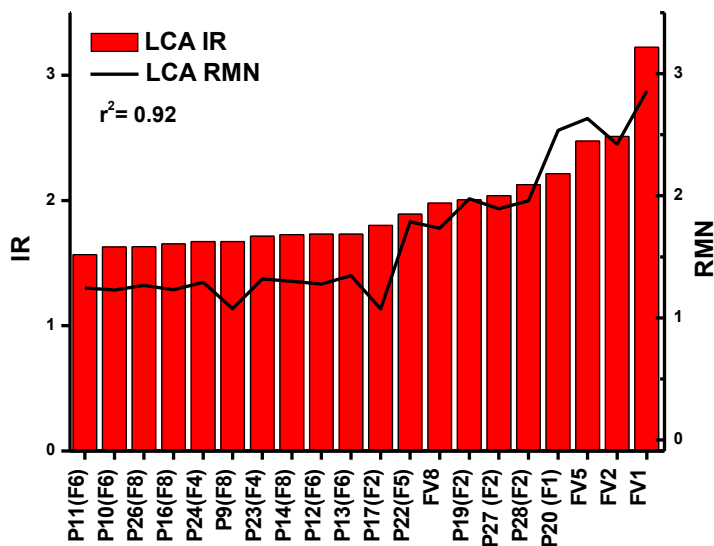


Figura 37. Gráfico comparación parámetro LCA de RMN y FTIR-ATR

- Factor de Aromaticidad (fa)*: Para la determinación del *fa* por ^{13}C -RMN se relaciona el cociente de las áreas de 110-163ppm que se asigna a carbonos aromáticos, con el área total del espectro. A diferencia de los parámetros anteriores, el *fa* es mayor para FVs que para destilados en algunos casos (FV1, FV7 y FV8), pero para otros no (FV2, FV5 y FV6). Esto se debe posiblemente a que en el cálculo del parámetro se tuvo en cuenta toda la región de señales aromáticas, lo cual incluye especies livianas (en mayor proporción en productos) y pesadas (anillos poli-condensados) tanto para IR como para RMN.

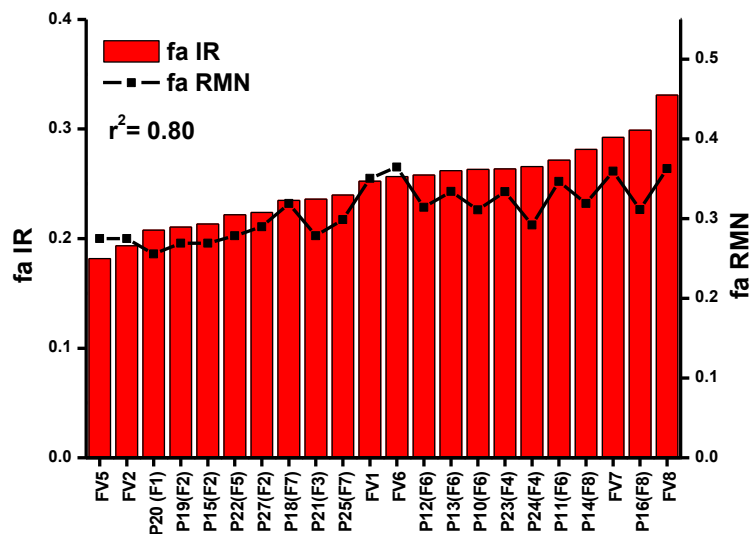
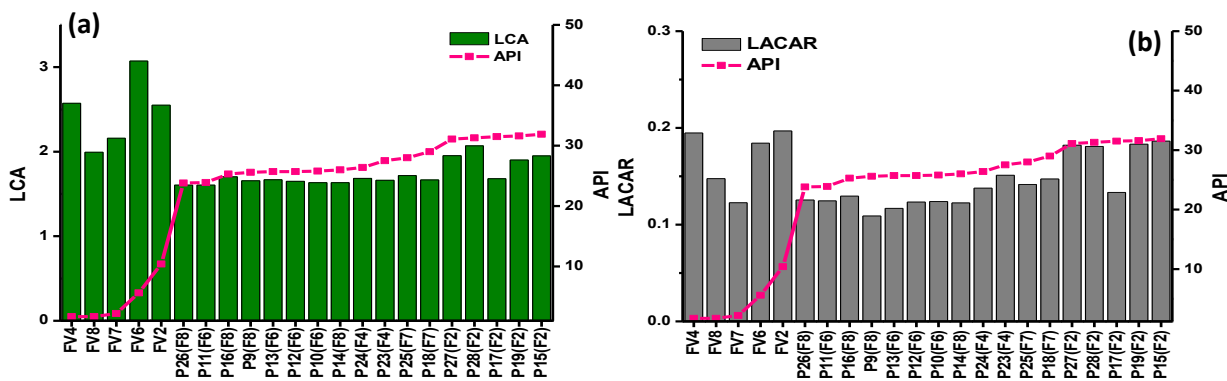


Figura 38. Gráfico comparación parámetro fa de RMN y FTIR-ATR

3.4 Relación de parámetros estructurales con propiedades fisicoquímicas de Interés.

Para realizar la caracterización de las muestras y determinar la calidad de los productos de coquización retardada se realizó la correlación de los parámetros calculado con las propiedades fisicoquímicas disponibles, presentadas en las tablas 4 y 5.

3.4.1 Gravedad API Vs Parámetros



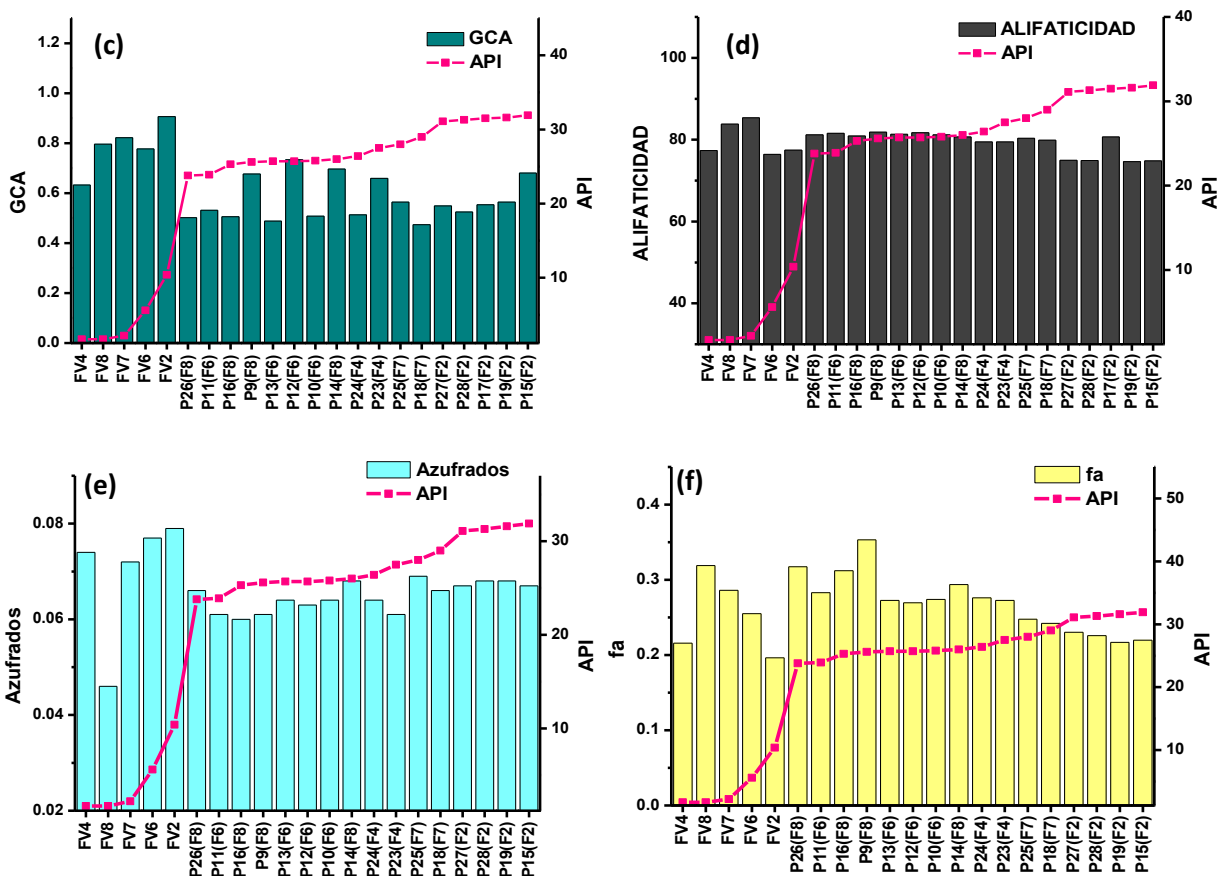


Figura 39. Gravedad API vs Parámetros estructurales.

Teniendo en cuenta la tendencia que tiene la relación de la gravedad API con los parámetros estructurales calculados (figura 39); se observa que las cargas FV2, FV4 y FV7 a pesar que presentan la menor gravedad API, son las que generan productos de coquización de mayor API. Al realizarse en análisis por los parámetros calculados se puede decir que esto se debe posiblemente a que para el FV4 los parámetros LCA y LACAR (figura 39 a,b) tienen un valor alto y el GCA es el menor (figura 39d).

Para el FV7 se encontró que el LCA y LACAR son los más bajos (inverso a FV4), pero la alifaticidad es la más alta, esto indica que este fondo está constituido en su mayoría por moléculas aromáticas condensadas pero tiene un alto contenido de cadenas alifáticas cortas como puentes y sustituyentes.

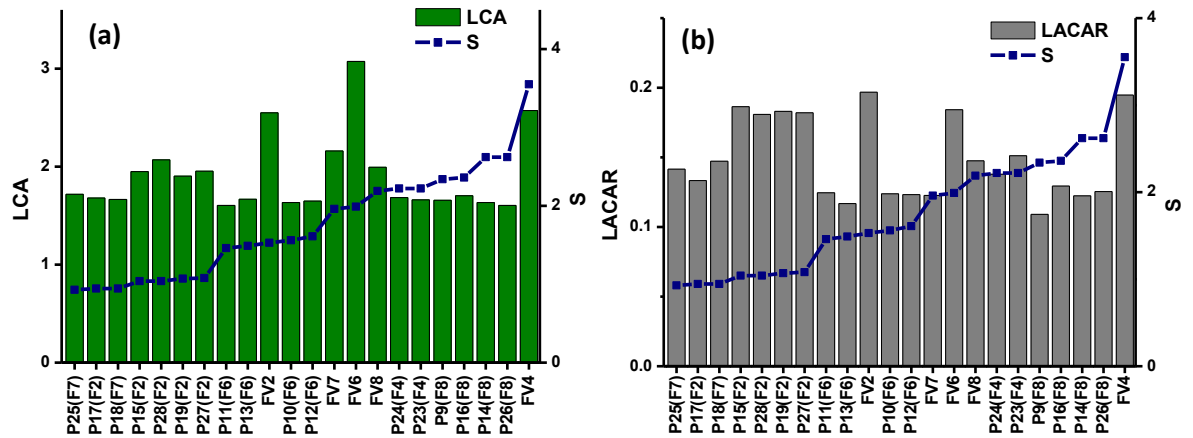
Lo anterior indica, que para predecir la gravedad API de los productos de coquización se debe tener en cuenta la combinación de varios parámetros.

En general se evidencia (figura 39) que la relación individual de los parámetros calculados con la gravedad API es inversa, respecto a FV y productos, siendo en mayor proporción para el largo de cadena alifática (LCA), debido a que este muestra la mayor diferencia entre FV y Destilados comparando con fa, GCA y Aroma-S/ arom (al aumentar LCA disminuye la gravedad API), en cuanto a la alifaticidad y LACAR no se presenta una tendencia individual entre FV y productos, esto se debe posiblemente a que dichos parámetros incluyen estructuras moleculares de diferente tipo, ya que la alifaticidad incluye todos los compuestos y cadenas alifáticas (largas y cortas) y el LACAR toda la región aromática.

Este análisis es realizado con el fin de determinar los parámetros a usar en el desarrollo de los modelos de predicción.

3.4.2 % S Vs Parámetros:

Al comparar el contenido en peso de azufre de FV y productos de Coquización con cada uno de los parámetros calculados, no se encontró una tendencia de la información para ninguna de las comparaciones, debido a que el contenido de azufre de FV y productos no tienen una diferencia significativa para la mayoría de las muestras (figura 40).



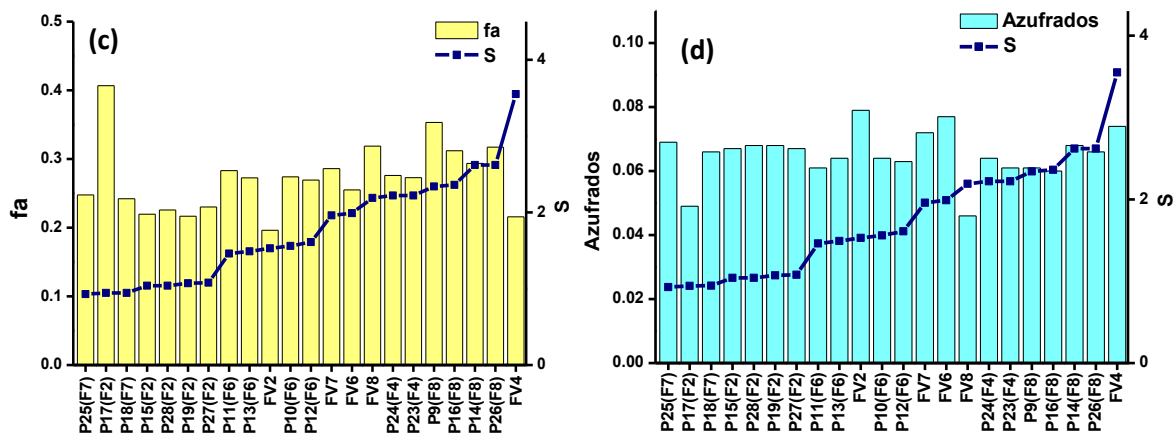


Figura 40. Comparación %w S Vs Parámetros LCA y LACAR. FV.

Por ejemplo, se evidencia que para él FV7 con un número menor de LACAR genera productos de menor %S, pero esto no se cumple para el FV8 que también tiene LACAR bajo y genera productos con mayor %S (el mismo comportamiento se observa en el LCA) (figura 40a y b), una posible explicación, es que el azufre en el FV8 se encuentre en fracciones alifáticas y en el FV7 en anillos poli-condensados los cuales se mantienen en el coque o residuo de la coquización; esta hipótesis se ve apoyada al comparar la relación de aromáticos azufrados /aromáticos (figura 40d).

3.4.3 % Carbón Conradson (CCR) Vs Parámetros:

En la gráfica 41a se muestra de forma general que el grado de condensación aromática y el contenido de CCR de FVs y productos tiene una relación directa (a mayor GCA, mayor %CCR), al comparar las cargas con sus respectivos productos.

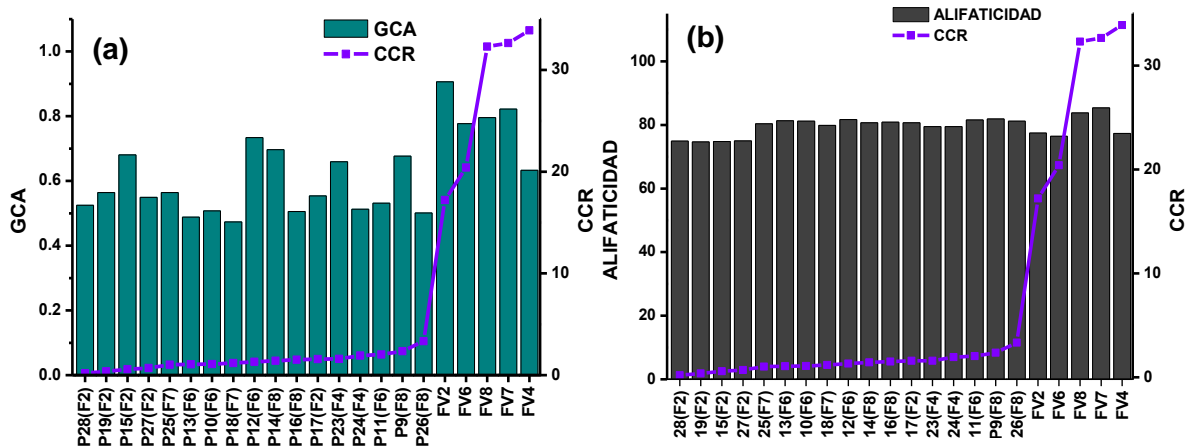


Figura 41a. %CC Vs Grado de condensación Aromática. (b) %CC Vs Alifaticidad.

Lo anterior se cumple más para algunos productos, ya que se observan dos distribuciones con GCA diferentes pero %CCR muy cercano, debido posiblemente a las condiciones del proceso con que fueron obtenidos.

Para él %CCR se observa que en general los FVs con menor %CCR genera los productos de menor %CCR, con excepción del FV4, que a pesar de presentar el mayor contenido de %CCR, sus productos no son los más altos en esta propiedad (Productos de FV8 son mayores), esto se debe posiblemente a que el GCA del FV4 es menor que para el FV8 y el LCA es mayor.

El análisis anterior permitió elucidar los parámetros más influyentes en cada una de las propiedades y las posibles combinaciones de estos en el desarrollo de los modelos de predicción.

3.5 Modelos de MLR

Teniendo en cuenta los resultados anteriores, fueron desarrollados tres modelos de predicción de la gravedad API, %CC y %S de FVs y productos de coquización por regresión lineal múltiple (MLR) usando los parámetros calculados en el software Unscrambler X versión 10.3 licenciado en el grupo de investigación LEAM de la UIS.

Este tipo de regresiones da como resultado un análisis ANOVA (tabla 12), el cual contiene la información estadística del modelo:

-La varianza total (varianza de la regresión y del error aleatorio) representada por la suma de los cuadrados de las desviaciones de cada medida respecto a la media (SS) de la regresión (model) y al error aleatorio (error).

- Los grados de libertad (df) del modelo (variables X) y de los residuales (df= número de muestras – variables – 1).

- Los cuadrados medios (MS) que determinan las varianzas y se calcula dividiendo SS/df.

-La relación F, que representa la significancia del modelo y se calcula como el cociente de MS del modelo y el MS del error. Un valor alto de F indica que la significancia del modelo es alta o que la varianza total está siendo explicada por el modelo.

- Valor p, que es la probabilidad de obtener el modelo por casualidad (este debe ser cero o muy pequeño).

- Los coeficientes B, son las constantes calculadas por el modelo con las que se debe multiplicar las variables para predecir la propiedad de interés y son los que describen la relación entre parámetro- propiedad finalmente.

3.5.1 Modelo API

El modelo MLR para la predicción de la gravedad API de FVs y productos de coquización fue realizado usando los parámetros alifaticidad, LCA y LACAR con 15 muestras (3 de FV y 12 de productos), las muestras D17 y FV8 fueron excluidas del modelo para mejorar su significancia, debido a que su API es igual al de la muestra D19 y FV4 respectivamente.

Tabla 12 ANOVA del modelo de predicción de la gravedad API

Anova Table							
Multiple Correlation: 0.9944841 (cal) 0.9912882 (val)							
R-Square: 0.9889987 (cal) 0.9822355 (val)							
	SS	df	MS	F ratio	p value	B-coefficients	STDerr
Summary							
Model	1235.0190	3.0000	411.6730	329.6231	0.0000		
Error	13.7381	11.0000	1.2489				
Adjusted Total	1248.7570	14.0000	89.1970				
Variables							
Intercept	265.8768	1.0000	265.8768	212.8868	0.0000	333.6176	22.8652
LCA	303.9232	1.0000	303.9232	243.3495	0.0000	-18.4335	1.1817
LACAR	24.0239	1.0000	24.0239	19.2360	0.0011	-139.0416	31.7021
ALIFATICIDAD	205.7865	1.0000	205.7865	164.7723	0.0000	-3.2138	0.2504

Como se muestra en la tabla 12, el modelo obtenido presenta una alta significancia debido a que el único valor de p calculado fue de 0.0011 para la variable LACAR, lo cual significa que la probabilidad de que la correlación entre el parámetro y la propiedad sea coincidencia es menor al 1%. Para este caso los coeficientes de regresión negativos indican que la disminución de las características moleculares descritas por los parámetros usados como variables X, tienen una relación inversa con la gravedad API. Así al disminuir el contenido de alifáticos y el largo de cadenas alifáticas aumenta la gravedad API y viceversa.

En la ecuación 40 se presenta la expresión matemática encontrada, para el modelo de API.

$$API = 333,6176 - 18.4335x(LCA) - 139.0416x(LACAR) - 3,2138x(ALIFATI.) \quad (40)$$

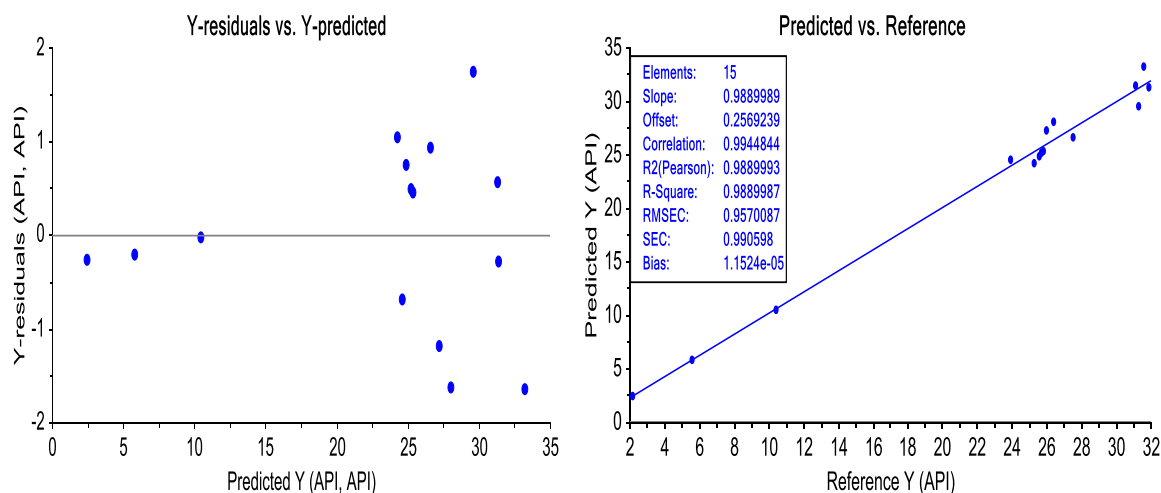


Figura 42. Correlación de API teórico vs Predicho y residuales del modelo MLR de API.

El coeficiente de correlación R^2 entre el valor predicho y el teórico fue de 0.98 y la varianza residual máxima de 2 (figura 42).

3.5.2 Modelo %CCR

El modelo de % CCR fue realizado usando los parámetros azufrados y con muestras de destilados únicamente, debido a diferencias extremas de esta propiedad con las cargas. En la tabla 13 se muestra el análisis ANOVA del modelo.

Tabla 13. ANOVA del modelo MLR de contenido de %CC

Anova Table							
Multiple Correlation: 0.9530373 (cal) 0.9041588 (val)							
R-Square: 0.9082802 (cal) 0.8089197 (val)							
	SS	df	MS	F ratio	p value	B-coefficients	STDerr
Summary							
Model	3.2119	2.0000	1.6059	34.6597	0.0002		
Error	0.3243	7.0000	0.0463				
Adjusted Total	3.5362	9.0000	0.3929				
Variables							
Intercept	0.0976	1.0000	0.0976	2.1074	0.1899	3.6546	2.5175
fa	0.9044	1.0000	0.9044	19.5197	0.0031	10.1856	2.3054
Azufrados	0.2801	1.0000	0.2801	6.0448	0.0436	-78.9275	32.1023

El modelo de % CCR presento una alta significancia, debido a que el valor p fue bajo (menor del 5%), adicionalmente se puede observar en el gráfico de correlaciones (figura 43) que la relación del fa es proporcional al contenido de %CCR y es el más influyente por tener valores más altos.

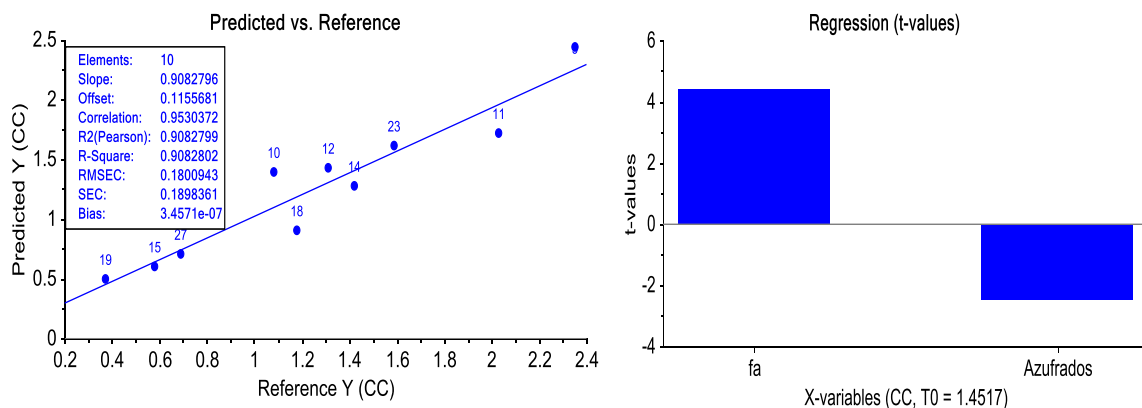


Figura 43. Correlación de %CCR teórico vs Predicho y residuales del modelo MLR de contenido de carbón conradson (%wCCR).

El coeficiente de correlación del modelo fue de 0.90 debido a que el número de muestras usadas para la calibración es bajo y no hay distribución del %CC a lo largo del rango de calibración. La expresión matemática del modelo queda expresada como:

$$\%CCR = 3.6546 + 10,1876x(fa) - 78.9275x(Azufrados.) \quad (41)$$

3.5.3 Modelo MLR para %S

Para el desarrollo del modelo de predicción del %wS se seleccionó el *fa* como parámetro principal, debido a que este, fue el que mostró una tendencia más lineal positiva, pero sin diferenciar cargas de productos (figura 40c).

En el desarrollo del modelo se usaron 10 muestras, tres FVs (2,7 y 8) y siete productos (9, 11, 12, 18, 19,27 y 28), las otras muestras fueron sacadas del grupo

de calibración por presentar el mismo valor de %wS o por tener %wS extremo (caso del FV4); lo cual desmejoraba el modelo.

Tabla 14. Tabla 15. ANOVA del modelo MLR de contenido %wS

Anova Table							
Multiple Correlation: 0.9916816 (cal) 0.9775924 (val)							
R-Square: 0.9834324 (cal) 0.9544112 (val)							
	SS	df	MS	F ratio	p value	B-coefficients	STDerr
Summary							
Model	2.2459	2.0000	1.1230	207.7547	0.0000		
Error	0.0378	7.0000	0.0054				
Adjusted Total	2.2838	9.0000	0.2538				
Variables							
Intercept	0.6030	1.0000	0.6030	111.5659	0.0000	-1.6751	0.1586
GCA	0.6629	1.0000	0.6629	122.6487	0.0000	1.8387	0.1660
fa	1.2126	1.0000	1.2126	224.3331	0.0000	7.5834	0.5063

Como se observa en la tabla 14, finalmente los parámetros relacionados con el contenido de azufre (%S) fue el grado de condensación aromática (GCA) y el *fa*, los cuales tienen una correlación positiva (al aumentar GCA y *fa* aumenta el %S en la muestra) por presentar coeficientes B positivos.

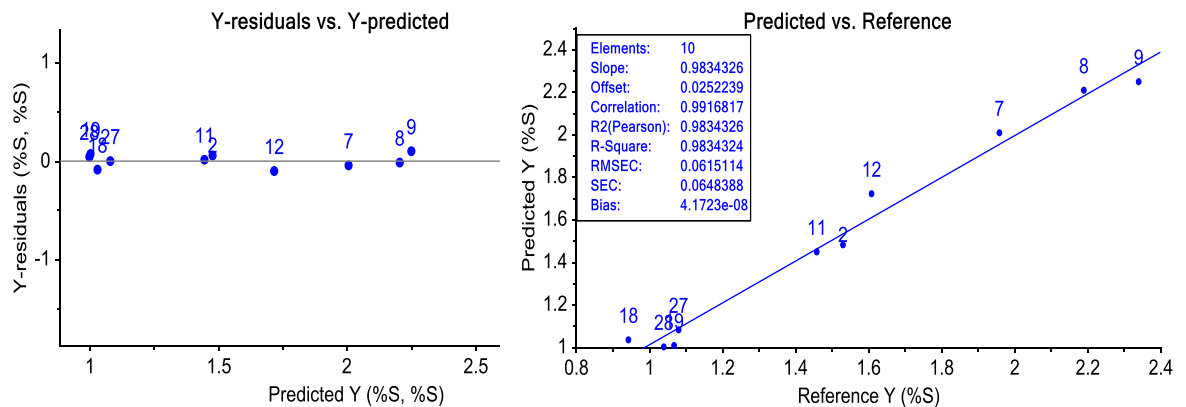


Figura 44. Correlación de %S teórico vs Predicho y residuales del modelo MLR.

El modelo MLR para el contenido de %S generó un valor de Y-residual máximo de 0.091 y un coeficiente de correlación (R^2) de 0.98. En la ecuación 42 se muestra la expresión matemática del modelo:

$$\%S = -1,6751 + 1,8387x(GCA) + 7,5834x(fa) \quad (41)$$

3.5.4 Validación de modelos de predicción

Para evaluar la capacidad de predicción de los modelos, se realizó una validación interna, en la cual se predice las propiedades de las muestras usadas en la calibración y validación externa con las muestras ni usadas en el desarrollo del modelo. En las tabla 15 se muestran las predicciones.

Tabla 16. Predicción del API, %S y %CCR de cargas y productos de Delayed Coking

VALIDACIÓN MODELO GRAVEDAD API				VALIDACIÓN MODELO % S				VALIDACIÓN MODELO % CCR			
MUESTRA	REFERENCIA	PREDICCIÓN	% ERROR	MUESTRA	REFERENCIA	PREDICCIÓN	% ERROR	MUESTRA	REFERENCIA	PREDICCIÓN	% ERROR
FV7	2,20	2,46	11,80	P18	0,95	1,03	9,21	P19	0,37	0,40	8,11
FV6	5,60	5,81	3,70	P15	1,04	1,24	19,50	P15	0,58	0,60	3,45
FV2	10,40	10,44	0,35	P28	1,04	1,00	3,69	P27	0,69	0,70	1,45
P26	23,80	25,65	7,79	P19	1,07	1,01	5,92	P13	1,06	1,30	22,64
P11	23,90	24,59	2,89	P27	1,08	1,08	0,06	P10	1,08	1,30	20,37
P16	25,30	24,26	4,12	P11	1,46	1,45	0,84	P18	1,18	1,00	15,25
P9	25,60	24,86	2,90	P13	1,49	1,29	13,44	P12	1,31	1,43	8,87
P13	25,70	25,22	1,88	FV2	1,53	1,48	3,29	P14	1,42	1,30	8,45
P12	25,70	23,53	8,45	P10	1,56	1,34	14,37	P14	1,42	1,30	8,45
P10	25,80	25,36	1,69	P12	1,61	1,72	6,64	P23	1,59	1,60	0,63
P14	26,00	27,18	4,55	FV7	1,96	2,01	2,32	P24	1,93	1,60	17,10
P24	26,40	28,04	6,20	FV6	1,99	1,69	15,23	P11	2,03	1,80	11,33
P23	27,50	26,57	3,39	FV8	2,19	2,21	0,73	P9	2,35	2,43	3,40
P25	28,00	24,10	13,94	P9	2,34	2,25	3,91				
P27	31,10	31,39	0,93								
P28	31,30	29,57	5,54								
P19	31,60	33,25	5,22								
P15	31,90	31,33	1,78								

En la tabla 15 se muestra en letra roja las muestras de validación externa y en negro las de validación interna. Como se observa, el mayor porcentaje de error de predicción de todos los modelos fue del 22,6% para el %CCR de la muestra P13, lo cual indica que los modelos desarrollados permiten realizar la predicción del contenido de %S, %CCR y API con precisión en los rangos de calibración usados.

4. CONCLUSIONES

- Se demostró por medio de este trabajo, que la metodología propuesta para determinar parámetros estructurales de muestras complejas como fondos de vacío y productos de coquización a partir de los espectros infrarrojo FTIR-ATR es válida, ya que se obtiene información molecular comparable con la adquirida con otras técnicas como la RMN, pero de una forma mucho más rápida y económica.
- Se comprobó que no es posible predecir la calidad de los productos de coquización únicamente calculando las propiedades fisicoquímicas de las cargas sino que es necesario conocer la mayor información molecular (más de un parámetro estructural), ya que se encontró en algunos casos, como para el FV7 y el FV4 que a pesar de tener los valores de gravedad API más bajos, generaron los productos con API más altos.
- Se determinó que para el proceso de Delayed Coking los parámetros más relevantes son la alifaticidad y el largo de cadenas alifáticas, debido a que estos fueron los que mostraron mayor diferencia entre FVs y productos, lo cual concuerda con el efecto estructural que genera los procesos térmicos.
- Se propusieron tres modelos para predecir la gravedad API y el contenido %wS aplicable tanto a fondos como productos de coquización y un modelo para predecir el %wCCR de productos a partir de los parámetros estructurales determinados.
- La validación interna y externa realizada para los tres modelos propuestos, demuestra que estos son una herramienta útil para realizar la predicción del %wS en un rango de 0.95 a 2.34% y de gravedad API entre 2.2 – 31.9 para

cargas y productos del proceso de coquización. El modelo de %wCCR permite predecir en un rango de 0.40 – 2.43%.

5. RECOMENDACIONES

- Aplicar la metodología propuesta para en el análisis del coque y productos de diferentes cortes del proceso de Delayed Coking con el fin de ampliar los puntos y rangos de calibración de los diferentes modelos de predicción y así mejorarlos (aumentando coeficiente de correlación y disminuyendo errores RMSEC).
- Ampliar el tipo y número de moléculas patrones para la determinación de otros parámetros estructurales en señales que presentan alta varianza en las muestras estudiadas (señales de aldehídos, compuestos alifáticos con azufre etc), las cuales no fue posible asignar con certeza.
- Obtener la información faltante como el contenido de carbón e hidrógeno total de todas las muestras para comprobar por RMN todos los parámetros encontrados en este trabajo, así como otras propiedades para las cuales desarrollar modelos de predicción como temperaturas de corte, composición SARA etc.
- Generar un bucle que permita realizar el pre-tratamiento de datos de forma automatizada.

BIBLIOGRAFÍA

Abbas O, R. C. D. N. P. N. K. J., 2008. *Assessing petroleum oils biodegradation by chemometric analysis of spectroscopic data*. s.l.:s.n.

Abbas, O. y otros, 2012. PLS regression on spectroscopic data for the prediction of crude oil quality: API gravity and aliphatic/aromatic ratio. *Fuel*, pp. 98, 5-14.

Altgelt, K. & Boduszynski, M., 1992. composition of heavy petroleum.3. An improved boiling point-molecular weight relation. *Energy and fuels*, pp. 6(68-72).

Ancheyta, J. y otros, 2002. Extraction and Characterization of Asphaltenes from Different Crude Oils and Solvents. *Energy & Fuels*, Volumen 16, pp. 1121-1127.

Andrews, A., Shih, W., Mullins, O. & Norinaga, K., 2011. Molecular Size determination of coal-derived asphaltene by fluorescence correlation spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, pp. 65(12), 1348-1356.

Aparicio, M., 2002. *Metodologías analíticas basadas en espectroscopia de infrarrojo y calibración multivariante, aplicaciones a la industria petroquímica*. 1 ed. Tarragona: Universidad de Rovira y Virgili, Departamento de química analítica y química orgánica.

Aske, N., Kellevik, H. & Sjoblom, J., 2001. Determination of saturate, aromatic, resin and asphaltenic (SARA) components in crude oils by means of infrared and Near-infrared Epectroscopy. *Energy & Fuels*, pp. 15, 1304-1312.

Baladin, R., Safieva, R. & Lomakina, E., 2010. Gasoline classificacion using near infrared (NIR) spectroscopy data: Comparison of multivariate techniques. *Analytica Chimica*, pp. 671(1-2) 27-35.

Blanchard, C. M. & Murray, G., 1997. Free radical chain reactions of bitumen residue. *Fuel*, 42(1), pp. 137-141.

Boduszynski, M., 2002. Composition of petroleum residua.. *Petroleum chemistry*, pp. 47(4) 329-330.

Brereton, R. G., 2007. *Applied Chemometrics for Scientists*. Bristol: John Wiley & Sons, Ltd.

Cabrera, E. R., Franco, J. F., Mondragón, F. & Fernández, J. J., 2007. Conversion de Fondos de vacío de petroleo a semicoque. *Energética*, Volumen 37, pp. 39-52.

Castro, L. V. & Vasquez, F., 2009. Fractionation and Characterization of Mexican Crude Oils. *Energy & Fuels*, Volumen 23, p. 1603–1609.

Chau, F.-T. & Liang, Y.-Z., 2004. *Chemometrics from basic to wavelet transform*. 1 ed. USA: Wiley Interscience.

Clutter, D., Petrakis, L., Stenger, J. & Jensen, R., 1972. Nuclear magnetic resonance spectrometry of petroleum fractions. Carbon-13 and proton nuclear magnetic resonance characterizations in terms of average molecule parameters. *Anal.Chem*, Volumen 44, pp. 1395-1405.

Coelho, R. R. y otros, 2006. Characterisation of aliphatic chains in vacuum residues (VRs) of asphaltenes and resins using molecular modelling and FTIR techniques. *Fuel Processing Technology*, Volumen 87, p. 325 – 333.

DeSouza, W. y otros, 1999. MD-MM investigation on the affinity between solvents and asphaltenes. *Tird International Symposium on Colloid Chemistry in oil Production Asphaltene & Wax Deposition, IS COP*, p. 99.

Fahrenfort, J., 1961. Attenuated total reflection: A new principle for the production of useful infrared reflection spectra of organic compounds. *Spectrochimica Acta*, 17(7), pp. 698-709.

Fuhr, B., Hawrelechko, C. & L.R Holloway, H. H., 2005. Comparison of bitumen fractionation methods. *Energy & Fuels*, 19(4), pp. 1327-1329.

Giroux, T. & Cooper, S., 1990. FTIR ATR studies of human fibronectin, adsorption onto plasma derivatized polystyrene. *Journal of Colloid and Interface Science*, pp. 139(2), 351-362.

González & Moreno, D. H., 2011. *ESTUDIO SOBRE LA COMPOSICIÓN Y LA ESTRUCTURA DE LOS PRODUCTOS DE DESTILACIÓN MOLECULAR DE FONDOS DE VACÍO DE PETRÓLEOS COLOMBIANOS POR MEDIO DE RMN 1H Y 13C*. 1 ed. Bogotá: UNAL.

GUO, A.-j.y otros, 2007. Characterization of molecular change of heavy oil under mild thermal processing using FT-IR spectroscopy. *JOURNAL OF FUEL CHEMISTRY AND TECHNOLOGY*, 35(2), p. 169–175.

Harrick, N., 1960. Semiconductor surface properties deduced from free carrier absorption and reflection of infrared radiation. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Volumen 14, pp. 60-71.

Hind, A. R., Bhargava, S. K. & McKinnon, A., 2001. At the solid / liquid interface: FTIR/ATR - the tool of choice. *Advances in Colloid and Interface Science*, Volumen 93, pp. 91-114.

Hoffman, E. & Stroobant, V., 2007. *Mass Analysers: Time-of-Flight Analysers*. 3 ed. Chichester: Wiley.

Hongfu, Y., Xiaoli, C., Haoran, L. & Yupeng, X., 2006. Determination of multi-properties of residual oils using mid-infrared attenuated total reflection spectroscopy. *Fuel*, pp. 85(12-13), 1720-1728.

- Hopke & Philip, 2003. The evolution of chemometrics. *Analytica Chimica Acta*, Volumen 500, pp. 365-377.
- Kellner, R. & Gotzinger, G., 1984. In situ FTIR-ATR-spectroscopic analysis of the adsorption of blood proteins on polymer surfaces. *Life Support Systems*, pp. 103-105.
- Kharrat, Zacharia, J., Cherian, V. & Anyatonwu, A., 2007. Issues with comparing SARA methodologies. *Energy and Fuels*, pp. 21(6), 3618-3621.
- Kirret, O., Schumacher-Hamadat, U., Lahe, L. & Kogerman, A., 1989. FTIR-ATR spectroscopy as a fast method for the analysis of fibre materials. *Eesti NSV Tead.Akad.Toim. Keem*, pp. 38(4), 279-281.
- Kuangnan Qian, *, K. E. E. M. S. W. N. O., 2007 . Desorption and Ionization of Heavy Petroleum Molecules and Measurement of Molecular Weight Distributions. *Energy & Fuels* , Volumen 21, pp. 1042-1047.
- Liang, W. J., Q, H. S. & Q, L. W., 1987. Determining the ratio of methylene to methyl group of the saturate fraction by IR spectroscopy.. *Journal of the East China Petroleum Institute*, 11(2), pp. 86-88.
- Li, K. y otros, 2013 . Correlation of chemical and physical properties of an Alaska heavy oil from the Ugnu formation. *Fuel*, Volumen 103, p. 843–849.
- Liu, C. G., Que, G. H., Chen, Y. Z. & JLiang, W., 1987. Two estimating methods of carbon aromaticity fA from vacuum residue. *Petroleum Processing*, 18(12), pp. 53-56.
- Liu, D., Kong, X., Li, M. & Wang, a. Z., 2010. Study on the Aggregation of Residue-Derived Asphaltene Molecules. *Energy & fuels*, Volumen 24, p. 3624–3627.
- Li, X. R. & Jiang, F. R., 1994. Determining the ratio of methylene to methyl group of the saturate fraction in petroleum wax by FT-IR spectroscopy.. *Petroleum Processing and Petrochemical*, 25(5), pp. 54-56.
- Lotta, T., Virtanen, J. & Kinnunen, P., 1988. FTIR-ATR characterization of langmuir-blodgett, assemblies of 1-palmitoyl-2-pyrenedecanoylphosphatidylcholine and dipalmitoylphosphatidylcholine. *Mikrochimica*, pp. 369-371.
- Mark, H. & Workman, J., 2007. *Chemometrics in Spectroscopy*. San Diego: Elsevier.
- Martens, H. & NAES,T, 1989. Multivariate calibration. *Jhon Wiley & Sons*, p. 438.

Molina, D. & Poveda, J. C., 2012. Average molecular parameters of heavy crude oils and their fractions using NMR spectroscopy. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Volumen 84-85, pp. 1-7.

Morawski, L. & Mosoi, J., 2006. Effects of parameters in Ni-Mo catalised hidrocracking of Vacuum Residue on composition and quality of obtained products. *Fuel Processing Technology*, pp. (87) 659-669.

Muller, A. L. H., Picoloto, R. S. & Mello, P. A., 2012. Total sulfur determination in residues of crude oil distillation using FT-IR/ATR and variable selection methods. *Spectrochimica acta*, Parte A(89), pp. 82-87.

Murgich, J., Rodrigues, J. & Aray, Y., 1996. Molecular recognition and molecular mechanics of micelles of some model asphaltenes and resins. *Energy & Fuels*, Volumen 10, pp. 68-76.

Oppenheim, A., 2007. *Señales y Sistemas*. 2 ed. USA: Prentice Hall.

Orrego, J. A., 2008. *Estudio de la estructura de cinco carbones colombianos por Espectroscopia Fotoacústica en el infrarrojo medio*. 1 ed. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander.

Orrego, J. y otros, 2012. Quality prediction from hydroprocessing through infrared spectroscopy (IR). *Energy and Fuels*, pp. 26(1), 586-593.

Orrego-Ruiz, J. A., Guzman, A. & Mejía-Ospino, D. M. a. E., 2011. *Energy & Fuels*, Volumen 25, p. 3678–3686.

Peinder, P. y otros, 2009. Partial least squares modeling of combined infrared, ¹H NMR and ¹³C NMR spectra to predict long residue properties of crude oils. *Vibrational Spectroscopy*, pp. 51(2), 205-212.

Pejic, B. y otros, 2013. Direct quantification of aromatic hydrocarbons in geochemical fluids with a mid-infrared attenuated total reflection sensor. *Organic Geochemistry*, Volumen 5, pp. 63-71.

Perea, Y. Y. Z., 2009. *IMPLEMENTACIÓN DE UNA UNIDAD DE DELAYED COKING COMO MEJORA DE LOS RENDIMIENTOS Y OPTIMIZACIÓN DEL FRACCIONAMIENTO DE CRUDO PESADO*. 1 ed. Lima: Universidad Nacional de Ingeniería.

Poveda, J. C., 2003. *Caracterización estructural de fracciones pesadas del petróleo mediante técnicas espectroscópicas*. 1 ed. Bucaramanga: UIS.

Rasmus, B., 2003. Multivariate Calibration: what is in chemometrics for analytical chemist?. *Analytica Chimica Acta*, Volumen 500, pp. 185-194.

Rodriguez, J., Tierney, J. & Wender, L., 1994. Evaluation of a delayed coking process by ¹H and ¹³C NMR spectroscopy: Detailed interpretation of liquid NMR spectra. *Fuel*, pp. (73) 1870-1875.

Rodriguez, J., Tierney, J. W. & Wender, I., 1994. Evaluation of a delayed coking process by ¹H and ¹³C. NMR spectroscopy. *Fuel*, pp. 73(12),1863-1869.

Rongbao, L., Zengmin, S. & Bailing, L., 1988. Structural analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons derived from petroleum and coal by ¹³C and ¹H-n.m.r. spectroscopy. *Fuel*, Volumen 67, pp. 565-569.

Sastry, M. y otros, 1998. Determination of Physicochemical Properties and Carbon-Type Analysis of Base Oils using Mid-IR Spectroscopy and Partial Least-Squares Regression Analysis. *Energy & Fuels*, pp. 12. 304-311.

Satya, S., Roehner, R. M., Deo, M. D. & Hanson, F. V., 2007. Estimation of properties of crude oil residual fractions using chemometrics. *Energy and Fuels*, pp. 21(2), 998-1005.

Savitsky, S. & Golay, 1964. Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures. *Analytical Chemistry*, Volumen 36, pp. 1627-1639.

Skoog, D., Holler, F. & Nieman, T., 2001. *Principios de análisis instrumental*. 5 ed. Madrid: Mc. Graw Hill.

Socrates, A. y otros, 2007. Relations between asphaltene structures and their physical and chemical properties: The Rosary-Type structure. *Energy and Fuels*, pp. 21(2), 2165-2175.

Speight, J. G., 2006. *The Chemistry and Technology of Petroleum*. 5 ed. New York: CRC Press Taylor and Francis Group.

Stanislaus, A., Hauser, A. & Marafi, M., 2005. Investigation of the mechanism of sediment formation in residual oil hydrocracking process through characterization of sediment deposits. *Catalysis Today*, Volumen 109, p. 167–177.

Wang, B. y otros, 2012. experimental investigation of secondary reactions of intermediates in delayed coking. *Research on Chemical Intermediates*, pp. 1-13.

Wauquier, J., 2004. El refino del petróleo Petróleo crudo, productos petrolíferos, esquemas de fabricación. En: *El refino del petróleo Petróleo crudo, productos petrolíferos, esquemas de fabricación*. Madrid: Díaz de Santos, pp. 1-6, 316-325.

Williams, R., 1958. Characterization of hydrocarbons in petroleum by nuclear magnetic resonance spectrometry. Symposium on composition of petroleum oils, determination and evaluation. *Am. Soc. Test. Mater. Spec. Tech. Publ*, Volumen 224, p. 168–194..

Zhang, G. y otros, 2009. Alkyl side chains connected to aromatic units in Dagang Vacuum Residue and its supercritical fluid extraction and fractions (SFEFs). *Energy and Fuels*, pp. 23, 374-385.

Zhang, X., Zhang, H. & Wang, Z., 2010. Aromatization of naphthenic ring structures and relationships between feed composition and coke formation during heavy oil carbonization. *Energy and Fuels*, pp. 24(1), 525-532.

ANEXOS

Anexo A. Parámetros Estructurales

MUESTRA	LCA	LACAR	GCA	Alifaticidad	fa	A azufre/ Aromaticidad
1	3.0521	0.18636	1.2246	76.7425	0.2503	0.097
20	2.0499	0.1901	0.4962	72.5586	0.2139	0.0575
2	2.5502	0.19676	0.9063	77.4192	0.1963	0.079
15	1.9503	0.18639	0.6807	74.808	0.2197	0.0672
17	1.6803	0.13333	0.5537	80.6799	0.4067	0.0485
19	1.9022	0.18309	0.5644	74.6303	0.2168	0.0682
27	1.9527	0.18206	0.5492	74.9641	0.2302	0.0671
28	2.069	0.18093	0.5248	74.9148	0.2257	0.0681
3	2.5062	0.20748	0.9606	77.241	0.197	0.0662
21	2.1177	0.17328	0.4748	77.9877	0.239	0.0554
4	2.5731	0.19473	0.6327	77.3446	0.2159	0.0736
23	1.6617	0.15111	0.6593	79.4736	0.2727	0.0615
24	1.6847	0.13784	0.5128	79.4597	0.276	0.0639
5	2.4987	0.22672	0.5888	76.3226	0.1844	0.0501
22	1.8733	0.1871	0.4888	77.6885	0.2234	0.0577
6	3.0729	0.18421	0.7771	76.4067	0.2549	0.0774
10	1.6342	0.12376	0.5077	81.1902	0.2739	0.0641
11	1.6052	0.12456	0.5316	81.5593	0.2829	0.061
12	1.6494	0.12326	0.7337	81.6926	0.2694	0.0632
13	1.668	0.11682	0.4881	81.3417	0.2726	0.0641
7	2.1594	0.12272	0.8221	85.3487	0.286	0.072
18	1.6654	0.14723	0.4737	79.8593	0.2421	0.0662
25	1.7179	0.14147	0.5641	80.3348	0.2476	0.0689
8	1.994	0.1475	0.7958	83.8009	0.3188	0.0457
9	1.6568	0.10904	0.6769	81.8553	0.3533	0.0607
14	1.6328	0.12241	0.6965	80.6896	0.2937	0.0675
16	1.7031	0.12944	0.5054	80.8931	0.3121	0.0604
26	1.6048	0.12554	0.5014	81.1914	0.3173	0.0664

Anexo B. Áreas normalizadas RMN - ^1H y ^{13}C

FONDOS DE VACÍO

Mtra.	H1	H2	H3	H4	H5	H6	H7	H8	H9	H10	H11	H12
ppm	0.5-1	1-1.5	1.5-2.1	2.1-2.4	2.4-2.7	2.7-3.5	3.5-4.5	4.5-6	6-7.24	7.25-8.3	8.3-8.9	8.9-9.3
1	18.914	38.504	16.257	4.084	4.741	6.446	1.491	0.658	3.020	4.522	0.731	0.184
2	18.067	45.629	14.762	3.193	3.803	4.863	0.859	0.385	2.881	4.475	0.801	0.172
4	20.442	45.988	13.539	3.832	3.671	2.983	0.422	2.710	2.548	3.307	0.182	0.037
5	20.298	42.385	14.550	4.564	4.227	3.417	0.405	2.994	3.059	3.535	0.195	0.049
6	21.873	43.216	15.207	4.248	3.592	2.668	0.293	3.115	2.548	2.658	0.153	0.067
7	18.923	33.058	17.443	6.447	5.754	4.472	0.557	4.092	4.020	4.468	0.263	0.092
8	16.978	44.864	15.045	3.204	3.824	5.289	1.594	0.890	2.306	4.394	0.803	0.190

PRODUCTOS DESTILADOS DE DELAYED COKING

Mtra.	H1	H2	H3	H4	H5	H6	H7	H8	H9	H10	H11	H12
ppm	0.5-1	1-1.5	1.5-2.1	2.1-2.4	2.4-2.7	2.7-3.5	3.5-4.5	4.5-6	6-7.24	7.25-8.3	8.3-8.9	8.9-9.3
9	18.842	32.581	17.431	8.376	5.771	4.944	0.526	3.669	3.144	4.326	0.322	0.067
10	21.041	34.954	16.494	10.644	4.680	3.642	0.255	2.897	2.512	2.769	0.081	0.030
11	20.261	34.517	16.271	11.800	4.695	3.775	0.274	2.769	2.477	3.009	0.114	0.038
12	20.830	35.020	17.243	7.420	5.027	4.212	0.525	3.166	2.755	3.565	0.205	0.032
13	21.073	35.029	16.321	10.403	4.693	3.685	0.348	2.848	2.586	2.854	0.122	0.037
14	21.760	35.962	16.790	7.028	5.209	4.072	0.308	3.019	3.084	2.672	0.077	0.020
15	21.272	41.390	15.532	6.303	3.712	3.196	0.437	3.247	1.959	2.762	0.150	0.039
16	27.554	40.916	14.023	4.470	3.437	3.301	0.400	1.757	2.012	2.034	0.082	0.014
17	19.144	31.589	16.533	11.779	5.096	3.988	0.441	3.500	4.288	3.555	0.046	0.042
18	23.254	37.795	15.782	8.159	3.801	3.032	0.429	2.899	2.077	2.611	0.131	0.029
19	21.776	42.206	15.293	6.390	3.775	3.179	0.319	2.910	2.120	1.924	0.086	0.022
23	21.361	34.823	15.538	12.288	4.353	3.340	0.287	2.627	2.725	2.557	0.082	0.020
24	21.860	37.204	16.446	7.690	4.692	3.546	0.340	3.021	2.643	2.463	0.061	0.031
25	22.714	38.781	17.218	5.862	4.054	3.104	0.298	3.231	2.258	2.385	0.074	0.020
26	18.654	33.070	15.856	13.100	5.210	4.392	0.373	2.711	2.710	3.673	0.221	0.031
27	20.980	40.780	15.541	7.979	3.502	2.866	0.458	3.444	1.961	2.372	0.074	0.043
28	20.814	42.967	15.666	5.633	3.926	3.185	0.294	2.866	2.104	2.445	0.064	0.035

AREAS ¹³C-RMN DE FONDOS DE VACÍO

Rango ppm	FV1	FV2	FV4	FV5	FV6	FV7	FV8
22.00 .. 21.50	0.686	0.838	0.719	0.739	0.746	0.667	0.792
18.50 .. 3.00	9.122	13.218	10.223	9.809	11.357	11.140	11.797
190.00 .. 178.00	0.569	0.565	1.719	0.789	2.463	0.594	0.057
178.00 .. 160.00	1.233	0.798	1.731	1.180	2.877	1.220	1.614
160.00 .. 157.00	0.269	0.195	0.425	0.289	0.374	0.409	0.458
157.00 .. 154.00	0.305	0.305	0.695	0.402	0.492	0.562	0.597
154.00 .. 140.00	5.461	5.495	5.929	5.119	6.176	7.134	8.192
140.00 .. 137.00	2.734	2.693	3.102	2.513	2.756	2.760	4.063
137.00 .. 132.00	4.775	4.274	5.408	3.924	4.233	4.999	6.366
132.00 .. 129.80	2.482	2.028	2.503	1.786	2.011	2.461	2.828
129.80 .. 129.20	0.781	0.602	0.755	0.549	0.614	0.772	0.830
129.20 .. 85.00	18.078	12.766	18.014	11.711	13.890	19.183	17.207
70.00 .. 60.00	1.467	1.004	1.258	0.853	1.092	3.316	0.249
60.00 .. 50.00	2.155	1.108	1.150	1.700	2.430	3.401	0.529
50.00 .. 43.00	3.384	2.848	2.958	3.604	3.505	3.407	2.319
43.00 .. 39.00	3.179	2.856	3.012	3.515	3.100	2.861	2.350
39.00 .. 38.00	1.135	1.065	1.114	1.230	1.076	0.992	0.921
38.00 .. 36.00	3.835	4.004	3.456	4.579	3.319	2.971	3.218
36.00 .. 33.50	3.518	3.655	3.438	4.055	3.640	3.233	3.375
33.50 .. 32.00	3.083	3.295	2.827	3.748	2.853	2.464	2.804
32.00 .. 31.30	1.682	1.753	1.431	1.927	1.548	1.239	1.528
31.30 .. 30.00	1.569	1.443	1.791	1.719	1.721	1.387	1.602
30.00 .. 28.80	11.316	10.996	6.588	12.148	6.246	5.445	7.414
28.80 .. 23.00	9.541	11.777	8.324	11.078	9.033	8.416	9.851
23.00 .. 22.00	2.300	2.678	2.012	2.765	2.052	1.826	2.180
21.50 .. 18.50	5.152	6.195	5.186	5.844	5.428	5.087	5.676
220.00 .. 190.00	0.191	1.545	4.234	2.426	4.969	2.055	1.185