DISEÑO DE UNA METODOLOGÍA DE ENFOCADA EN EL MANTENIMIENTO Y ACTUALIZACIÓN DEL MODELO ESTADÍSTICO PARA EL ANALIZADOR EN LÍNEA CON TECNOLOGÍA INFRARROJO CERCANO NIR AS300 DEL SISTEMA DE MEZCLA DE DIESEL DE LA REFINERÍA DE BARRANCABERMEJA

ALDEMAR FIGUEROA LOZA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICO-MECANICAS
ESCUELA DE INGENIERIA MECANICA
MAESTRIA EN GERENCIA DE MANTENIMIENTO
BUCARAMANGA
2019

DISEÑO DE UNA METODOLOGÍA DE ENFOCADA EN EL MANTENIMIENTO Y ACTUALIZACIÓN DEL MODELO ESTADÍSTICO PARA EL ANALIZADOR EN LÍNEA CON TECNOLOGÍA INFRARROJO CERCANO NIR AS300 DEL SISTEMA DE MEZCLA DE DIESEL DE LA REFINERÍA DE BARRANCABERMEJA

ALDEMAR FIGUEROA LOZA

Trabajo de grado para optar el título de Magister en Gerencia de Mantenimiento

Director
HELLER GUILLERMO SÁNCHEZ ACEVEDO
PhD. en Ingeniería Mecánica Aplicada y Comput

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICO-MECANICAS
ESCUELA DE INGENIERIA MECANICA
MAESTRÍA EN GERENCIA DE MANTENIMIENTO
BUCARAMANGA
2019

DEDICATORIA

A Dios que es mi fortaleza

A mi madrecita Luz marina y a mi papito Gabriel por su amor y tiempo.

A mi hermosa esposa por su comprensión y por su ayuda para cumplir esta meta.

A mis hijos Aldemar y Gabriel que son mi motor

A mis Hermanitos Gabriel, Edwin, Sandy y Ye.

Y mis sobrinos cris, Alejo, Celeste y Violetta

Gracias familia

AGRADECIMIENTOS

A Dios por su amor y protección para cumplir esta meta.

A mis compañeros de trabajo Fredy, Nelson, Javier, Oscar y Genaro quienes me apoyaron con el tiempo para poder asistir a tomar las clases y me dieron la prioridad para cumplir esta meta.

A Ecopetrol – USO que es una gran empresa, apoya e invierte en el conocimiento del personal.

CONTENIDO

Pág.

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA 19
1.1 HIPÓTESIS 20
2. OBJETIVOS 21
2.1 OBJETIVO GENERAL 21
2.2 OBJETIVO ESPECIFICO 21
3. JUSTIFICACIÓN DEL PLAN PROPUESTO 22
4. ANÁLISIS DE LITERATURA RECOPILADA 23
4.1 MARCO TEÓRICO 23
4.1.1 Descripción del proceso de Blending y analizadores en línea 24
4.1.2 Proceso de preparación de diésel. 28
4.1.3 Analizadores. 31
4.1.4 Analizador en línea para la preparación de Diésel Analizador NIR AS300 ... 33
4.1.5 Descripción del proceso de modelamiento para analizadores NIR. 36
4.1.6 Analizadores NIR de laboratorio. 41
4.1.7 Sistema de Validación de Datos. 43
4.1.8 Métodos de validación de datos para analizadores en línea. 43
4.2 ANTECEDENTES 44
4.3 MARCO LEGAL 46
4.3.1 Normas de calidad de combustibles en Colombia. 46
4.3.2 Estándares ASTM (American Society for Testing and Materials) 47
4.4 MARCO ECONÓMICO 50
4.4.1 Margen de refinación 50
4.4.2 Incumplimiento a clientes. 51
4.4.3 Potenciales Económicos. 51
4.4.4 Contratos para mantenimiento de modelos 53

5. DESARROLLO DE LA METODOLOGÍA ENFOCADA EN EL MANTENIMIENTO Y ACTUALIZACIÓN DEL MODELO ESTADÍSTICO.....54
5.1 IMPLEMENTACIÓN DEL SISTEMA DE VALIDACIÓN Y ANÁLISIS DE FUNCIONAMIENTO DEL MODELO.....55
5.1.1 Implementación de tanque de validación para la corriente de diésel regular.....55
5.1.2 Configuración del software AMADAS. 58
5.1.3 Metodología de decisión para definir si el analizador está funcionando correctamente o si es problema del modelo y requiere mantenimiento o actualización 66
5.2 IMPLEMENTAR UNA HERRAMIENTA ESTADÍSTICA A TRAVÉS DE LA CUAL SE PUEDA PROCESAR EL VOLUMEN DE DATOS PROVENIENTE DEL LABORATORIO, EN EL PROCESO DE MANTENIMIENTO Y ACTUALIZACIÓN DEL MODELO ESTADÍSTICO DEL NIR AS300, Y DEPURAR LA INFORMACIÓN QUE VA A ALIMENTAR LA BASE DE DATOS CON LOS QUE OPERA EL MODELO ESTADÍSTICO.....97
5.2.1 Introducción a la herramienta Unscrambell.....99
5.2.2 Revisión de la data analítica utilizando software Unscrambell para depurar la información que va a alimentar la base de datos con los que opera el modelo estadístico. 100
5.3 REALIZAR VERIFICACIÓN DEL MANTENIMIENTO Y/O ACTUALIZACIÓN DEL MODELO DEL MODELO SEGÚN ESTÁNDARES ASTM 119
5.3.1 Revisión de las muestras. 119
5.3.2 Inclusión de las muestras dentro del modelo 120
5.3.3 Actualización de modelo 121
5.3.4 Actualización de las cajas espectrales y cambio de los límites.....122
5.3.5 Revisión de reproducibilidad TopNIR vs ASTM 123
5.3.6 Trasferir el nuevo modelo de analizador de laboratorio al analizador en línea y realizar pruebas en línea del funcionamiento 131
6. CONCLUSIONES 134

BIBLIOGRAFÍA 135
ANEXOS 137

LISTA DE FIGURAS

Pág.

Figura 1. Pantalla del DCS para escoger corriente para analizar en el equipo en línea 25
Figura 2. Tanques de producto final 27
Figura 3. Pantalla del DCS para escoger corriente para analizar en el equipo en línea 28
Figura 4. Esquema de Blending Diésel con la entrada de la planta hidrotratamiento 28
Figura 5. Analizadores en línea de la refinería de Barrancabermeja 32
Figura 6. Analizador NIR AS300 33
Figura 7. Sistema de acondicionamiento de muestra (SAM). 34
Figura 8. Celda de medición de calidad 35
Figura 9. Integración de roles para el éxito de los modelos de los analizadores 37
Figura 10. Analizador fuera de línea. 41
Figura 11. Software analizador de laboratorio 42
Figura 12. Software analizador de laboratorio 42
Figura 13. Software analizador de laboratorio. Cajas espectrales 43
Figura 14. Margen de refinación 50
Figura 15. Especificación de temperatura del 95% de recobrado, ... 52
Figura 16. Potencial económico del diésel en la especificación de la temperatura del 95% de recobrado 53
Figura 17. Tanque de validación 56
Figura 18. Carta de calidad del producto almacenado 57
Figura 19. Interacción del tanque de validación con los analizadores 58
Figura 20. Software AMADAS 58
Figura 21. Inicio del software Amadas 59

Figura 22. Software AMADAS. Interface de configuración de analizadores 60
Figura 23. Software AMADAS. Interface de configuración de Validación de componentes 60
Figura 24. Software AMADAS. Interface de operación 61
Figura 25. Comparativo punto de inflamación, desviación entre laboratorio y analizador 62
Figura 26. Comparativo Biodiesel 63
Figura 27. Comparativo Temperatura del 95% 64
Figura 28. Comparativo Viscosidad del Diésel.....65
Figura 29. Software AMADAS. Interface de resultados de validación 66
Figura 30. Interacción de los diferentes flujos de los componentes del cabezal de mezcla de diésel regular 74
Figura 31. Desviación estándar en el parámetro de destilación en el 95% de recobrado.....75
Figura 32. Diferencia entre valor mínimo y máximo punto de destilación en el 95% de recobrado.....76
Figura 33. Diferencia entre valor mínimo y máximo en la distancia del primer vecino 77
Figura 34. Diferencia entre valor mínimo y máximo de la viscosidad 78
Figura 35. Espectro de la referencia con nitrógeno de la celda de análisis 79
Figura 36. Comparativo de medición entre caso 1 y 2, parámetro del temperatura del 95% de recobrado.....80
Figura 37. Comparativo de medición entre caso 1 y 2, parámetro de contenido de aromáticos 81
Figura 38. Comparativo de medición entre caso 1 y 2. parametro de azufre.....82
Figura 39. Comparativo de medición entre caso 1 y 2. Parametro punto de inflamacion.....83
Figura 40. Comportamiento del analizador en línea durante la dosificación de HCM al diésel regular 85
Figura 41. Comportamiento del modelo Caso 3. Parámetro primer vecino 86

Figura 42. Comportamiento del modelo Caso 3. Parámetro temperatura recobrado 95%.....87
Figura 43. Comportamiento del modelo Caso 4. Parámetro temperatura 95% recobrado.....88
Figura 44. Comportamiento del modelo Caso 4. Parámetro API.....89
Figura 45. Comportamiento del modelo Caso 5. Parámetro temperatura 95% 90
Figura 46. Comportamiento del modelo Caso 5. Parámetro azufre.....91
Figura 47. Comportamiento del modelo Caso 5. Parámetro API.....92
Figura 48. Comportamiento del modelo Caso 10. Parámetro temperatura destilación al 95% de recobrado. 94
Figura 49. Comportamiento del modelo Caso 10. Parámetro contenido de aromáticos 95
Figura 50. Comportamiento del modelo Caso 10. Parámetro contenido de azufre.....96
Figura 51. Comportamiento del modelo Caso 10. Parámetro API.....97
Figura 52. Gráfico de cajas y bigotes analítica inicial 102
Figura 53. Correlación inicial de punto inicial de ebullición vs viscosidad.....104
Figura 54. Correlación Punto inicial vs inflamación.....105
Figura 55. Correlación Temperatura 95% recobrado vs viscosidad.....105
Figura 56. Correlación punto inflamación vs viscosidad 106
Figura 57. Gráfico de cajas y bigotes después de la primera de la segunda depuración de datos 108
Figura 58. Cajas y bigotes finales de estadística descriptiva.....110
Figura 59. Histograma de temperatura del 95 antes y después de la revisión de la descriptiva. 113
Figura 60. Correlaciones finales 116
Figura 61. Histograma de viscosidad.....117
Figura 62. Histograma punto inflamación 117
Figura 63. Histograma de biodiesel 118

Figura 64. Análisis 3D de parámetro de punto inicial de ebullición Vs viscosidad Vs temperatura del 95 recobrado 119
Figura 65. Incluir datos de calidad de la muestra..... 120
Figura 66. Inclusión de muestra en el modelo 121
Figura 67. Actualización de archivos del modelo matemático 121
Figura 68. Generación de cajas espectrales..... 122
Figura 69. Cajas espectrales sin actualizar 122
Figura 70. Se realiza inclusión de las muestras dentro de la caja espectral. 123
Figura 71. Herramientas del software TopLab 125
Figura 72. Reporte estadístico del software TopLab..... 126
Figura 73. Estadística de divergencia entre muestra laboratorio y NIR 127
Figura 74. Estadística antes y después parámetro índice cetano..... 128
Figura 75. Estadística antes y después parámetro número cetano 128
Figura 76. Estadística antes y después parámetro de temperatura 95% de recobrado..... 129
Figura 77. Estadística antes y después parámetro contenido de aromáticos 129
Figura 78. Estadística antes y después parámetro punto de inflamación 130
Figura 79. Estadística antes y después parámetro viscosidad 130
Figura 80. Estadística antes y después parámetro contenido de biodiesel 131
Figura 81. Cambio en la medición después de actualizar el modelo 132
Figura 82. Predicción de la calidad antes y después de actualizar el modelo 132
Figura 83. Distancia del primer vecino antes y después de actualizar el modelo 133

LISTA DE TABLAS

Pág.

Tabla 1. Procesos de Refinación de Crudos en la Refinería de Ecopetrol S.A Barrancabermeja. 23
Tabla 2. Analizadores en línea del sistema de diésel 31
Tabla 3. Especificaciones de calidad en el diésel 36
Tabla 4. Sistemas implementados para mitigación de reprocesos y/o regalos de calidad en la Refinería de Ecopetrol Barrancabermeja. 45
Tabla 5. Resoluciones que regulan los criterios de calidad de los combustibles en Colombia.....46
Tabla 6. Estándares internacionales para medidas y materiales. 47
Tabla 7. Dosificación de componentes en la preparación de diésel. 70
Tabla 8. Definición de casos.....72
Tabla 9. Porcentajes de cada componente.....73
Tabla 10. Desviaciones estándar de las preparaciones de diésel regular con dosificación de ACPM DE HCM.....84
Tabla 11. Datos de calidad caso 10 parámetros de destilación.....93
Tabla 12. Datos de calidad caso 10 otros parámetros.....93
Tabla 13. Data analítica del modelo de diesel regular 101
Tabla 14. Analítica descriptica inicial 102
Tabla 15. Correlaciones iniciales 103
Tabla 16. Muestras sin data analítica 107
Tabla 17. Estadística después de la primera depuración 107
Tabla 18. Muestras del modelo de diésel regular con analítica errónea 108
Tabla 19. Estadística despues del retiro de muestras con analitica erronea 109
Tabla 20. Tercera depuración de datos, muestras con analítica errónea 109
Tabla 21. Estadística descriptiva final.....110

Tabla 22. Comparativo inicial y final. Parámetro de punto inicial y temperatura 10%.....111
Tabla 23. Comparativo inicial y final. Parámetro de temperatura 50% y temperatura 10% 112
Tabla 24. Comparativo inicial y final. Parámetro de punto final y temperatura 95%.....112
Tabla 25. Comparativo inicial y final. Parámetro de gravedad API y viscosidad..113
Tabla 26 Comparativo inicial y final. Parámetro punto de inflamación y biodiesel.....114
Tabla 27. Correlaciones finales después de depuración 115
Tabla 28. Comparativo entre reproducibilidad modelo antiguo y modelo actualizado.....124

LISTA DE ANEXOS

Pág.

Anexo A. Principios de operación y métodos diagnósticos del analizador NIR AS300 137

RESUMEN

TITULO :DISEÑO DE UNA METODOLOGÍA DE ENFOCADA EN EL MANTENIMIENTO Y ACTUALIZACIÓN DEL MODELO ESTADÍSTICO PARA EL ANALIZADOR EN LÍNEA CON TECNOLOGÍA INFRARROJO CERCANO NIR AS300 DEL SISTEMA DE MEZCLA DE DIESEL DE LA REFINERÍA DE BARRANCABERMEJA*

AUTOR: ALDEMAR FIGUEROA LOZA**

DESCRIPCION:

Ecopetrol es la empresa Colombiana de petróleo, tiene como propósito superior mover al país con combustibles limpios y cumpliendo con los estándares de calidad y manteniendo inventarios para garantizar el suministro. Ecopetrol en la refinería de Barrancabermeja en el proceso de preparación de diésel para entregar a clientes invirtió en la instalación analizadores en línea para garantizar la calidad del combustible a entregar a los clientes y disminuir los regalo de calidad lo cual representa ganancias económicas para la empresa. Estos analizadores en línea requieren mantenimiento y/o actualización de los modelos matemáticos para garantizar la confiabilidad de los análisis. Para poder realizar a la actualización de los modelos primero asegurar la disponibilidad del analizador, se realiza un estudio de comportamiento del modelo, después revisión de la data analítica por medio de estadística descriptiva, luego actualización del modelo y verificación del comportamiento del modelo según normas ASTM. Este proyecto se cumplió con todos los parámetros para garantizar confiabilidad operacional de los datos reportados. Las metodologías desarrolladas están siendo implementadas para desarrollar los modelos matemáticos de los componentes del diésel y del modelo de gasolina de la refinería de Barrancabermeja. Se realizó intercambio de información con el personal de la Refinería de Cartagena para que utilizaran las metodologías para el mantenimiento de modelos de los blending de gasolina y diésel.

---

* Trabajo De Grado

** Facultad De Ingenierías Fisico-Mecanicas. Escuela De Ingeniería Mecánica. Maestría en Gerencia de Mantenimiento Director: Phd. Heller Guillermo Sánchez Acevedo

ABSTRACT

TITLE: DESIGN OF A METHODOLOGY OF FOCUS ON THE MAINTENANCE AND UPDATING OF THE STATISTICAL MODEL FOR THE ONLINE ANALYZER WITH NEAR INFRARED TECHNOLOGY NIR AS300 OF THE DIESEL MIXING SYSTEM OF THE BARRANCABERMEJA REFINERY*

AUTHOR: ALDEMAR FIGUEROA LOZA**

DESCRIPTION:

Ecopetrol is the Colombian oil company, whose main purpose is to move the country with clean fuels, meet quality standards, and maintain inventories to guarantee supply. Ecopetrol at the Barrancabermeja refinery in the process of diesel preparation to deliver to customers invested in the installation of online analyzers to guarantee the quality of the fuel to be delivered to customers and decrease the quality gift, which represents economic benefits for the company. These online analyzers require maintenance and / or updating of the mathematical models to guarantee the reliability of the analyzes. To be able to update the models first to ensure the availability of the analyzer, a study of the behavior of the model is carried out, after review of the analytical data by means of descriptive statistics, then updating the model and verifying the behavior of the model according to ASTM standards. This project is fulfilled with all the parameters to guarantee the operational reliability of the reported data. The developed methodologies are being implemented to develop mathematical models of the diesel components and gasoline model of the Barrancabermeja refinery. An exchange of information was carried out with the personnel of the Cartagena Refinery to use the methodologies for the maintenance of the models of the blending of gasoline and diesel.

---

* Trabajo De Grado

** Facultad De Ingenierías Fisico-Mecanicas. Escuela De Ingeniería Mecánica. Maestría en Gerencia de Mantenimiento Director: Phd. Heller Guillermo Sánchez Acevedo

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La principal refinería de Ecopetrol SA es la Gerencia de Refinación de Barrancabermeja que es la encargada de Procesar 256000 barriles por día (BPD) de crudos. En departamento de materias primas y productos de la refinería de Barrancabermeja para la preparación de combustible tiene 4 sistemas de mezcla en línea llamados blending los cuales procesan diariamente los siguientes productos:

Blending de diésel: mezcla 80000 barriles por día (bpd) de Diésel

Blending de Gasolina: mezcla 60000 bpd de Gasolina motor, 20000 bps de gasolina Extra,

Blending de Combustóleo: mezcla 50000 bpd de combustóleo pesado/liviano

Blending de Propileno Grado refinería R: mezcla 4500bpd de Propileno Grado Refinería (PGR) y 2000BPD Gas licuado de Petróleo (GLP).

Los diferentes blending tienen un programa llamado control avanzado y analizadores en línea para revisar la calidad en tiempo real. El control avanzado está encargado de revisar los datos reportados por los diferentes analizadores y realizar ajustes a la preparación para cumplir con el mínimo regalo de calidad (economía de refinación), con los estándares de calidad, y oportunidad para cumplir el abastecimiento al país.

El analizador NIR AS300 de la fábrica TopNIR toma datos de calidad de la preparación de diésel y envía resultados cada 3 minutos al cuarto de control. Los

datos son recibidos en el control avanzado para hacer ajuste en tiempo real de la preparación del Diésel regular.

El analizador NIR para su funcionamiento utiliza un modelo estadístico el cual funciona con el método de Monte Carlo para realizar las inferencias de los resultados. Para la refinería de Barrancabermeja es una prioridad el mantenimiento y actualización del modelo. Realizando un correcto mantenimiento al modelo la exactitud y precisión del modelo es mayor.

1.1 HIPÓTESIS

Al realizar mantenimiento y actualización de modelo estadístico que soporta en analizador NIR, lograremos disminuir las diferencias entre laboratorio y analizador NIR y con ello aseguramos una operación estable, y reducir los regalos de calidad

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

Diseñar metodología de gestión integral enfocada en el mantenimiento y actualización del modelo estadístico para el analizador en línea con tecnología infrarroja cercano NIR AS300 del sistema de mezcla de Diésel de la refinería de Barrancabermeja

2.2 OBJETIVO ESPECIFICO

Implementar una metodología por medio de cartas de control y utilizando software AMADAS para la identificación del estado de operación del modelo estadístico del NIR AS300

Implementar una herramienta estadística a través de la cual se pueda procesar el volumen de datos proveniente del laboratorio, en el proceso de mantenimiento y actualización del modelo estadístico del NIR AS300, y depurar la información que va a alimentar la base de datos con los que opera el modelo estadístico

Ejecutar y realizar evaluación del mantenimiento y actualización del modelo estadístico bajo el que opera el NIR AS300

3. JUSTIFICACIÓN DEL PLAN PROPUESTO

La actual estrategia de mantenimiento y actualización del modelo de diésel regular está sometida a un contrato de personal externo, lo cual tienen un impacto económico de 240 millones de pesos por gastos de contratación. La refinería de Barrancabermeja a entregado 4,5 millones de barriles de diésel con regalo de calidad, por consiguiente la refinería ha dejado de ganar $223500 dólares de enero a mayo del 2018 según los cálculos de los potenciales económicos

En el presente proyecto al diseñar metodología de gestión integral enfocada en el mantenimiento y actualización del modelo estadístico para el analizador en línea con tecnología infrarroja cercano NIR AS300 del sistema de mezcla de Diésel, permite al sistema de control avanzado operar continuamente, lo cual representa para la refinería de Barrancabermeja tener una operación estable, alcanzar los márgenes de refinación esperados, disminuir los regalos de calidad y lo más importante asegurar el conocimiento por parte del personal de la refinería.

Día a día los sistema electrónicos han avanzado, y estos sistema son cada día más robustos y son auto diagnosticado, lo cual ha disminuido la carga al personal de mantenimiento en reparaciones de tarjetas electrónicas. Sin embargo estos nuevos equipos más robustos trabajan con bases de datos complejas que trabajan con modelos estadísticos utilizando diferentes principios. A nosotros en el mantenimiento industrial iniciamos a adquirir conocimiento profundo en estos métodos estadístico para para asegurar el correcto funcionamiento de los equipos y bajar los costos en contratación a terceros. En el presente proyecto lograremos desarrollar metodologías y realizar estándares para ser replicados en la refinería de Cartagena (REFICAR).

4. ANÁLISIS DE LITERATURA RECOPILADA

4.1 MARCO TEÓRICO

Procesos de refinación de crudos implementados en la refinería de Ecopetrol S.A Barrancabermeja están descritos en la tabla 1. El petróleo crudo no tiene ningún uso por lo que debe someterse a una serie de procesos de los cuales se obtienen sus diferentes derivados comerciales.

Tabla 1. Procesos de Refinación de Crudos en la Refinería de Ecopetrol S.A Barrancabermeja.

PROCESO	DESCRIPCIÓN
Destilación atmosférica	Proceso en el cual se realiza la separación del crudo en componentes más específicos, basado en la transferencia de masa en las fases liquido-gas, aprovechando los diferentes puntos de ebullición de cada componente.
Destilación al vacío	Proceso en el cual se genera un vacío parcial en el sistema para destilar el crudo residual de la unidad de destilación atmosférica que está por debajo de su punto de ebullición normal.
Desintegración catalítica (cracking)	Proceso en el cual se descomponen las moléculas más pesadas de los hidrocarburos, en moléculas más livianas y simples, con el fin de obtener gasolina, olefínicos y destilados de mejor calidad.
Visco-reducción	Proceso de craqueo empleado para reducir la viscosidad del residuo de la destilación al vacío, el objetivo es obtener componentes de bajo peso molecular como los gases, gasóleos y gasolina.
Hidrotratamiento (HDT)	Proceso al que son sometidos los petrolíferos con el fin de estabilizarlos catalíticamente y eliminar los agentes contaminantes que contienen, para ello se hacen reaccionar con hidrogeno a altas presiones y temperaturas en presencia de diversos catalizadores.

PROCESO	DESCRIPCIÓN
Alquilación	Este proceso consiste en la reacción química de hidrocarburos saturados con olefinas ligeras, generando hidrocarburos saturados con alto índice de octano, es decir es un proceso de síntesis química catalítico que requiere de un catalizador ácido.
Isomerización	Proceso en el que reorganizan químicamente los átomos de una molécula, sin agregar o quitar ningún elemento de la molécula original. Generalmente usado para obtener isoparafinas.

4.1.1 Descripción del proceso de Blending y analizadores en línea Un esquema de Blending de productos tiene los siguientes componentes:

- Válvulas de control
- Medidores de flujo
- Medidores de presión
- Medidores de temperatura
- Analizadores en línea de componentes
- Analizadores en línea de Producto Final
- Sistema de control regulatorio de mezcla (RBC)
- Sistema de control avanzado

Figura 1. Pantalla del DCS para escoger corriente para analizar en el equipo en línea

Las señales de campo de los medidores primarios como son los medidores de flujo, temperaturas, presión, señales de estado de válvulas de control, válvulas motorizadas, señales de los analizadores, etc. son traídas en el cuarto de control por medio de comunicación por fibra óptica, en 4 a 20 ma o vía MODBUS.

Estas señales son llevada a un cuanto de control a unos gabinetes de conexionado donde las señales son transformada de análogas a digitales para poderlas configurar en el sistema de control distribuido o DCS (Distributed Control System).

En figura 1 se ven todas las señales configuradas en el DCS, donde el operador puede ver las señales, operar las válvula en remoto, arrancar y apagar las bombas en remoto, también se puede configurar guías de control y ventanas operativas cada una con sus respectivas alarmas. Ya con todas las señales configuradas en el sistema de control distribuido se utiliza un programa que está en el computador de DCS que se llama sistema de control regulatorio de mezcla o RBC (Regulatory Blend Control). El control regulatorio de mezclas es un software donde el operador selecciona las válvulas, tanques y bombas para que el RBC las pueda manipular de manera automática. Cuando el operador da inicio a la receta de preparación con el control regulatorio de mezclas (RBC) se inicia una secuencia de comprobación de

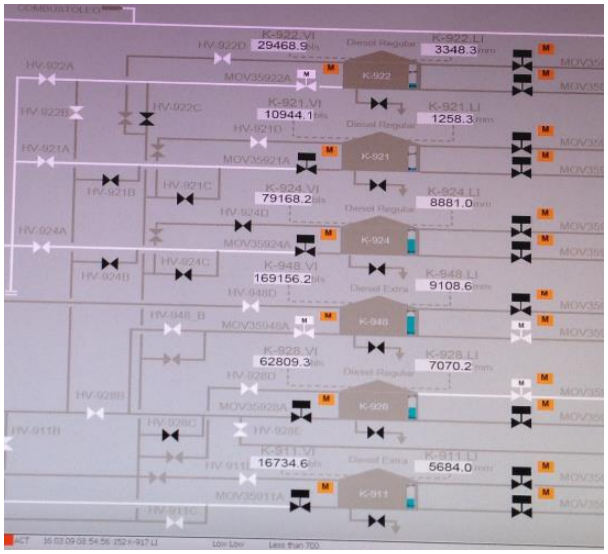
alineamientos y volúmenes, después hace una secuencia manipulación de válvulas, y encendido de bomba, y da inicio a realizar rampas de medición de flujos hasta alcanzar la rata objetivo.

Con las estrategias de control anteriores el sistema realiza manipulaciones puntuales de mezcla y los cambios son realizados dependiendo del porcentaje del componente en la mezcla y el flujo total de la mezcla sin importar la calidad de los componentes y producto final.

El control avanzado de procesos (APC. Advance Process Control) es una amplia gama de técnicas y tecnologías implementadas en los sistemas de control de procesos industriales. La aplicación existente en el sistema de mezclado del Diésel de la refinería de Barrancabermeja utiliza unos algoritmos complejos de mezclas, que utiliza señales de campo, análisis de calidad de componentes y producto final para garantizar la calidad de la preparación del diésel y optimiza disminuyendo los regalos de calidad.

El control avanzado de mezcla necesita la información de calidad de componentes reportados por los analizadores en línea, el volumen del tanque a preparar y la calidad del remanente para calcular la calidad del producto final.

Figura 2. Tanques de producto final



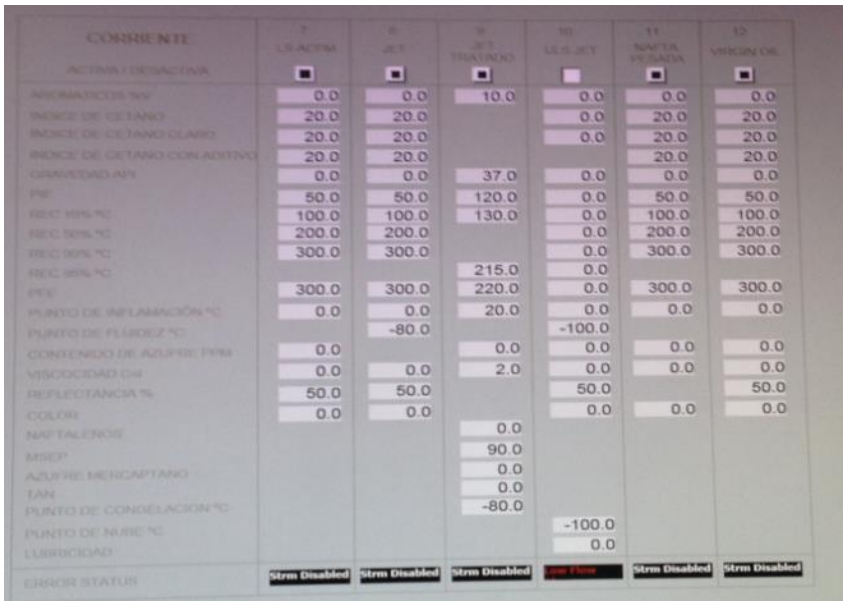
El operador introduce los datos de calidad de componente y en el DCS se observa el remanente del tanque (ver figura 2) para introducir en el control avanzado en la receta inicial; También al programa le activa para bombas, válvulas, tanques y válvulas de control disponibles para operar. Una vez el operador da inicio a la mezcla desde el control avanzado, el control avanzado se comunica con el RBC para subirle el programa de mezcla según los porcentajes que el control avanzado cálculo para una receta óptima.

El RBC realiza arranque de la mezcla en automático hasta ajustar los flujos de cada componente de la receta. El control avanzado revisa la información de los analizadores en línea (según el analizador hay datos de calidad en línea de 3 a 10 minutos dependiendo de la tecnología del equipo y del cambio de calidad de los componentes) de las calidades de los componentes y producto final. Según los datos recibidos de los analizadores el control avanzado continúa haciendo ajustes al RBC para conseguir la calidad del producto final (FIGUEROA , 2017)

Para poder el control avanzado y garantizar la disminución de regalo de calidad el control avanzado necesita que los analizadores en línea para la preparación de

combustibles estén disponibles, estar seleccionados ver figura 3 y los datos sea confiables. Se necesitan garantizar la disponibilidad de los analizadores en un 95 % estable.

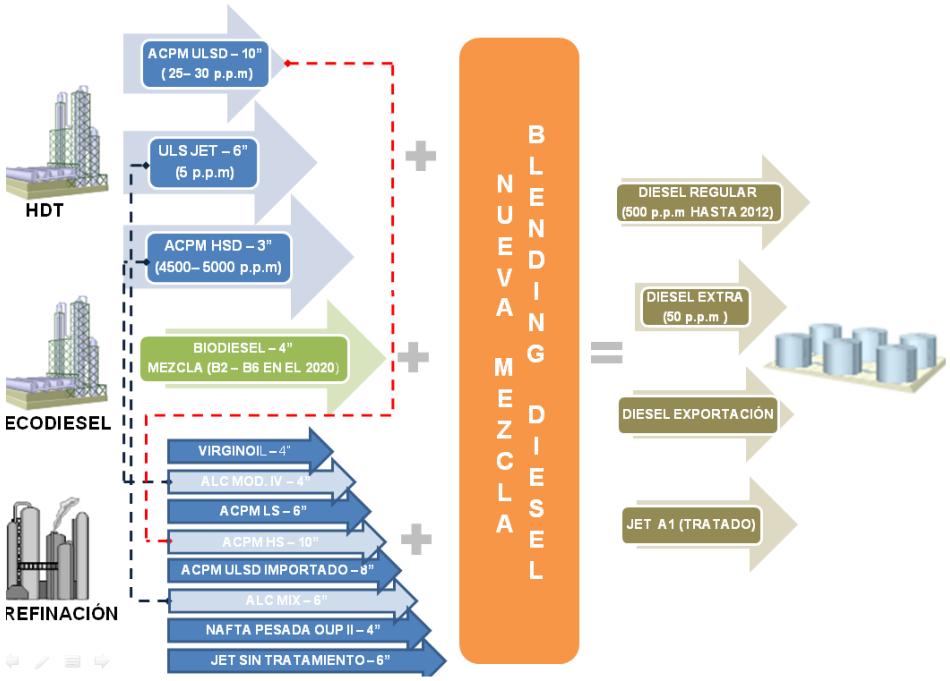
Figura 3. Pantalla del DCS para escoger corriente para analizar en el equipo en línea



CORRIENTE	7 LS ACPM	8 JET	9 JET TRATADO	10 ULS JET	11 NAFTA PESADA	12 VIRGIN OIL
ACTIVA / DESACTIVA	■	■	■		■	■
AROMATICOS %V	0.0	0.0	10.0	0.0	0.0	0.0
INDICE DE CETANO	20.0	20.0		0.0	20.0	20.0
INDICE DE CETANO CLARO	20.0	20.0		0.0	20.0	20.0
INDICE DE CETANO CON ADITIVO	20.0	20.0			20.0	20.0
GRAVEDAD API	0.0	0.0	37.0	0.0	0.0	0.0
IBP	50.0	50.0	120.0	0.0	50.0	50.0
REC 10% °C	100.0	100.0	130.0	0.0	100.0	100.0
REC 50% °C	200.0	200.0		0.0	200.0	200.0
REC 90% °C	300.0	300.0		0.0	300.0	300.0
REC 95% °C			215.0	0.0		
FFE	300.0	300.0	220.0	0.0	300.0	300.0
PUNTO DE INFLAMACIÓN °C	0.0	0.0	20.0	0.0	0.0	0.0
PUNTO DE FLUIDEZ °C		-80.0		-100.0		
CONTENIDO DE AZUFRE PPM	0.0		0.0	0.0	0.0	0.0
VISCOSIDAD Cst	0.0	0.0	2.0	0.0	0.0	0.0
REFLECTANCIA %	50.0	50.0		50.0		50.0
COLOR	0.0	0.0		0.0	0.0	0.0
NAFTALENOS			0.0			
MSEP			90.0			
AZUFRE MERCAPTANO			0.0			
TAN			0.0			
PUNTO DE CONGELACIÓN °C			-80.0			
PUNTO DE NUBE °C				-100.0		
LUBRICIDAD				0.0		
ERROR STATUS	Strm Disabled	Strm Disabled	Strm Disabled	Low Flow	Strm Disabled	Strm Disabled

4.1.2 Proceso de preparación de diésel. El diésel es un combustible líquido, insoluble en agua, obtenido a una temperatura de destilación del crudo entre los 230°C a 380°C, compuesto principalmente por olefinas, naftas, parafinas y aromáticos, comúnmente utilizado como combustible para calefactores y motores diésel.

Figura 4. Esquema de Blending Diésel con la entrada de la planta hidrotratamiento



Actualmente en la refinería de Barrancabermeja se prepara Biodiesel al 2% este biodiesel es una mezcla de Diésel con el 2% de biodiesel proveniente del aceite de palma.

Con el ingreso de las corrientes de la planta de Hidrotratamiento y de la planta de Biodiesel, el esquema para la preparación de Diésel B2E 38 p.p.m w/w, está conformado por las siguientes corrientes (ver figura 4):

- ACPM Hidrotratado (ULSD_HDT) O ACPM Pesado de HDT,
- ACPM Bajo Azufre (ACPM LS),
- JET sin tratamiento (JST),
- Nafta Pesada (NAF_PES),
- Virginoil (VIRG),
- ACPM ULS Importado (ACPM_IMP) o ACMP de Botes,
- ACPM Alto Azufre 3" (ACPM_HS),
- JET ULS Hidrotratado (JET_ULS)o ACPM LIVIANO,
- Biodiesel.

Las propiedades que se analizan para determinar la calidad del diésel son:

- Azufre el control son 38 partes por millón(ppm)
- Temperatura de recobrado al 95% es de 370 grados Celsius.
- Índice de cetano >45
- Numero de cetano >45
- Aromáticos <30
- Punto de inflamación >65 grados Celsius
- Viscosidad >= 4,1 mm2/S

Las siguientes propiedades son medidas sin embargo no es parámetro de control

- IBP (punto inicial de ebullición)
- FBP (punto final de ebullición)
- Reflectancia
- Punto de nube
- Punto de fluidez

Los anteriores datos de calidad son medidos mediante los siguientes analizadores en línea

Tabla 2. Analizadores en línea del sistema de diésel

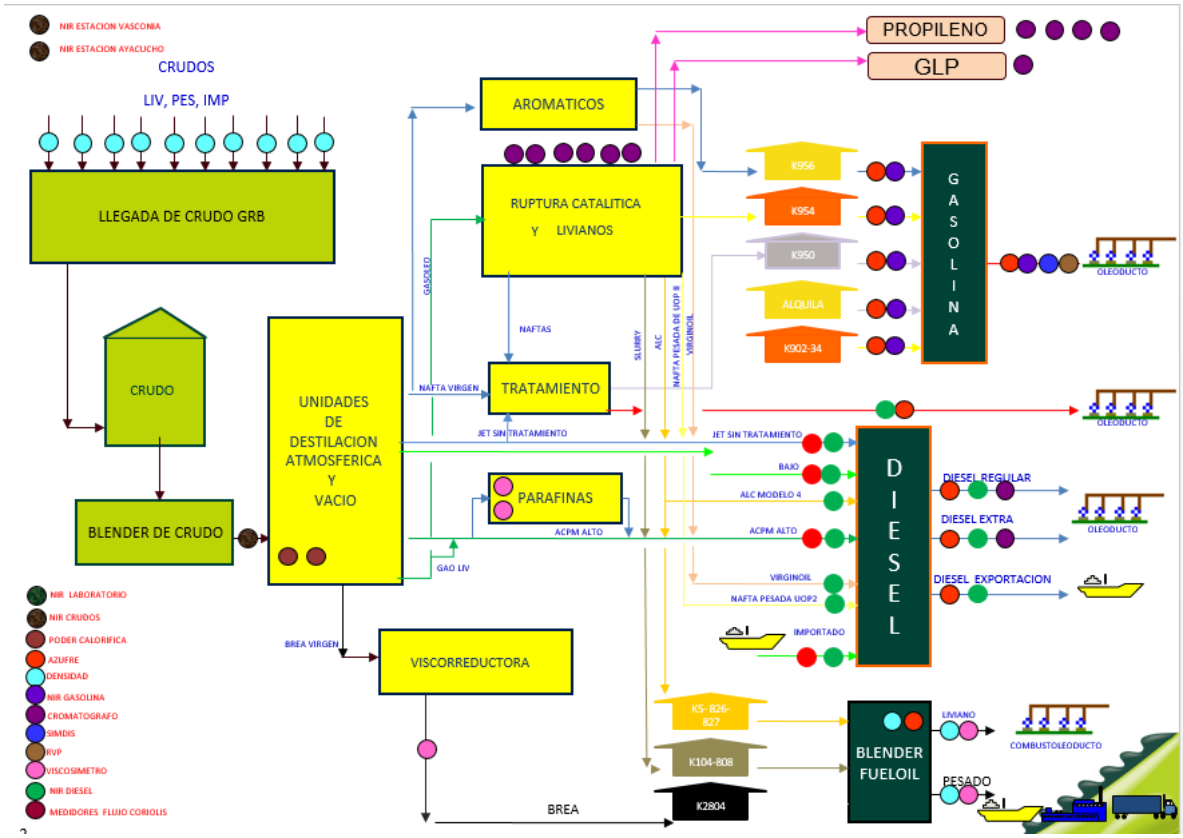
Analizador	Tecnología	Corrientes	Flujo	Presión	Temperatura
AT-39283	NIR	Mide componentes y producto final	3,6 [l/h]	20 [psig]	15-30ºC [122 F máx.]
AT-39285	Cromatografía Azufre	Mide componentes	3,6 [l/h]	40 [psig]	15-30ºC [122 F máx.]
AT-39286	Cromatografía Azufre	Mide producto final	3,6 [l/h]	40 [psig]	15-30ºC [122 F máx.]

El equipo de tecnología NIR (near infrared) realiza la medición de 20 propiedades de 5 componentes, utilizando 6 celdas de medición y por medio de un sistema multiplexado. Este analizador utiliza un modelo estadístico que utiliza método de Monte Carlo para su funcionamiento, este modelo requiere mantenimiento y actualizaciones periódicas para garantizar la confiabilidad de los análisis.

4.1.3 Analizadores. Los analizadores son equipos electrónicos automatizados, que miden de manera directa o indirecta las propiedades fisicoquímicas de un producto mediante técnicas analíticas no convencionales como la cromatografía de gases, rayos x, entre otras.

La refinería de Barrancabermeja tiene instalado 200 analizadores (ver figura 5) en línea de diferente tecnología. Distribuidos en la diferentes unidades de producción de combustible. En departamento de materias primas donde se realizar proceso de preparación de combustibles están ubicados los analizadores que mayor potencial económico tienen para la refinería, debido a que estos equipos garantizan la calidad del combustible para entregar a clientes

Figura 5. Analizadores en línea de la refinería de Barrancabermeja



En el sistema de blending de diésel se tiene instalado un analizador en línea que revisa la calidad de 9 componentes y tres productos en su diseño inicial, sin embargo Ecopetrol para disminuir la contaminación ambiental realizo cambio a su estructura para producir un solo diésel con baja concentración de azufre y que cumpliera con los parámetros de calidad según resolución 40619 del 2017 del ministerio de minas y energía (MINISTERIO DE MINAS Y ENERGÍA, 2017)

Para el proceso de mantenimiento o actualización de modelo matemático se requiere:

- Analizadores en línea
- Analizador Laboratorio. equipo donde se elaboran los modelos
- Un sistema de validación

4.1.4 Analizador en línea para la preparación de Diésel Analizador NIR AS300

Equipo ubicado en la planta cerca de las líneas de proceso como se muestra en la figura 6, En este equipo se cargan los modelos matemáticos actualizados realizados en el analizador de laboratorio, el analizador en línea analiza la calidad del diésel cada 3 minutos y envía los datos hacia el cuarto de control de operaciones con los nuevos datos el supervisor de operaciones hace ajustes para garantizar la calidad del diésel preparado.

Figura 6. Analizador NIR AS300

Y debe cumplir con las siguientes características:

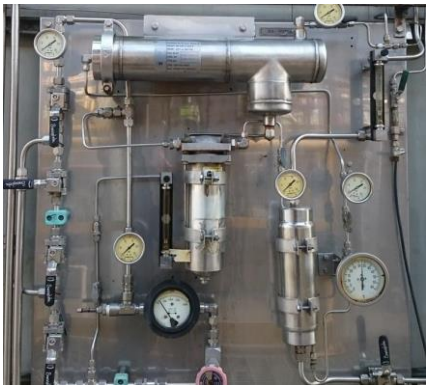
- Genera resultados precisos o con un margen de error mínimo, que permite confiabilidad en la medida.
- Realiza la medición de propiedades de forma rápida, permitiendo realizar correcciones en la línea de proceso.
- Realiza la medición de propiedades cumpliendo los estándares Internacionales ASTM (American Society for Testing and Materials).
- Es de fácil operación para el usuario.
- Cumple con estándares de seguridad que le permiten trabajar en ambientes industriales.

- No requiere mantenimiento por largos periodos.
- Permite su mantenimiento sin interferir con la línea de proceso.
- Es de fácil calibración.
- Cuenta con una amplia gama de protocolos de comunicación.

El analizador debe funciona todo el tiempo revisando la calidad porque en la refinería de Barrancabermeja produce el 80% del diésel que es vendido en el país.

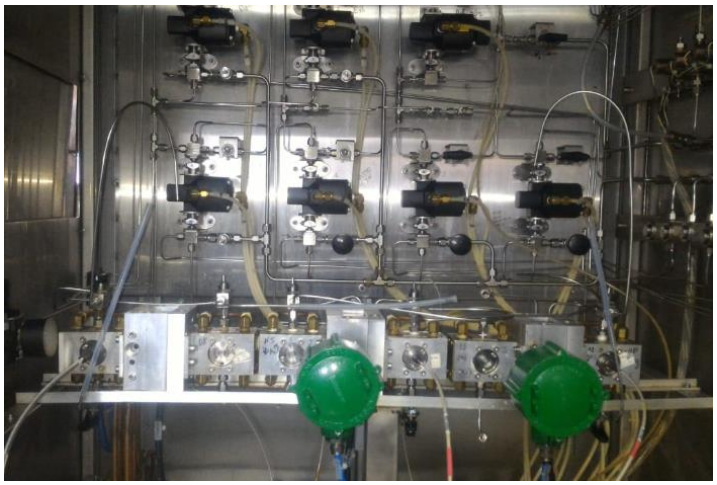
El analizador requiere de un sistema de bombeo para transportar la muestra y un sistema de acondicionamiento de muestra (SAM) para retirar contaminantes antes de entrar al analizador ver figura 7

Figura 7. Sistema de acondicionamiento de muestra (SAM).



La muestra después de retirada las partículas, enfriada y retirada el agua y humedad esta muestra pasa dentro una celda de medición ver figura 8

Figura 8. Celda de medición de calidad



El personal debe contar con una capacitación específica y guiada por personal experto para garantizar la disponibilidad mecánica del analizador antes de realizar diagnóstico de operación del modelo matemático. En el anexo 1 se realiza una descripción de los principales parámetros que se deben tener en cuenta en el proceso de mantenimiento del analizador en línea como son:

- Principio de operación
- Software de operación del Analizador NIR AS300:
- Métodos diagnósticos del analizador
    - Referencia con nitrógeno
    - Revisión de último espectro
    - Desarme y limpieza de celda
    - Realizar revisión de alineación de la celda
    - Medición de la variación del tolueno o Shift de tolueno
    - Prueba de estabilidad con hexano
    - Estabilidad del interferómetro

4.1.5 Descripción del proceso de modelamiento para analizadores NIR. Para tener éxito en el proceso de actualización o/y mantenimiento de modelos se deben tener en cuenta las siguientes actividades:

- Actualización de los parámetros de calidad a cumplir
- Definición de Roles y responsabilidades
- Planeación del proceso de mantenimiento de modelo
    - Actualización de los parámetros de calidad a cumplir

Los modelos de diésel están diseñados para cumplir con las especificaciones de calidad (como se muestran en la tabla) son las requeridas por la resolución 40619 del ministerio de minas y energía las cuales Ecopetrol obligatoriamente tienen que cumplir.

Tabla 3. Especificaciones de calidad en el diésel

Parámetro a controlar	Especificación
Índice de Cetano	mayor 45
Número de Cetano	mayor 45
Punto inicial de Ebullición	Celsius
Temperatura de destilación 10%	Celsius
Temperatura de destilación 50%	Celsius
Temperatura de destilación 90%	Celsius
Temperatura de destilación 95%	menor o igual 370 Celsius
Punto final de ebullición	Celsius
API	
Aromáticos en volumen	< 30
Punto de fluidez	
Punto de inflamación	>65 Celsius
Punto de nube	
Contenido de Azufre	menor a 28 ppm
Viscosidad a 40°C	menor a 4.1 cm/s2
Color	menor 2 saybolt
Reflectancia	< 90
Lubricidad	
Contenido de Biodiesel	entre 1,8 y 2 % de FAMME

Debido al cambio constante de los crudos de carga de la refinería y al cambio de especificaciones de diésel se hace necesario revisar el estado del modelo de Diésel regular y definir si requiere actualización o mantenimiento del modelo.

- **Definición de Roles y responsabilidades a diferentes cargos de la refinería:**

Para asegurar los modelos de NIR y su utilización en blending de diésel intervienen diferentes especialidades como se observa la interacción en la figura 9. Por ello se definen los siguientes roles y responsabilidades

Figura 9. Integración de roles para el éxito de los modelos de los analizadores

- Ingeniero de control y electrónica: se encarga de la planeación y programación del mantenimiento de los analizadores. También tienen a cargo el mantenimiento del sistema de control regulatorio y de control avanzado. Realiza pruebas de comunicación entre analizadores y sistema de control avanzado

- Ingeniero de analizadores: se encarga de integrar toda la cadena para cumplir con la confiabilidad y disponibilidad de los diferentes analizadores. Realiza los requerimiento de mantenimiento, actualización, cambio de equipos, y realización del análisis estadístico para incluir o retirar muestras del nuevo modelo
- Técnico de blending y operador de patio : se encarga de realizar los ajustes a la preparación del diésel y el aseguramiento de los muestras para ser analizadas en el laboratorio
- Laboratorio: recibe las muestras enviadas por el personal de operaciones. Una vez las muestras son analizadas, sube la data analítica al equipo TopLab y envía la data analítica al ingeniero analizadores para ser analizada
- Técnico de analítica: se encarga del mantenimiento de los equipos

- **Planeación del proceso de mantenimiento de modelo**: En el proceso de actualización de modelos NIR tienen los siguientes pasos:

Definir con el departamento de planeación de la producción:

- Las recetas de las posibles preparaciones de Diésel teniendo en cuenta
- Los porcentajes de los flujos de cada componente.
- Los posibles cambios de especificaciones en el próximo año
- Los posibles nuevos componentes que se van direccionar para la preparación de Diésel
- Los posibles componentes que se van a retirar de la preparación de Diésel

Definir con el departamento de control de calidad

- Realizar acuerdo de servicio con laboratorio para realizar los análisis por método primario del volumen de muestras requerido para las muestras tomadas en línea

- Realizar acuerdo de servicio con el laboratorio para toma del espectro por el Equipo NIR de las muestra de visto de producto vendido para dar robustez al modelo
- Realizar carta de control para análisis estadístico de la operación del analizador en línea
- Análisis de las muestras tomadas por el personal de operaciones para actualizar modelos NIR
- Incluir toda la analítica y toma de espectros en el software TopLab
- Enviar data analítica de todos los análisis al ingeniero de analizadores

Garantizar disponibilidad operacional del analizador en línea y analizador de laboratorio

- Realizar limpieza de la celda del analizador en línea para asegurar la disponibilidad del analizador en línea
- Realizar test de tolueno y hexano para revisar la estabilidad del interferómetro
- Realizar corrida del analizador con carta de control para verificar el funcionamiento del equipo y determinar el comportamiento del modelo.

Asegurar la receta y toma de muestras para mantenimiento o actualización del modelo:

- Después de definir los posibles componentes se simula las recetas que se pueden realizar para cumplir con los parámetros de calidad requeridos
- Entregar el listado de recetas al supervisor de blending
- Coordinar con el operador de campo y el técnico de blending para poner en el control avanzado las nuevas recetas y tomar las muestras puntuales para ser enviadas en el laboratorio

Realizar verificación de la calidad de los análisis elaborados por el laboratorio y realizar análisis estadístico de interacción de las muestras para poder hacer mantenimiento o actualización del modelo matemático:

Este es el trabajo más crítico y demorado en el desarrollo del nuevo modelo. Debido a que cada muestra debe ser analizada y revisar las interacciones, si la muestra se sospecha que no es buena, se debe repetir la analítica en el laboratorio y volver a correr la estadística. El ingeniero de analizadores debe realizar el análisis estadístico de gran volumen de muestras analizada por el laboratorio en el siguiente orden:

Analizar cada muestra asegurando que los análisis sean coherentes con la receta inicial

- Realizar análisis estadístico de gran volumen de muestra tomadas analizadas por el laboratorio de la siguiente forma
- Cada dato de calidad debe hacer la curva de comportamiento y definir si se usa, se repite o se descarta
- En el análisis estadístico se tienen determinadas las siguientes interacciones
- Punto de inflación vs viscosidad cinemática
- Punto de inflación Vs Temperatura 95 % de recobrado
- Temperatura 95 % de recobrado vs viscosidad
- Revisión de cada curva completa de destilación

Incluir muestras en el modelo:

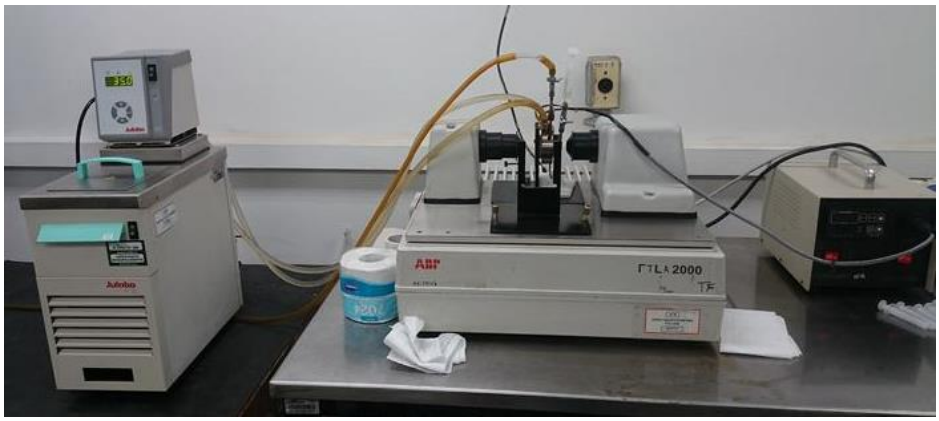
Cuando ya se determina el análisis estadístico se realiza la inclusión de cada muestra en el analizador de laboratorio siguiendo el siguiente procedimiento

- Inclusión de las muestras y espectros en el software TopLab
- Revisión de estadística para determinar repetibilidad o reproducibilidad del modelo al incluir cada muestras

- Revisión de cajas espectrales,
- Cambio de cajas espectrales
- Generar nuevo modelo
- Realizar nuevo análisis estadístico con los nuevos modelo y revisar la interacción de las nuevas muestras con el nuevo modelo
- Si la repetibilidad o reproducibilidad está por debajo de la ASTM se deja la muestra en el modelo. de lo contrario al muestra es borrada del modelo

4.1.6 Analizadores NIR de laboratorio. Para el proceso de actualización de modelos las muestras son enviadas laboratorio para ser analizadas en los diferentes analizadores. El analizador en línea integra todos los análisis de los diferentes equipos en una solo huella química (espectro de cada muestra). (Ver figura 10)

Figura 10. Analizador fuera de línea.

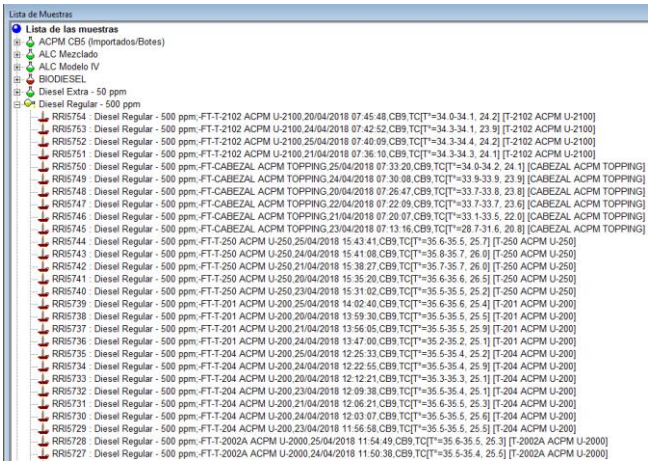


Cuando se tenga toda la analítica y espectro se debe realizar un análisis estadístico para definir la calidad de los análisis. En el interfase de operación del analizador de laboratorio ver figura 11 podemos incluir o retirar muestras del modelo ósea hacer mantenimiento o actualización del modelo matemático.

Figura 11. Analizador de laboratorio

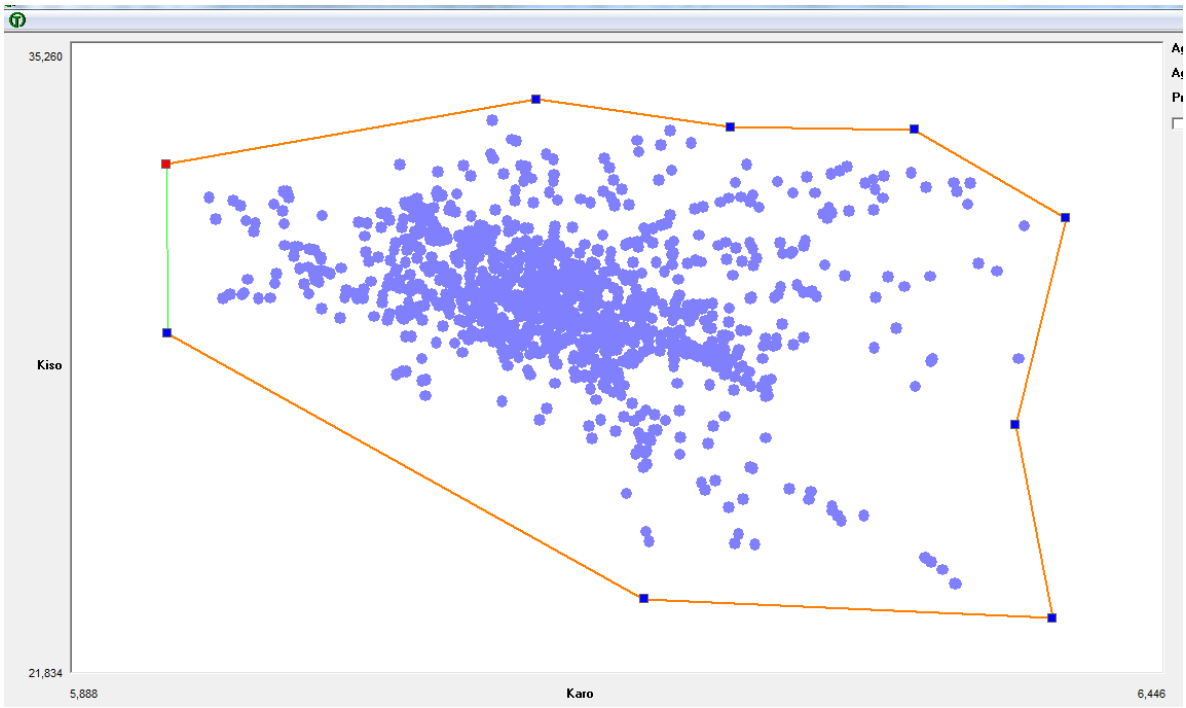
En el momento de incluir y retirar análisis se debe realizar diferentes corridas en el software de laboratorio (ver figura 12) para certificar la repetibilidad y reproducibilidad del nuevo modelo

Figura 12. Analizador de laboratorio



Una vez definido la repetibilidad del método se debe realizar cambio de las cajas espectrales del nuevo modelo ver figura 13

Figura 13. Analizador de laboratorio. Cajas espectrales



4.1.7 Sistema de Validación de Datos. Un sistema de validación de datos se encarga de comprobar la exactitud de la información obtenida de un sistema o equipo con el fin de garantizar la calidad de la misma, aplicando diferentes métodos y/o reglas que permitan determinar si los datos son o no confiables.

Esta carta de control es unas muestras previamente analizada por el laboratorio donde se analiza periódicamente en el analizador en línea y se comparar para revisar la confiabilidad de los análisis y las desviaciones con el laboratorio

4.1.8 Métodos de validación de datos para analizadores en línea. La validación de un analizador en línea es un proceso mediante el que se verifican las lecturas de salida del analizador mediante la comparación. El término comparación implica una relación o similitud entre un mínimo de dos objetos. Para efecto de las validaciones del analizador, la comparación se hace entre las lecturas del mismo y un valor de referencia. A la lógica implementada para comparar los valores y determinar el

resultado de la comparación, de paso o falla, se le conoce como el método de validación.

Los principales métodos utilizados en la industria del petróleo para validar un analizador en línea son, la muestra puntual y el tanque de validación.

Muestra puntual: (Spot-Sample) este método consiste en tomar una muestra del producto analizado en el mismo instante en que se capturan los datos reportados por el analizador en línea, la muestra puntual es analizada en laboratorio quien entrega sus especificaciones para ser comparadas con las reportadas por el analizador en línea, se halla la desviación entre los datos de laboratorio y los del analizador, y se determina si analizador está o no calibrado y por ende si es o no confiable.

Tanque de validación: (Validation tank o ProtoFuel) este método consiste en el llenado de un tanque con un producto de referencia certificado como carta de control del cual se conocen sus especificaciones, el tanque de validación está conectado a al analizador en línea de forma tal que cuando se requiera hacer una validación se pueda pasar el producto del tanque para ser analizado, posteriormente se halla la desviación de las medidas comparando los datos reportados por el analizador con los datos de referencia del producto, de esta forma se determina si el analizador está o no calibrado y por ende si es o no confiable.

4.2 ANTECEDENTES

La Refinería de Ecopetrol S.A Barrancabermeja con el fin de minimizar los reprocesos y los regalos de calidad en sus productos, ha invertido en los siguientes sistemas:

Tabla 4. Sistemas implementados para mitigación de reprocesos y/o regalos de calidad en la Refinería de Ecopetrol Barrancabermeja.

AÑO	PROCESOS	SISTEMAS IMPLEMENTADOS
2007	Blending de Diésel	Segregación de componentes
		Construcción de cuatro matrices de mezcla: Diésel Regular Diésel Extra Diésel de Ajuste Diluyente especial
		Implementación de blending manual con válvulas globo
		Instalación de Analizadores en línea de: Inferencia NIR Azufre por X-Ray
2009	Blending de Diésel	Instalación del sistema RBC
2010	Blending de Diésel	Debido a cambio de especificaciones de azufre (cambio de 500ppm a 50ppm), entrada en funcionamiento de la nueva planta de HDT y el inicio de dosificación de Biodiesel para la preparación de B2 Y B2E (Diésel regular y Diésel Extra con 2% de Biodiesel), se realizó la compra, instalación y puesta en marcha de dos analizadores de azufre por cromatografía de líquidos. PGC2007
2013	Blending de Diésel	Compra, configuración y puesta en servicio del sistema APC-BOSS de la empresa Invensys.
		Compra, configuración y puesta en servicio del sistema de validación de datos para los analizadores de diésel.
2014/ 2015	Actualización de modelos NIR diésel, Gasolina y crudos	Puesta en servicio de nuevo analizador MB3000 (marca ABB) para el laboratorio Actualización de modelos Diésel, Gasolina y Crudos

4.3 MARCO LEGAL

4.3.1 Normas de calidad de combustibles en Colombia.

Tabla 5. Resoluciones que regulan los criterios de calidad de los combustibles en Colombia

Año	Resolución	Descripción
1995	Resolución 898	Por la cual se regulan los criterios ambientales de calidad de los combustibles líquidos y sólidos utilizados en hornos y caldera de uso comercial e industrial y en motores de combustión interna de vehículos automotores.
1998	Resolución 623	Por la cual se modifica parcialmente la Resolución 898 de 1995 que regula los criterios ambientales de calidad de los combustibles líquidos y sólidos utilizados en hornos y calderas de uso comercial e industrial y en motores de combustión interna.
2001	Resolución 0068	Por la cual se modifica parcialmente la Resolución 898 de 1995, adicionada por la Resolución número 125 de 1996 y modificada por la Resolución número 623 de 1998, que regula los criterios ambientales de calidad de los combustibles líquidos y sólidos utilizados en hornos y calderas de uso comercial e industrial y en motores de combustión interna de vehículos automotores.
2004	Resolución 1565	Por la cual se modifica parcialmente la Resolución 898 del 23 de agosto de 1995, que regula los criterios ambientales de calidad de los combustibles líquidos y sólidos utilizados en hornos y calderas de uso comercial e industrial y en motores de combustión interna.
2005	Resolución 1289	Por la cual se modifica parcialmente la Resolución 898 del 23 de agosto de 1995, en el sentido de regular los criterios de calidad de los biocombustibles para su uso en motores diésel como componente de la mezcla con el combustible diésel de origen fósil en procesos de combustión.

Año	Resolución	Descripción
2005	Resolución 2200	Por la cual se modifica parcialmente la Resolución 1565 del 27 de diciembre de 2004.
2006	Resolución 1180	Por la cual se modifican parcialmente las Resoluciones 1565 y 1289 del 27 de diciembre de 2004 y 7 de septiembre de 2005, respectivamente.
2007	Resolución 180782	Por la cual se modifican los criterios de calidad de los biocombustibles para su uso en motores diésel como componente de la mezcla con el combustible diésel de origen fósil en procesos de combustión.
2007	Resolución 182087	Gobierno Nacional, a través de ECOPETROL S.A., ha venido trabajando en un plan de mejoramiento de la calidad del combustible para uso en motores diésel (ACPM), en lo que a los contenidos de azufre máximo se refiere, razón por la cual se hace pertinente definir y señalar los parámetros para el cumplimiento de dicho plan en los próximos 6 años, es decir hasta el año 2013.
2017	Resolución 40619	Contenido de aromáticos promedio mensual de 28,5 % en volumen Numero de cetano mínimo 45 La temperatura máxima de recobrado del 95% podrá llegar hasta 370 Celsius Viscosidad a 40 Celsius mínimo 1,9 máximo 4,5 mm2/s

Fuente: (MINISTERIO DEL MEDIO AMBIENTE.)

4.3.2 Estándares ASTM (American Society for Testing and Materials)

Tabla 6. Estándares internacionales para medidas y materiales.

Estándar	Descripción
ASTM D 86	Este método de prueba abarca la destilación de productos derivados del petróleo y de combustibles líquidos a presión atmosférica; para ello se utiliza una unidad de destilación discontinua de laboratorio para determinar cuantitativamente las características del intervalo de

Estándar	Descripción
	ebullición de productos como los destilados ligeros e intermedios, los combustibles para motores de automóviles de encendido por chispa con o sin compuestos oxigenados, las gasolinas para aviación, los combustibles para turbinas de aviones, los combustibles diésel, las mezclas de biodiesel hasta 20 %, los combustibles marinos, los alcoholes de petróleo especiales, las naftas, las bencinas, los kerosenos y los combustibles para quemadores de Grados 1 y 2.
EN 14078	Contenido De biocombustible (FAME) en el Diésel. Llamamos FAME (siglas inglesas de Esteres Metílicos de Ácidos Grasos) al producto obtenido en el proceso de transesterificación de los aceites vegetales (su calidad se controla de acuerdo con las especificaciones de la norma EN 14214), obteniendo como subproducto glicerina.
ASTM D1500	Este método de prueba abarca la determinación visual del color de una amplia variedad de productos derivados del petróleo, tales como aceites lubricantes, aceites de calefacción, fuelóleos diésel y ceras de petróleo.
ASTM D4294	Método de prueba estándar para azufre en petróleo y sus derivados por energía dispersiva de rayos X - espectrometría de fluorescencia; este método de ensayo proporciona una medición rápida y precisa de azufre total en petróleo y sus derivados con un mínimo de preparación de la muestra. Un tiempo de análisis típico es de 1 a 5 min por muestra.
ASTM D 613	Determinación de número de cetano. Este método de prueba cubre la determinación de la calificación del aceite combustible diésel en términos de una escala arbitraria de números de cetano utilizando un cilindro individual estándar, ciclo de cuatro tiempos, b proporción de compresión variable, motor diésel de inyección indirecta. La escala de número de cetano cubre el rango de cero(0) a 100, pero la prueba típica está en un intervalo de 30 a 65 de numero de cetano
ASTM D93	Punto de inflamación. Este método es aplicable a combustibles líquidos tales como combustóleos y gasolinas,

Estándar	Descripción
	así como a líquidos que tiendan a formar una película en las condiciones del ensayo. Puede emplearse también para detectar la contaminación de aceites lubricantes por pequeñas cantidades de productos volátiles
ASTM D 6468	Este método de prueba ofrece un indicativo de la estabilidad de oxidación térmica de los combustibles destilados cuando se calientan a altas temperaturas que simulan las presentes en algunos tipos de sistemas de suministro de combustible para quemadores o motores con recirculación. Aún no se han correlacionado los resultados sustancialmente con el funcionamiento del motor o quemador. El método de prueba puede resultar útil para investigar problemas de funcionamiento relacionados con la estabilidad térmica del combustible.
ASTM D 5186	Este método de prueba abarca la determinación de las cantidades totales de compuestos monoaromáticos y de hidrocarburos aromáticos polinucleares en gasóleos, combustibles para turbinas de aviones y componentes de mezclas mediante cromatografía de fluidos supercríticos (supercritical fluid chromatography, SFC). El rango de concentración de aromáticos al que se aplica este método de prueba es del 1 al 75 % en masa. El rango de concentraciones de hidrocarburos aromáticos polinucleares al que se aplica este método de prueba es del 0,5 al 50 % en masa.
ASTM D1298	Método de prueba estándar para la densidad, densidad relativa o gravedad API de petróleo crudo y líquidos derivados del petróleo por el método de Hidrometría.
ASTM D445	Método de prueba estándar para la viscosidad de los líquidos transparentes y opacos.
ASTM D 4052	Este método de prueba abarca la determinación de la densidad, la densidad relativa y la gravedad API de los destilados de petróleo y aceites viscosos que pueden manipularse normalmente como líquidos a la temperatura de la prueba, utilizando un equipo de inyección de muestra manual o automatizada.

Estándar	Descripción
ASTM D 6079	Este método de prueba abarca la evaluación de la lubricidad de los combustibles diésel utilizando un dispositivo de oscilación de alta frecuencia (high-frequency reciprocating rig, HFRR

Fuente: (ASTM INTERNATIONAL, s.f.)

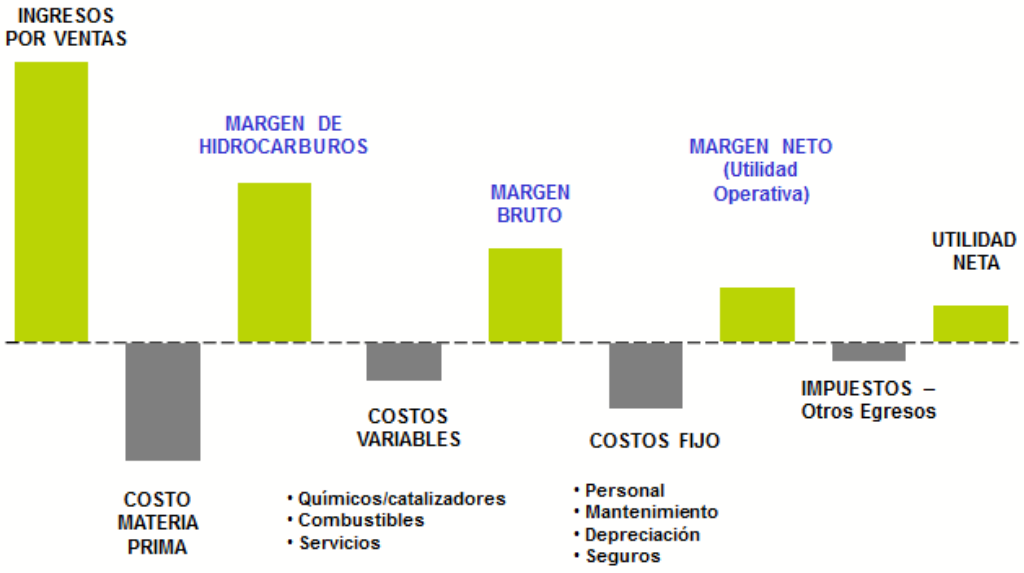
Estándar	Descripción
EN 14078	Contenido De biocombustible (FAME) en el Diésel. Llamamos FAME (siglas inglesas de Esteres Metílicos de Ácidos Grasos). Norma Europea EN-14078 para comprobar el contenido de FAME en un Biodiesel.

Fuente: (EUROPEAN STANDARDS, s.f.)

4.4 MARCO ECONÓMICO

4.4.1 Margen de refinación La economía de la refinería de Barrancabermeja es basada en los márgenes de refinación.

Figura 14. Margen de refinación



Margen de refinación (ver figura 14) es la diferencia entre el valor mayorista de los derivados del petróleo producidos por la refinería y el valor del petróleo crudo del cual fueron refinado.
En el proceso de preparación de combustibles la refinería tiene que lograr el máximo margen de hidrocarburos. Un mayor margen de hidrocarburos se logra cuando se prepararan combustibles dentro de especificaciones, sin regalo de calidad, sin degradaciones, y sin reprocesos.

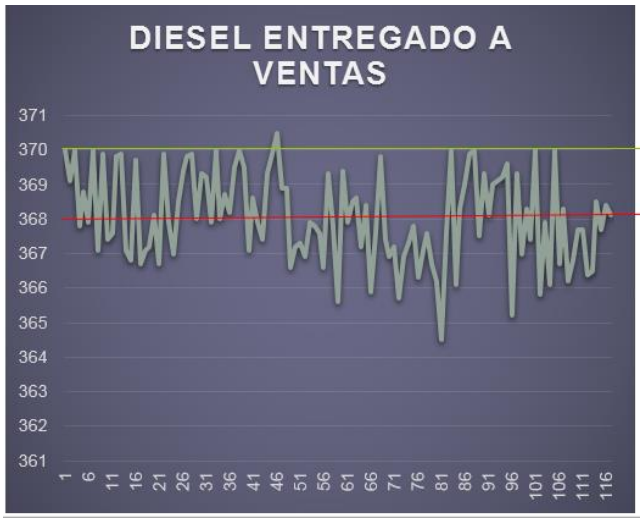
4.4.2 Incumplimiento a clientes. La refinería de Barrancabermeja vende sus productos a cliente interno que se llama CENIT y clientes externos por botes y carro tanques.

CENIT es la empresa encargada de administrar es sistema de oleoducto de Ecopetrol. LA refinería tiene compromiso de entrega de productos dentro de especificaciones, el volumen requerido y oportunamente según programa semanal de producción.

La economía de la empresa se afectada por el no cumplimiento de las venta de combustibles a los clientes. Los clientes cobran multas por pares de líneas de entrega por el oleoducto y por el no despacho de producto por carro tanques.

4.4.3 Potenciales Económicos. Los modelos no se ha realizado actualización en los últimos tres años, la refinería de Barrancabermeja a entregado 4,5 millones de barriles de diésel con regalo de calidad (ver Figura 15), ósea que la refinería ha dejado de ganar $223500 dólares de enero a mayo del 2018(según los potenciales económicos del Diésel).

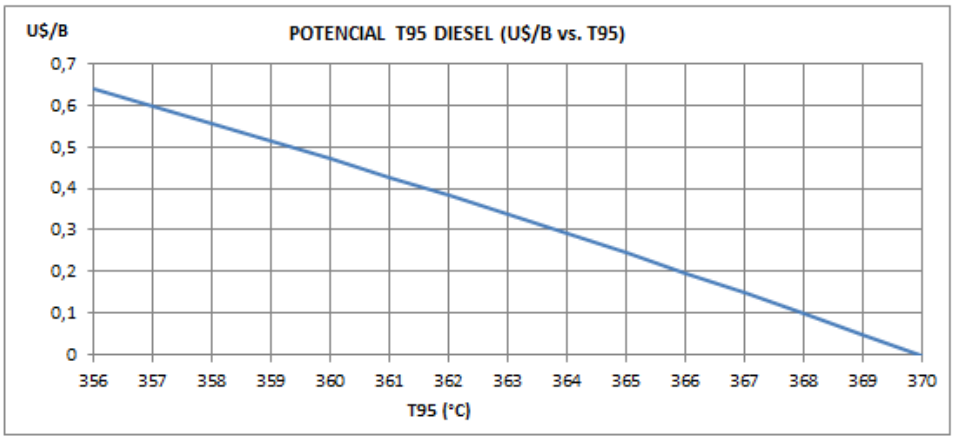
Figura 15. Especificación de temperatura del 95% de recobrado,



Potenciales económicos de los analizadores en línea del Diésel depende de los siguientes parámetros

Depende del regalo de calidad de la temperatura destilación en el 95% de recobrado, depende del precio internacional del diésel la curva de potencial del T95 varia los precios.

Figura 16. Potencial económico del diésel en la especificación de la temperatura del 95% de recobrado



Fuente. Archivo de potenciales económico enviados por planeación de la producción de la refinería de Barrancabermeja (ECOPETROL SA)

Refinería de Barrancabermeja tiene promedio de producción 75000 barriles por día, Según la Figura 16, el control de calidad es 368 a 370 grados Celsius. Por debajo de 368 se considera regalo de calidad. Por cada dos grados que este por debajo de la especificación la refinería deja de ganar 0,1 dólares por barril preparado.

4.4.4 Contratos para mantenimiento de modelos La refinería de Barrancabermeja desde el 2006 ha realizado contrato con la firma TopNIR System y su representante en Colombia para realizar mantenimiento de los modelos. La última actualización de los modelos fue en el año 2014-2015, lo cual represento para Ecopetrol un costo en contratación de 240 millones de pesos.

5. DESARROLLO DE LA METODOLOGÍA ENFOCADA EN EL MANTENIMIENTO Y ACTUALIZACIÓN DEL MODELO ESTADÍSTICO

Esta metodología se implementó en 3 etapas las cuales nos permite asegurar la confiabilidad del modelo matemático.

También en el anexo I se encuentra consignado el principio de operación y los métodos de diagnóstico para garantizar la disponibilidad operacional del analizador en línea

Implementación del sistema de validación y análisis de funcionamiento del modelo

- Implementación de tanque de validación para la corriente de diésel regular
- Configuración del sistema de validación con el software AMADAS
- Metodología de decisión para definir si el analizador está funcionando correctamente o si es problema del modelo y requiere mantenimiento o actualización
    - Asegurar la disponibilidad operacional del analizador
    - Conocimiento profundo de los componentes de la mezcla, y la operación global de la refinería
    - Herramientas para obtener datos del proceso
    - Clasificación de datos Análisis de datos:
    - Análisis general del modelo
    - Revisión específica de los casos

Desarrollar e implementar una herramienta estadística a través de la cual se pueda procesar el volumen de datos proveniente del laboratorio, en el proceso de mantenimiento y actualización del modelo estadístico del NIR AS300, y

depurar la información que va a alimentar la base de datos con los que opera el modelo estadístico

Realizar verificación del mantenimiento y/o Actualización del modelo del modelo según estándares ASTM:

- Revisar los datos de la analítica de las muestras que se encuentran en el modelo y de las muestras que se utilizaran en la actualización del modelo,
- Realizar la inclusión de las muestra al modelo
- Actualización de modelo
- Actualización de las cajas espectrales y cambio de los limites
- Revisión de reproducibilidad TopNIR vs ASTM
- Trasferir el nuevo modelo de analizador de laboratorio al analizador en línea y realizar pruebas en línea del funcionamiento

5.1 IMPLEMENTACIÓN DEL SISTEMA DE VALIDACIÓN Y ANÁLISIS DE FUNCIONAMIENTO DEL MODELO

5.1.1 Implementación de tanque de validación para la corriente de diésel regular. Los sistemas de validación son tanques llenos de producto con carta de calidad para ser inyectados al analizador de forma manual o automática para garantizar que el análisis reportado por el analizador este dentro de parámetros con respecto al laboratorio que es el ente certificador.

Se realizó diseño e instalación de un tanque de validación, y se conectó hacia los analizadores:

- AT39283 analizador de infrarrojo cercano (NIR)
- AT39285 analizador por cromatografía para azufre total.

Figura 17. Tanque de validación

El tanque de validación almacena 7 galones de diésel regular, y se encuentra certificado por laboratorio industrial de la refinería de Barrancabermeja. En la figura 17 se observa la carta de calidad del producto almacenado en el tanque de validación

Figura 18. Carta de calidad del producto almacenado

RESULTADOS DE LA MUESTRA

Permitir paginación ☐

ID Muestra :	*204868016*	**Muestra :**	
Fecha :	*14/08/2018 12:28:13 p.m.*	**Producto :**	*ESPECIAL*
Id Muestra USR :	*SAD210 SD39302 B2E P*		
Texto :			

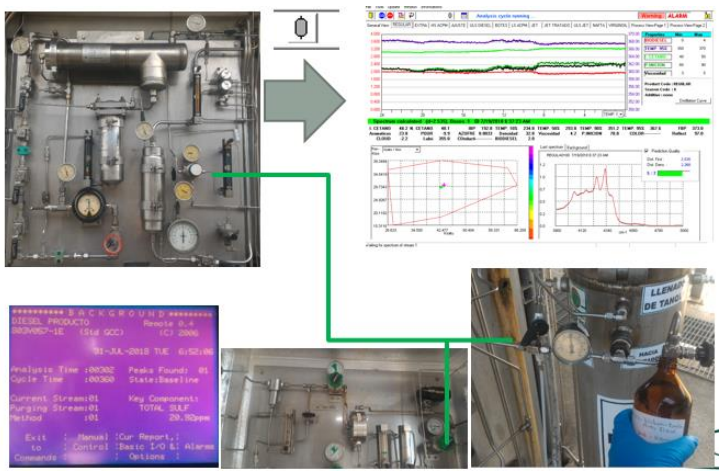
Para ocultar columnas de Observaciones y Limites seleccione esta opción ☑

Registros encontrados : 58

Componente	Resultado	Unidad	Limites	Ingresado en	Ingresado por
PTO INICIAL DE EBULLICION	376.3	°F	N/A	14/08/2018 01:21:38 p.m.	E0223556
PTO INICIAL DE EBULLICION	191.3	°C	N/A	14/08/2018 01:21:39 p.m.	E0223556
5% vol. RECOBRADO	437.7	°F	N/A	14/08/2018 01:21:38 p.m.	E0223556
5% vol. RECOBRADO	225.4	°C	N/A	14/08/2018 01:21:39 p.m.	E0223556
10% vol. RECOBRADO	463.8	°F	N/A	14/08/2018 01:21:38 p.m.	E0223556
10% vol. RECOBRADO	239.9	°C	N/A	14/08/2018 01:21:40 p.m.	E0223556
50% vol. RECOBRADO	562.6	°F	N/A	14/08/2018 01:21:38 p.m.	E0223556
50% vol. RECOBRADO	294.8	°C	N/A	14/08/2018 01:21:41 p.m.	E0223556
90% vol. RECOBRADO	662.9	°F	N/A	14/08/2018 01:21:38 p.m.	E0223556
90% vol. RECOBRADO	350.5	°C	N/A	14/08/2018 01:21:42 p.m.	E0223556
95% vol. RECOBRADO	691.9	°F	N/A	14/08/2018 01:21:38 p.m.	E0223556
95% vol. RECOBRADO	366.6	°C	N/A	14/08/2018 01:21:42 p.m.	E0223556
PTO FINAL DE EBULLICION	710.1	°F	N/A	14/08/2018 01:21:38 p.m.	E0223556
PTO FINAL DE EBULLICION	376.7	°C	N/A	14/08/2018 01:21:43 p.m.	E0223556
GRAVEDAD API	31.7	Grados API	N/A	14/08/2018 01:12:47 p.m.	E0223525
DENSIDAD A 15 C	866.6	kg/m3	N/A	14/08/2018 01:12:47 p.m.	E0223525
DENSIDAD A 15 C.	.867	N/A	N/A	14/08/2018 01:12:47 p.m.	E0223525
AZUFRE	0	g/100g	N/A	14/08/2018 01:00:40 p.m.	E0224166
AZUFRE EN PPM	14	mg/kg	N/A	14/08/2018 01:00:41 p.m.	E0224166
COLOR ASTM	0.5	CLASIFICACION	N/A	14/08/2018 01:12:47 p.m.	E0223525
CONTENIDO DE BIOCOMBUSTIBLES	1.95	% vol	N/A	15/08/2018 12:47:06 p.m.	E0222581
PUNTO DE INFLAMACION	178	°F	N/A	14/08/2018 01:12:47 p.m.	E0223525
PUNTO DE INFLAMACION	81.1	°C	N/A	14/08/2018 01:12:48 p.m.	E0223525
NUMERO DE CETANO	44.81	N/A	N/A	14/08/2018 09:03:09 p.m.	E0222733
GRAVEDAD API.	31.7	Grados API	N/A	14/08/2018 01:12:47 p.m.	E0223525
DENSIDAD A 60° F	.8665140931372549	N/A	N/A	14/08/2018 01:21:44 p.m.	E0223556
10% vol. RECOBRADO	463.8	°F	N/A	14/08/2018 01:21:38 p.m.	E0223556
10% vol. RECOBRADO	239.9	°C	N/A	14/08/2018 01:21:45 p.m.	E0223556
50% vol. RECOBRADO	562.6	°F	N/A	14/08/2018 01:21:38 p.m.	E0223556
50% vol. RECOBRADO.	294.8	°C	N/A	14/08/2018 01:21:45 p.m.	E0223556
90% vol. RECOBRADO	662.9	°F	N/A	14/08/2018 01:21:38 p.m.	E0223556
90% vol. RECOBRADO.	350.5	°C	N/A	14/08/2018 01:21:46 p.m.	E0223556
R9	-.0561606675334546	N/A	N/A	14/08/2018 01:21:47 p.m.	E0223556
R10	47.42108	N/A	N/A	14/08/2018 01:21:47 p.m.	E0223556
R11	2.797893501622038	N/A	N/A	14/08/2018 01:21:48 p.m.	E0223556
R12	3.073442954744063	N/A	N/A	14/08/2018 01:21:49 p.m.	E0223556
R13	-.4999176	N/A	N/A	14/08/2018 01:21:50 p.m.	E0223556

Este producto certificado por el laboratorio según carta de calidad ver figura 18, es analizado por los equipo en línea para corridas de verificación del funcionamiento del modelo y calibración de los diferentes analizadores. En la figura 19 se observa la interacción del tanque de validación y los diferentes analizadores.

Figura 19. Interacción del tanque de validación con los analizadores



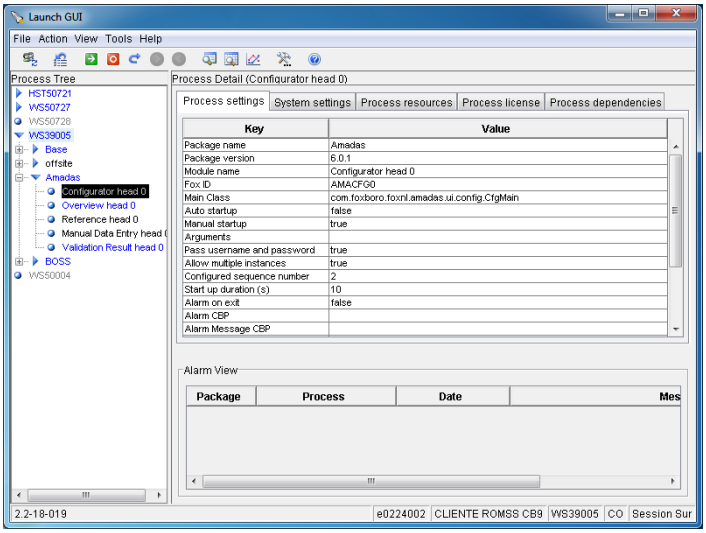
5.1.2 Configuración del software AMADAS. El software AMADAS (SCHENEIDER,, 2015) se utiliza para realizar comparativos del analizador con los datos reportados por el laboratorio industrial, El software trabaja en la norma ASTM 3764 para definir la repetibilidad y reproducibilidad de los métodos de cada corriente.

Figura 20. Arranque de AMADAS

Se realizó nueva configuración del software AMADAS para incluir los comparativos con la instalación del tanque de validación Durante la instalación se realizaron pruebas de campo para que el software tomara los datos del analizador que llegan al sistema de control distribuido y los compare con los datos de calidad del producto que está pasando por el analizador en línea.

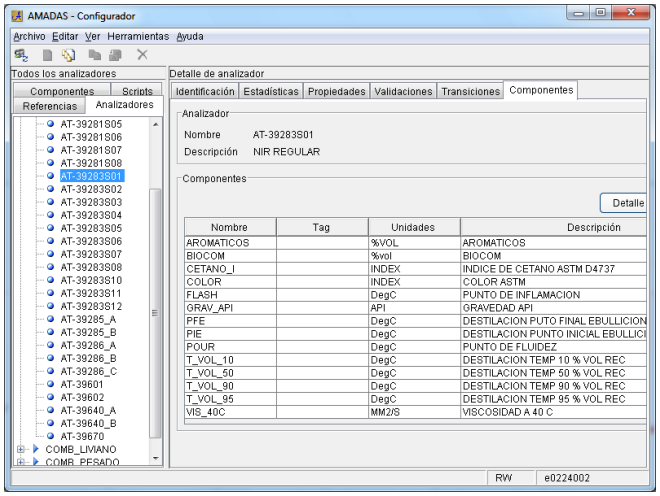
Se realizó configuración de los diferentes parámetros, en la figura 20 nos muestra la pantalla de inicio del software AMADAS, la cual abre la pantalla de configuración ver figura 21

Figura 21. Inicio del software Amadas



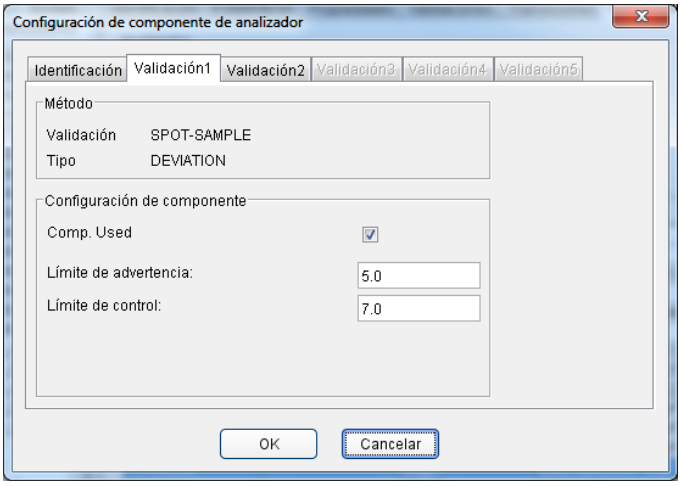
Se configura las propiedades y las señales de los analizadores para que el software AMADAS las reconozca y las compare como se muestra en la figura 22.

Figura 22. Interface de configuración de analizadores



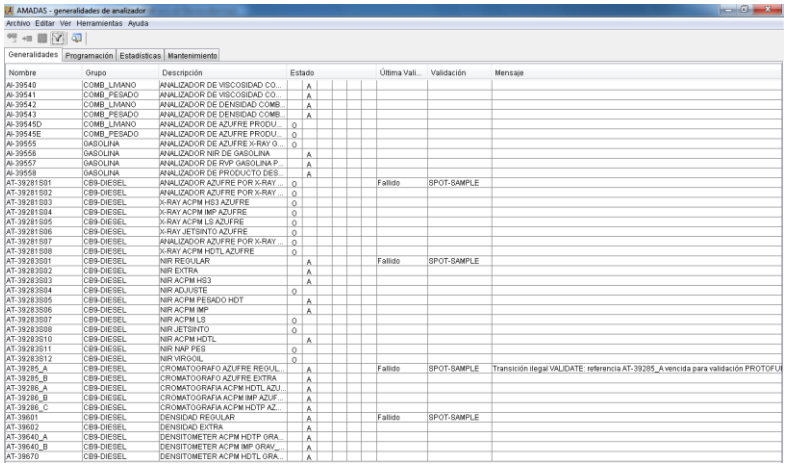
De acuerdo con cada ASTM se realiza la configuración de componentes del analizador según plataforma del software AMADAS como se observa en la validación de cada analizador figura 23

Figura 23. Interface de configuración de Validación de componentes



Una vez configurado el AMADAS, en la pantalla de operación según figura 24 se realizan comparativos entre analizador en línea y el producto almacenado en el tanque de validación.

Figura 24. Interface de operación

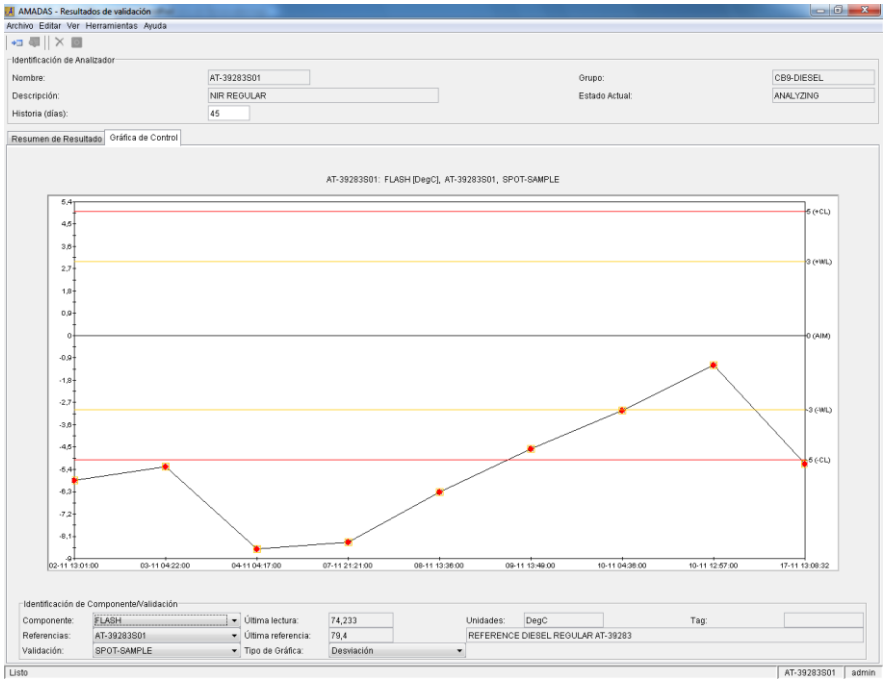


Nombre	Grupo	Descripción	Estado						Última Vali...	Validación	Mensaje
AI-39540	COMB_LIMANO	ANALIZADOR DE VISCOSIDAD CO...		A							
AI-39541	COMB_PESADO	ANALIZADOR DE VISCOSIDAD CO...		A							
AI-39542	COMB_LIMANO	ANALIZADOR DE DENSIDAD COMB...		A							
AI-39543	COMB_PESADO	ANALIZADOR DE DENSIDAD COMB...		A							
AI-39545D	COMB_LIMANO	ANALIZADOR DE AZUFRE PRODU...	O								
AI-39545E	COMB_PESADO	ANALIZADOR DE AZUFRE PRODU...	O								
AI-39555	GASOLINA	ANALIZADOR DE AZUFRE X-RAY G...	O								
AI-39556	GASOLINA	ANALIZADOR NIR DE GASOLINA		A							
AI-39557	GASOLINA	ANALIZADOR DE RVP GASOLINA P...		A							
AI-39558	GASOLINA	ANALIZADOR DE PRODUCTO DES...		A							
AT-39281S01	CB9-DIESEL	ANALIZADOR AZUFRE POR X-RAY...	O						Fallido	SPOT-SAMPLE	
AT-39281S02	CB9-DIESEL	ANALIZADOR AZUFRE POR X-RAY...	O								
AT-39281S03	CB9-DIESEL	X-RAY ACPM HS3 AZUFRE	O								
AT-39281S04	CB9-DIESEL	X-RAY ACPM IMP AZUFRE	O								
AT-39281S05	CB9-DIESEL	X-RAY ACPM LS AZUFRE	O								
AT-39281S06	CB9-DIESEL	X-RAY JETSINTO AZUFRE	O								
AT-39281S07	CB9-DIESEL	ANALIZADOR AZUFRE POR X-RAY...	O								
AT-39281S08	CB9-DIESEL	X-RAY ACPM HDTL AZUFRE	O								
AT-39283S01	CB9-DIESEL	NIR REGULAR		A					Fallido	SPOT-SAMPLE	
AT-39283S02	CB9-DIESEL	NIR EXTRA		A							
AT-39283S03	CB9-DIESEL	NIR ACPM HS3		A							
AT-39283S04	CB9-DIESEL	NIR ADJUSTE	O								
AT-39283S05	CB9-DIESEL	NIR ACPM PESADO HDT		A							
AT-39283S06	CB9-DIESEL	NIR ACPM IMP		A							
AT-39283S07	CB9-DIESEL	NIR ACPM LS	O								
AT-39283S08	CB9-DIESEL	NIR JETSINTO	O								
AT-39283S10	CB9-DIESEL	NIR ACPM HDTL		A							
AT-39283S11	CB9-DIESEL	NIR NAF PES	O								
AT-39283S12	CB9-DIESEL	NIR VIRGOIL	O								
AT-39285_A	CB9-DIESEL	CROMATOGRAFO AZUFRE REGUL...		A					Fallido	SPOT-SAMPLE	Transición ilegal VALIDATE: referencia AT-39285_A vencida para validación PROTOFUI
AT-39285_B	CB9-DIESEL	CROMATOGRAFO AZUFRE EXTRA		A							
AT-39286_A	CB9-DIESEL	CROMATOGRAFIA ACPM HDTL AZU...		A							
AT-39286_B	CB9-DIESEL	CROMATOGRAFIA ACPM IMP AZUF...		A							
AT-39286_C	CB9-DIESEL	CROMATOGRAFIA ACPM HDTP AZ...		A							
AT-39601	CB9-DIESEL	DENSIDAD REGULAR		A					Fallido	SPOT-SAMPLE	
AT-39602	CB9-DIESEL	DENSIDAD EXTRA		A							
AT-39640_A	CB9-DIESEL	DENSITOMETER ACPM HDTP GRA...		A							
AT-39640_B	CB9-DIESEL	DENSITOMETER ACPM IMP GRAV...		A							
AT-39670	CB9-DIESEL	DENSITOMETER ACPM HDTL GRA...		A							

Una vez el software recibe los datos de la validacion realizada, realiza comparativos entre la medicion del laboratorio y el reporte del analizador. Las graficas de desviaciones se utilizan para revisar el comportamiento y confiabilidad de los datos reportados por el anlizador en linea.

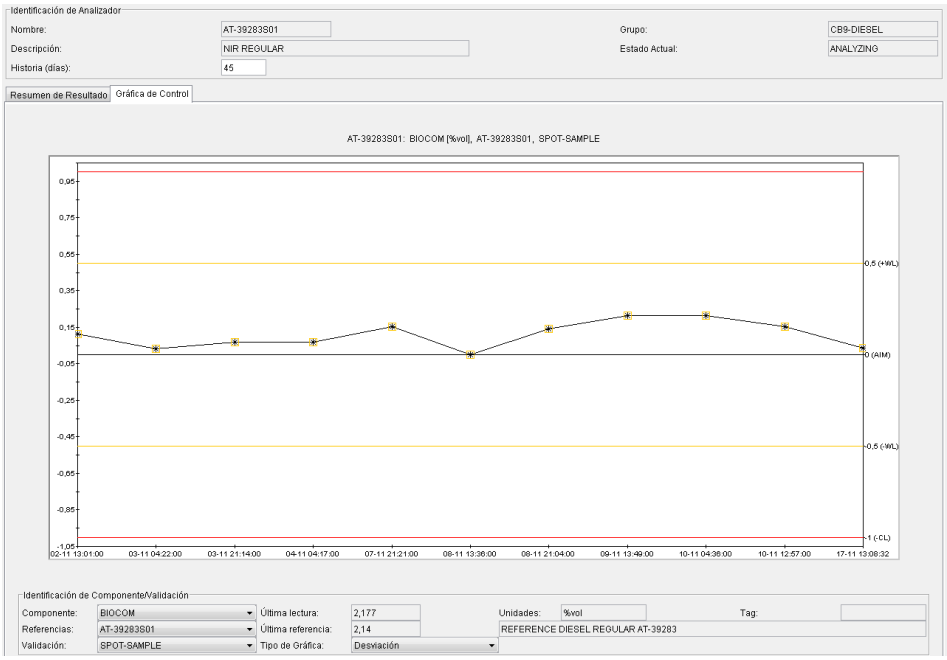
- Comparativo punto de inflamacion : en la Figura 25 se observa el delta entre laboratorio y analizador. Si la tendencia esta cerca a la linea centrar el analizdor es mas confiable.

Figura 25. Comparativo punto de inflamación, desviación entre laboratorio y analizador



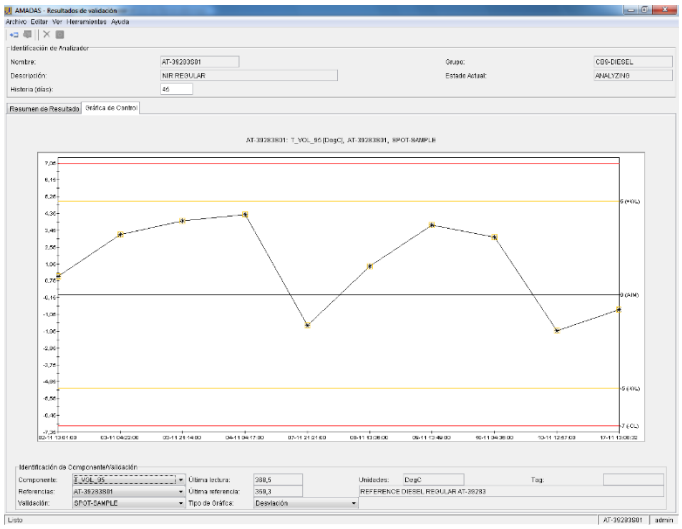
- Comparativo Biodiesel: en la figura 26 la desviación entre en analizado y laboratorio se encuentra dentro de los dos parámetros de control.

Figura 26. Comparativo Biodiesel



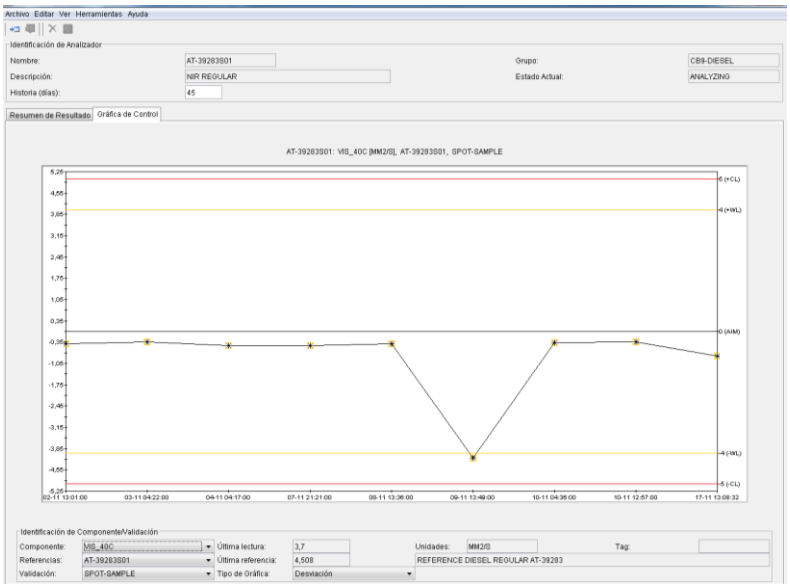
- Comparativo Temperatura del 95%: En la figura 27 se muestra la desviación entre laboratorio y analizador de diésel. Y la desviación se encuentra dentro parámetros de control.

Figura 27. Comparativo Temperatura del 95%



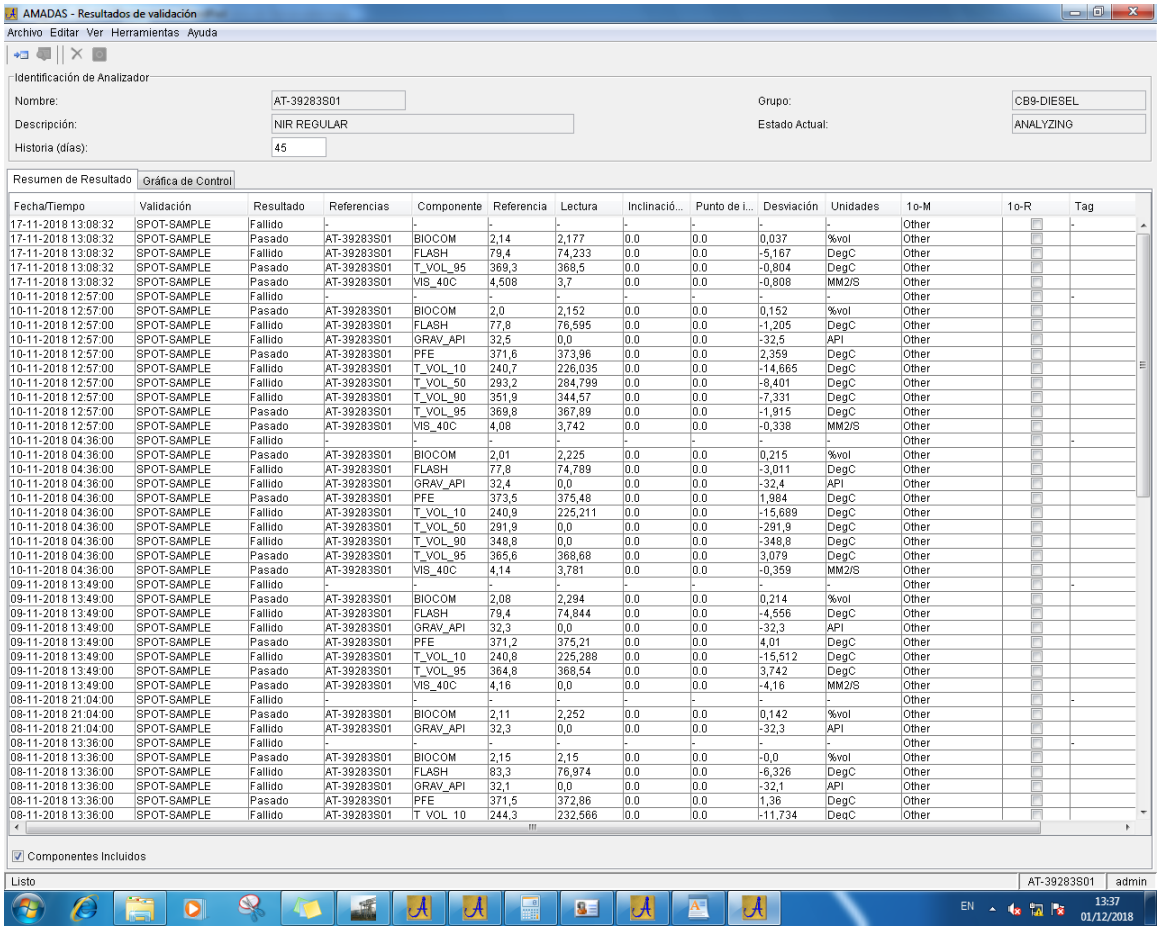
- Comparativo Viscosidad del Diésel: En la figura 28 se muestra la desviación entre laboratorio y analizador de diésel. Y la desviación se encuentra dentro parámetros de control.

Figura 28. Comparativo Viscosidad del Diésel



La importancia de la instalación del tanque de validación y configuración de sistema AMADAS se debe a que el software realiza comunicación directa con el sistema de control avanzado. AMADAS por comunicación OPC le informa al sistema de control avanzado las deviaciones en las mediciones de los analizadores para que el control avanzado realice ajuste a la receta y disminuya los regalos de calidad y se cumplan las entregas a clientes. En la figura 29 en la columna referencia son los datos de calidad enviada por laboratorio y la columna de lectura es la reportada por el analizador

Figura 29. Interface de resultados de validación



Fecha/Tiempo	Validación	Resultado	Referencias	Componente	Referencia	Lectura	Inclinació...	Punto de i...	Desviación	Unidades	1o-M	1o-R	Tag
17-11-2018 13:08:32	SPOT-SAMPLE	Fallido	-	-	-	-	-	-	-	-	Other		-
17-11-2018 13:08:32	SPOT-SAMPLE	Pasado	AT-39283S01	BIOCOM	2,14	2,177	0.0	0.0	0,037	%vol	Other		
17-11-2018 13:08:32	SPOT-SAMPLE	Fallido	AT-39283S01	FLASH	79,4	74,233	0.0	0.0	-5,167	DegC	Other		
17-11-2018 13:08:32	SPOT-SAMPLE	Pasado	AT-39283S01	T_VOL_95	369,3	368,5	0.0	0.0	-0,804	DegC	Other		
17-11-2018 13:08:32	SPOT-SAMPLE	Pasado	AT-39283S01	VIS_40C	4,508	3,7	0.0	0.0	-0,808	MM2/S	Other		
10-11-2018 12:57:00	SPOT-SAMPLE	Fallido	-	-	-	-	-	-	-	-	Other		-
10-11-2018 12:57:00	SPOT-SAMPLE	Pasado	AT-39283S01	BIOCOM	2,0	2,152	0.0	0.0	0,152	%vol	Other		
10-11-2018 12:57:00	SPOT-SAMPLE	Fallido	AT-39283S01	FLASH	77,8	76,595	0.0	0.0	-1,205	DegC	Other		
10-11-2018 12:57:00	SPOT-SAMPLE	Fallido	AT-39283S01	GRAV_API	32,5	0,0	0.0	0.0	-32,5	API	Other		
10-11-2018 12:57:00	SPOT-SAMPLE	Pasado	AT-39283S01	PFE	371,6	373,96	0.0	0.0	2,359	DegC	Other		
10-11-2018 12:57:00	SPOT-SAMPLE	Fallido	AT-39283S01	T_VOL_10	240,7	226,035	0.0	0.0	-14,665	DegC	Other		
10-11-2018 12:57:00	SPOT-SAMPLE	Fallido	AT-39283S01	T_VOL_50	293,2	284,799	0.0	0.0	-8,401	DegC	Other		
10-11-2018 12:57:00	SPOT-SAMPLE	Fallido	AT-39283S01	T_VOL_90	351,9	344,57	0.0	0.0	-7,331	DegC	Other		
10-11-2018 12:57:00	SPOT-SAMPLE	Pasado	AT-39283S01	T_VOL_95	369,8	367,89	0.0	0.0	-1,915	DegC	Other		
10-11-2018 12:57:00	SPOT-SAMPLE	Pasado	AT-39283S01	VIS_40C	4,08	3,742	0.0	0.0	-0,338	MM2/S	Other		
10-11-2018 04:36:00	SPOT-SAMPLE	Fallido	-	-	-	-	-	-	-	-	Other		-
10-11-2018 04:36:00	SPOT-SAMPLE	Pasado	AT-39283S01	BIOCOM	2,01	2,225	0.0	0.0	0,215	%vol	Other		
10-11-2018 04:36:00	SPOT-SAMPLE	Fallido	AT-39283S01	FLASH	77,8	74,789	0.0	0.0	-3,011	DegC	Other		
10-11-2018 04:36:00	SPOT-SAMPLE	Fallido	AT-39283S01	GRAV_API	32,4	0,0	0.0	0.0	-32,4	API	Other		
10-11-2018 04:36:00	SPOT-SAMPLE	Pasado	AT-39283S01	PFE	373,5	375,48	0.0	0.0	1,984	DegC	Other		
10-11-2018 04:36:00	SPOT-SAMPLE	Fallido	AT-39283S01	T_VOL_10	240,9	225,211	0.0	0.0	-15,689	DegC	Other		
10-11-2018 04:36:00	SPOT-SAMPLE	Fallido	AT-39283S01	T_VOL_50	291,9	0,0	0.0	0.0	-291,9	DegC	Other		
10-11-2018 04:36:00	SPOT-SAMPLE	Fallido	AT-39283S01	T_VOL_90	348,8	0,0	0.0	0.0	-348,8	DegC	Other		
10-11-2018 04:36:00	SPOT-SAMPLE	Pasado	AT-39283S01	T_VOL_95	365,6	368,68	0.0	0.0	3,079	DegC	Other		
10-11-2018 04:36:00	SPOT-SAMPLE	Pasado	AT-39283S01	VIS_40C	4,14	3,781	0.0	0.0	-0,359	MM2/S	Other		
09-11-2018 13:49:00	SPOT-SAMPLE	Fallido	-	-	-	-	-	-	-	-	Other		-
09-11-2018 13:49:00	SPOT-SAMPLE	Pasado	AT-39283S01	BIOCOM	2,08	2,294	0.0	0.0	0,214	%vol	Other		
09-11-2018 13:49:00	SPOT-SAMPLE	Fallido	AT-39283S01	FLASH	79,4	74,844	0.0	0.0	-4,556	DegC	Other		
09-11-2018 13:49:00	SPOT-SAMPLE	Fallido	AT-39283S01	GRAV_API	32,3	0,0	0.0	0.0	-32,3	API	Other		
09-11-2018 13:49:00	SPOT-SAMPLE	Pasado	AT-39283S01	PFE	371,2	375,21	0.0	0.0	4,01	DegC	Other		
09-11-2018 13:49:00	SPOT-SAMPLE	Fallido	AT-39283S01	T_VOL_10	240,8	225,288	0.0	0.0	-15,512	DegC	Other		
09-11-2018 13:49:00	SPOT-SAMPLE	Pasado	AT-39283S01	T_VOL_95	364,8	368,54	0.0	0.0	3,742	DegC	Other		
09-11-2018 13:49:00	SPOT-SAMPLE	Pasado	AT-39283S01	VIS_40C	4,16	0,0	0.0	0.0	-4,16	MM2/S	Other		
08-11-2018 21:04:00	SPOT-SAMPLE	Fallido	-	-	-	-	-	-	-	-	Other		-
08-11-2018 21:04:00	SPOT-SAMPLE	Pasado	AT-39283S01	BIOCOM	2,11	2,252	0.0	0.0	0,142	%vol	Other		
08-11-2018 21:04:00	SPOT-SAMPLE	Fallido	AT-39283S01	GRAV_API	32,3	0,0	0.0	0.0	-32,3	API	Other		
08-11-2018 13:36:00	SPOT-SAMPLE	Fallido	-	-	-	-	-	-	-	-	Other		-
08-11-2018 13:36:00	SPOT-SAMPLE	Pasado	AT-39283S01	BIOCOM	2,15	2,15	0.0	0.0	-0,0	%vol	Other		
08-11-2018 13:36:00	SPOT-SAMPLE	Fallido	AT-39283S01	FLASH	83,3	76,974	0.0	0.0	-6,326	DegC	Other		
08-11-2018 13:36:00	SPOT-SAMPLE	Fallido	AT-39283S01	GRAV_API	32,1	0,0	0.0	0.0	-32,1	API	Other		
08-11-2018 13:36:00	SPOT-SAMPLE	Pasado	AT-39283S01	PFE	371,5	372,86	0.0	0.0	1,36	DegC	Other		
08-11-2018 13:36:00	SPOT-SAMPLE	Fallido	AT-39283S01	T_VOL_10	244,3	232,566	0.0	0.0	-11,734	DegC	Other		

5.1.3 Metodología de decisión para definir si el analizador está funcionando correctamente o si es problema del modelo y requiere mantenimiento o actualización Se realizó un análisis estadístico de 15 días de operación de analizador de diésel regular. Cada día el analizador reporta un promedio de 1800 análisis, cada análisis arroja 10 datos de calidad. Por consiguiente se utilizaron 324000 datos de calidad reportado por el analizador en línea y se compararon con los porcentajes de cada componente en la receta de diésel regular.

Para poder definir los parámetros de decisión del comportamiento de modelo de diésel regular se realizó desde el 30 de noviembre al 17 de diciembre teniendo en cuenta la inyección del ACPM de la planta de HCM, debido a la parada programada

de la unidad de hidro tratamiento de HDT programada en el primer trimestre del 2019.

En el análisis estadístico y grafico realizado al modelo de diésel regular se definen los siguientes parámetros para identificar si el modelo requiere mantenimiento o actualización.

- Análisis de valores mínimos y máximos
  - Si la diferencia entre mínimo y máximo es mayor 7 unidades realizar actualización de modelo
  - Si los datos de analizador reporta -9999 se debe realizar mantenimiento del modelo.
- Grafique los datos de cada análisis y revise estabilidad de los análisis. Si los análisis no son estable realice mantenimiento de los modelos revisando que todos los análisis existentes tiene todos los datos y sean coherentes
- Realice análisis de desviaciones estándar : si la desviación estándar está por encima de 2 unidades el modelo se debe actualizar
- Realice gráficos comparativos entre punto de inflamación y Temperatura 95%. Revisar que solo este un grupo de análisis
- Realice gráficos comparativos entre Viscosidad y Temperatura 95%. Revisar que solo este un grupo de análisis
- Realice gráficos comparativos entre punto de inflamación y Viscosidad. Revisar que solo este un grupo de análisis

Antes de realizar un análisis estadístico del modelo se debe asegurar:

- Asegurar la disponibilidad operacional del analizador
- Conocimiento profundo de los componentes de la mezcla, y la operación global de la refinería
- Herramientas para obtener datos del proceso

- Clasificación de datos Análisis de datos:
- Análisis general del modelo

Aseguramiento de la disponibilidad del analizador.

Para asegurar la disponibilidad operacional del analizador (ver anexo I) y los datos son correctos se deben realizar las siguientes pruebas al equipo.

- Revisar que la bombas este en operación
- El flujo de muestra este por encima de 80 mililitros por segundo
- Revisión de la referencia, la referencia se realiza automáticamente cada 24 horas y debe haber cambiado la fecha de forma automática
- Realice limpieza y referencia automática de la celda a revisar
- Revise Figura del ultimo spectro, el espectro la longitud de onda en el rango de 4600 cm-1 a 5000 cm-1 siempre estar sobre la línea base (0.0),
- Realice limpieza manual de la celda
- Realice referencia automática de la celda
- Revise alineamiento de la celda ajustando la ganancia entre 40 y 60 %.
- Realice cambio del shift de tolueno y revise el paso óptico debe quedar entre 500 a 600 micrones
- Realice prueba de estabilidad con hexano
- Si todas las pruebas pasaron exitosamente, analicé los componentes que se utilizaron para la preparación del diésel.

Conocimiento profundo de los componentes de la mezcla, y la operación global de la refinería

Para conocer el comportamiento de modelo de diésel regular, es importante conocer el proceso de mezcla y sus diferentes interacciones de la plantas hacia el blending, ya que un cambio mayor de 15% en modelo se puede comportar inestables, debido a esto es importante en el proceso de elaboración, mantenimiento y/o actualización de modelos guardar un histórico de las preparaciones que se utilizaron generar el modelo. Entre los principales componente de la preparación de mezcla de diésel tenemos:

ACPM HIDROTRATADO LIVIANO Y PESADO

La planta de hidrotratamiento de la refinería de Barrancabermeja trata 60000 barriles por día de ACPM de alto azufre. La U4200 produce 54000 barriles por día de ACPM PESADO HDT es el componente principal en la preparación de diésel y APCM LIVIANO DE HDT 6000 barriles por día.

ACPM IMPORTADO

Para cumplir con los inventarios de diésel en el país la refinería debe importar APCM, El ACPM IMPORTADO se utiliza durante la preparación de como corrector de destilación, y con esta dosificación las plantas de refinación suben los rendimientos hasta 5% (2500 barriles por día) lo cual representa una ganancia diaria de US200000 dólares.

ACPM HCM (Hidro craquing moderado)

La unidad de HCM es una planta que realiza tratamiento con hidrogeno a 18000 barriles por día. El hidrogeno le retira el azufre al ACPM y entrega hacia la

preparación un ACPM DE HCM de 5 ppm de azufre. La planta de HCM trabaja en corrida con ACPM cuando la Unidad 4200 de hidro tratamiento sale a reparación general.

BIODIESEL

El biodiesel es un combustible proveniente del aceite de palma virgen que es tratado en la planta de biodiesel que está instalada dentro las instalaciones de la refinería de Barrancabermeja. Según la legislación Colombiana Ecopetrol debe dosifica 2% en volumen de biodiesel para la a preparación de diésel.

Durante proceso de mezcla de diésel regular se utilizan el siguiente porcentaje de los componentes en la preparación de diésel

Tabla 7. Dosificación de componentes en la preparación de diésel.

NOMBRE DE LA CORRIENTE	TAG DEL MEDIDOR	DOSIFICACIÓN DURANTE PRERACIÓN TIPICO		
		MINIMA	TIPICA	MAXIMA
HDT PESADO	CB9-FT-39241	50%	70%	80%
IMPORTADO	CB9-FT-39281	10%	28%	35%
HDT LIVIANO	CB9-FIC-39271	5%	10%	15%
B100	CB9-FT-39301	SE DOSIFICA EL 2% EM VOLUMEN DEL FLUJO TOTAL		
ACPM LS O ACPM HCM	CB9-FT-39211	SE UTILIZA PARA DOSIFICAR ACPM HCM		

También se realizan diferentes ajustes operaciones como son;

- Carga de Aceite liviano de ciclo en la unidad de hidra tratamiento U4200 para subir los rendimientos en las unidades.
- Carga de jet sin tratamiento en la unidad U4200
- Dosificación de ACPM DE HCM en simultáneo con U4200

- Cualquier cambio en la dosificación de los componentes ocasiona cambios en la composición física química del producto y puede causar inestabilidad en los modelos de diésel, debido a esto es importante realizar monitoreo del funcionamiento del analizador en línea. Con el monitoreo se puede diagnosticar si es necesario actualización o mantenimiento del modelo.

Herramientas para obtener datos del proceso:

La refinería de Barrancabermeja todos los datos de los sistemas de control tienen respaldo en un software que se llama PI-WEB donde realiza almacenamiento de todos los datos operacionales, por medio de un completo de PI de Excel se puede descargar los siguientes datos para poder realizar análisis estadístico del modelo de Diésel

Análisis de cada corriente y los flujos que estuvieron durante la preparación, con ello sabemos si es una preparación típica o atípica y podemos determinar el comportamiento del modelo

Realizar conexión con SILAB para adquirir los reportes de calidad del laboratorio para compararlos con el analizador en línea del mezclador de diésel

Conexión con el analizador en línea para exportar los datos del analizador durante la preparación

Clasificación de datos Análisis de datos:

Al realizar la clasificación de los datos se definieron 10 casos (ver tabla 8) para ser analizados, sin embargo los casos 3 y caso 4 tienen sub casos, Estos casos fueron definidos teniendo en cuenta los siguientes parámetros:

- Porcentaje de los componentes a dosificar a la preparación

- Estado de limpieza de la celda
- Cambios en la dosificación de componentes a la mezcla

Tabla 8. Definición de casos

Ítem		Inicio	Fin	Estado de la celda
1	Caso 1	02/12/2018 10:36	02/12/2018 18:00	Durante este tiempo la referencia de la celda no pasa por que la celda está sucia, la preparación es típica
2	Caso 2	02/12/2018 18:01	02/12/2018 23:51	Mezcal típica, después de la limpieza de la celda
3	Caso 3 A	05/12/2018 00:01	07/12/2018 04:00	Celda limpia, mezcal con ACPM de HCM
4	Caso 3B	07/12/2018 11:01	07/12/2018 18:00	Celda limpia, mezcla sin ACPM de HCM, pero alta dosificación de ACPM Importado
5	Caso 3C	07/12/2018 23:01	09/12/2018 03:01	Celda limpia, analizador inestable, se realiza dosificación de ACPM de HCM
6	Caso 3D	09/12/2018 05:01	09/12/2018 20:01	Se realiza cambio de la celda por una celda nueva y limpia, 5 am inicia operación sube dosificación de ACPM HCM
7	Caso 4 A	13/12/2018 16:01	13/12/2018 23:01	Celda nueva. Dosificación de HCM hacia la preparación de diésel
8	Caso 4 B	14/12/2018 01:01	14/12/2018 20:01	Celda Nueva. Dosificación de ACPM liviano de HDT
9	Caso 4C	14/12/2018 21:01	15/12/2018 11:01	Celda Nueva. Dosificación de ACPM importado y liviano de HDT
10	Caso 6	14/12/2018 01:01	14/12/2018 20:01	Solo se dosifica se ACPM liviano como corrector
11	Caso 7	14/12/2018 21:01	15/12/2018 10:01	Dosificación de ACPM importado y ACPM liviano de HDT

Ítem		Inicio	Fin	Estado de la celda
12	Caso 8	15/12/2018 14:01	15/12/2018 20:01	Sin corrector
13	Caso 9	15/12/2018 21:01	16/12/2018 05:01	Alta dosificación de ACPM importado
14	Caso 10	16/12/2018 12:01	17/12/2018 23:01	Preparación típica

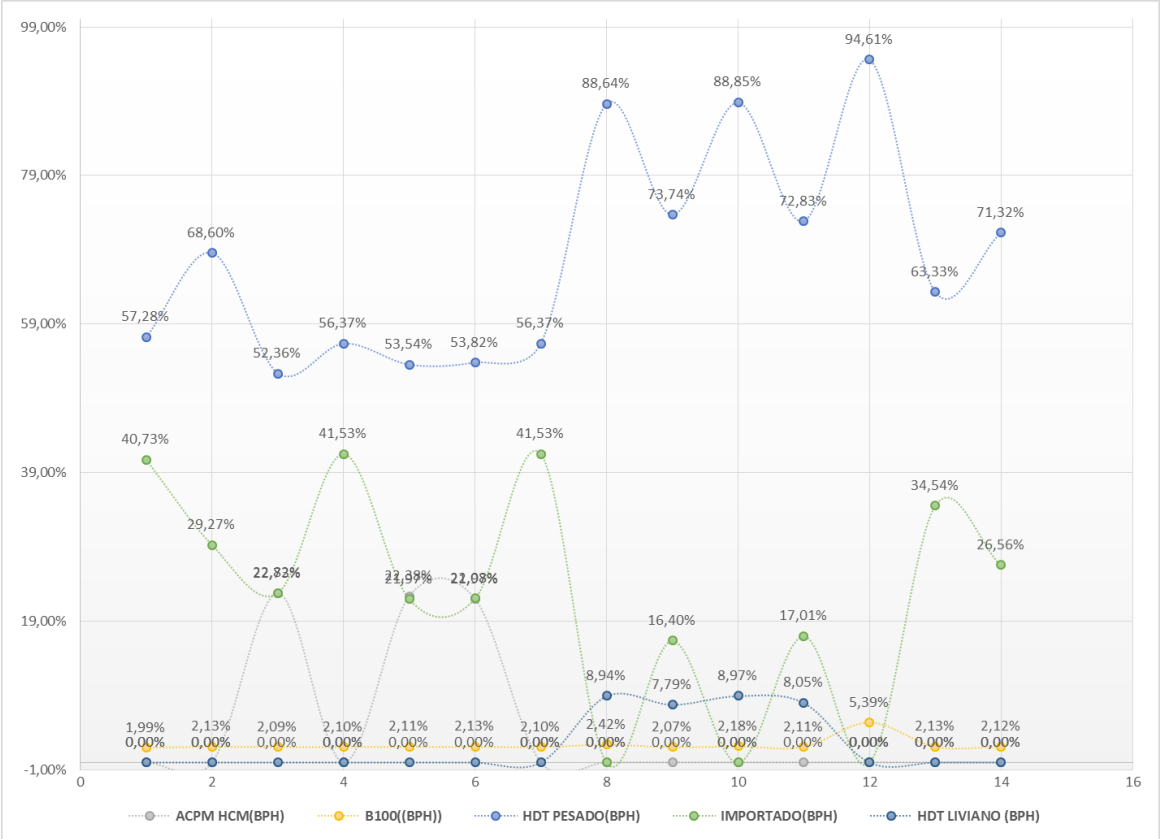
Uno de los factores más importante para realizar los análisis estadístico fueron los porcentajes de componente utilizados para la preparación del combustible, en la tabla 9 se observa los porcentajes de cada componente para la preparación del combustible

Tabla 9. Porcentajes de cada componente

ITEM		ACPM HCM (BPH)	B100 (BPH)	HDT PESADO (BPH)	IMPORTADO (BPH)	HDT LIVIANO (BPH)
1	Caso uno	0,00%	1,99%	57,28%	40,73%	0,00%
2	Caso 2	0,00%	2,13%	68,60%	29,27%	0,00%
3	Caso 3 A	22,73%	2,09%	52,36%	22,82%	0,00%
4	Caso 3 B	0,00%	2,10%	56,37%	41,53%	0,00%
5	Caso 3C	22,38%	2,11%	53,54%	21,97%	0,00%
6	Caso 3D	21,97%	2,13%	53,82%	22,08%	0,00%
7	Caso 4A	0,00%	2,10%	56,37%	41,53%	0,00%
8	Caso 4B	0,00%	2,42%	88,64%	0,00%	8,94%
9	Caso 4C	0,00%	2,07%	73,74%	16,40%	7,79%
10	Caso 6	0,00%	2,18%	88,85%	0,00%	8,97%
11	Caso 7	0,00%	2,11%	72,83%	17,01%	8,05%
12	Caso 8	0,00%	5,39%	94,61%	0,00%	0,00%
13	Caso 9	0,00%	2,13%	63,33%	34,54%	0,00%
14	Caso 10	0,00%	2,12%	71,32%	26,56%	0,00%

En la figura 30 se observa la interacción de los diferentes flujos de los componentes del cabezal de mezcla de diésel regular

Figura 30. Interacción de los diferentes flujos de los componentes del cabezal de mezcla de diésel regular



Análisis general del modelo:

Según el estudio realizado se define los siguientes parámetros del modelo existente:

- Análisis de comportamiento de Destilación: parámetro de calidad más importante es la punto de destilación en el 95% de recobrado. Debido es donde se encuentra la mayor ganancia económica para le refinería.

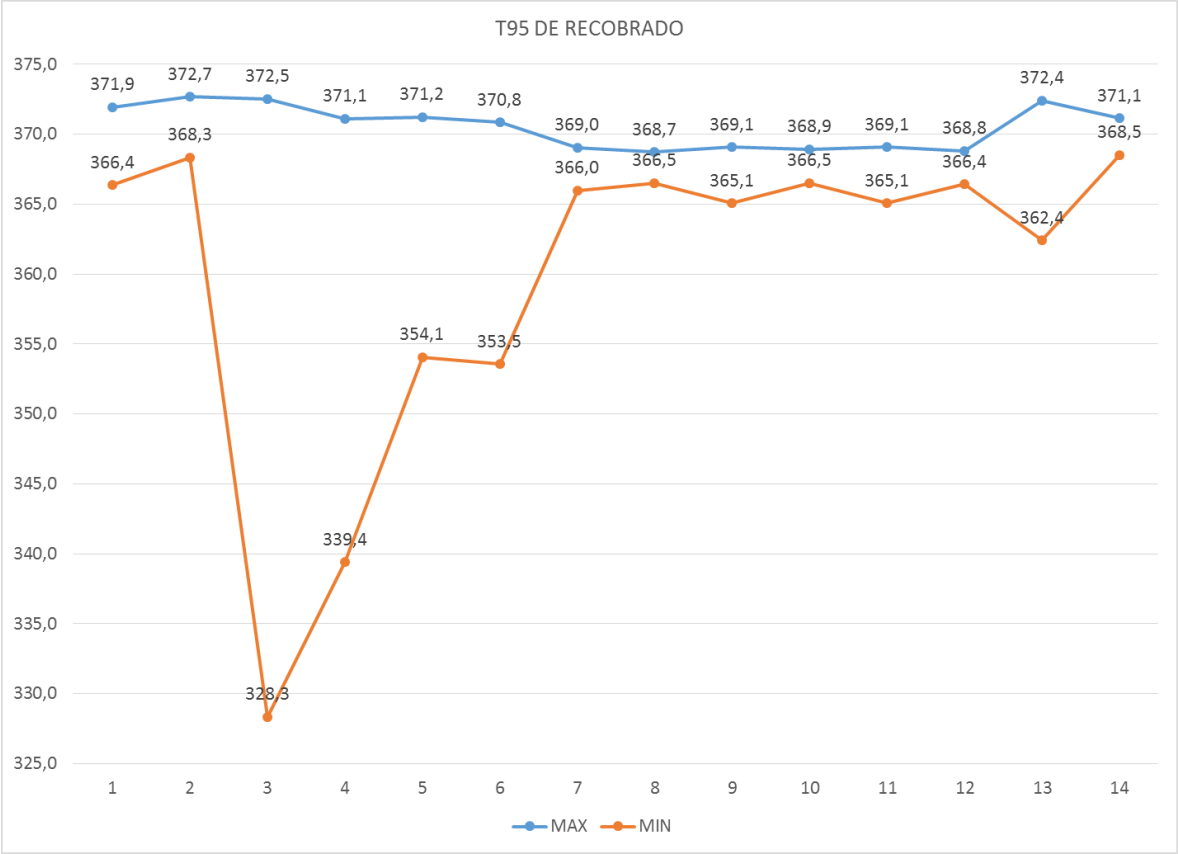
Se definen dos parámetros de control:

En la destilación: Si la desviación estándar está por encima de 2 unidades el modelo requiere mantenimiento y actualización en la figura 31 los casos del 3 al 6 el modelo requiere actualización.

Figura 31. Desviación estándar en el parámetro de destilación en el 95% de recobrado

En la destilación: Si la diferencia entre valor mínimo y máximo esta es mayor a 5 unidades se necesita actualización del modelo. En la figura 32 en los casos 3 al 6 presenta mayor desviación entre mínimo y máximo

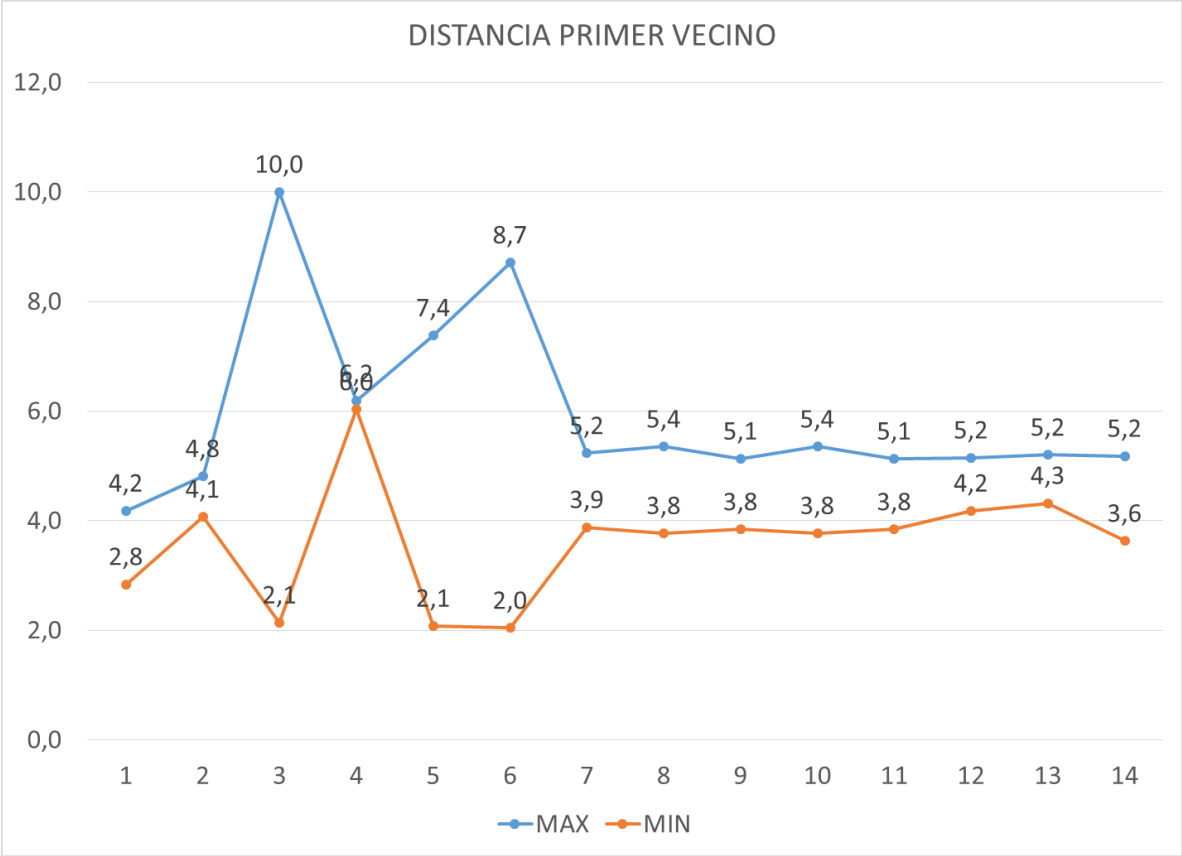
Figura 32. Diferencia entre valor mínimo y máximo punto de destilación en el 95% de recobrado



- Análisis de comportamiento del primer vecino: cuando una muestra mueva es analizada, el software revisa que tan cerca está el análisis a una muestra del modelo matemático. Con esto podemos determinar si el modelo está poblado para este cambio o se requiere actualizar el modelo en esa área para garantizar la sensibilidad del mismo.

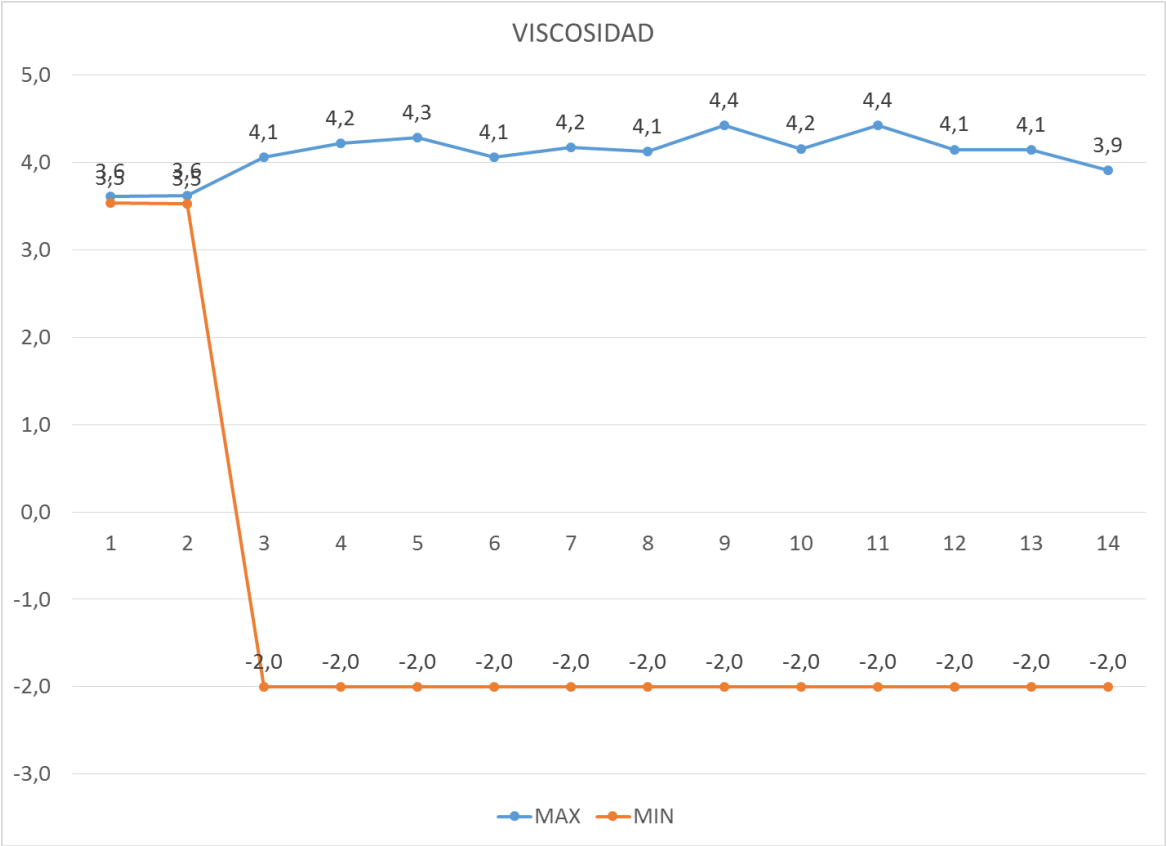
En la distancia del primer vecino: Si la diferencia entre valor mínimo y máximo esta es mayor a 4 unidades se necesita actualización del modelo. Den la figura 33 se observan las diferencias entre los vecinos de cada caso

Figura 33. Diferencia entre valor mínimo y máximo en la distancia del primer vecino



- Análisis de comportamiento Viscosidad: La viscosidad es uno de los parámetros más sensibles, debido a que cuando se dosifico a la preparación componente que no son típicos, el analizador reporto -9999 para efectos de la Figura 34 se cambia por -2.

Figura 34. Diferencia entre valor mínimo y máximo de la viscosidad

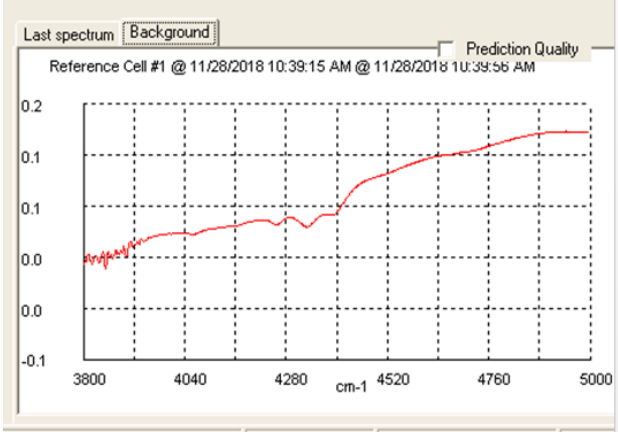


Hay que realizar un mantenimiento del modelo con énfasis en el parámetro de viscosidad y revisar si todos las muestras incluidas en la base datos tienen viscosidad.

Revisión específica de los casos:

Análisis de Caso 1 y Caso 2: en los dos casos las preparaciones son las mismas, no hay cambios en el flujo de la mezcla. En el caso 1 la celda está sucia y tenía producto dentro de los lentes, por consiguiente la medición no es estable.

Figura 35. Espectro de la referencia con nitrógeno de la celda de análisis, Analizador en línea



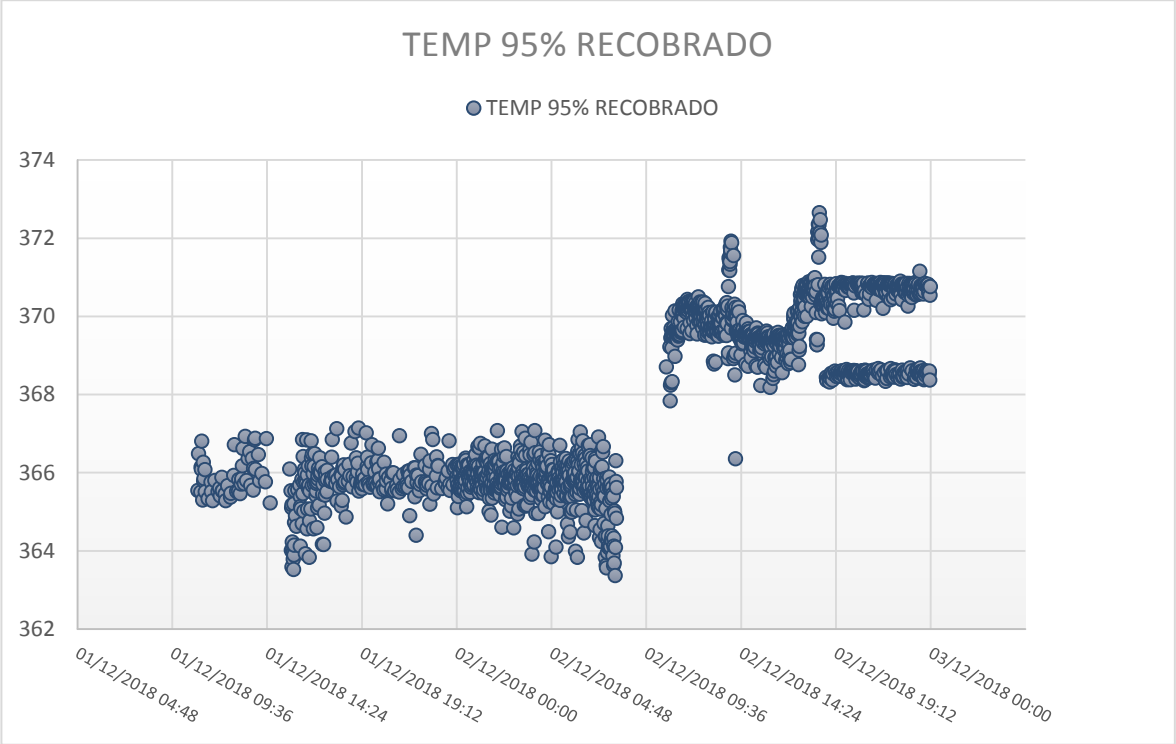
Como se observa en la Figura 35 la celda se encuentra sucia, debido a la suciedad de la celda la referencia no pasa desde el 28 de noviembre que fue enviado el reporte por operaciones. (Ver anexo I)

Se realiza análisis gráfico para determinar el comportamiento del modelo cuando la celda de medición está sucia y la dosificación de las corrientes hacia la preparación es típica.

Después de la limpieza de la celda el analizador registra mayor especificación del diésel, también se hace más estable las inferencias.

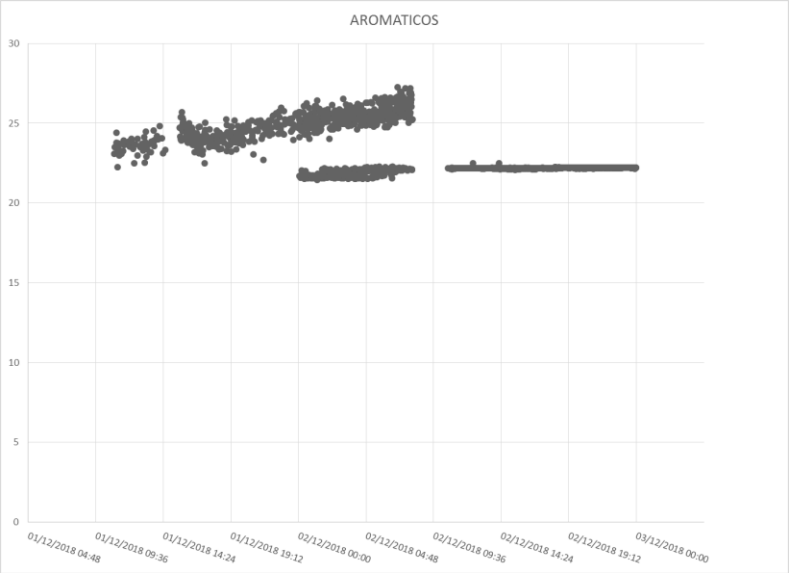
- **Parámetro de Destilación del diésel**: en la Figura 36 se observa que con la celda sucia la destilación de la varia constantemente entre 363 a 368 máximo, al realizar la limpieza de la celda se observa un incremento en la medición y la variación entre puntos es por debajo de una unidad.

Figura 36. Comparativo de medición entre caso 1 y 2, parámetro del temperatura del 95% de recobrado



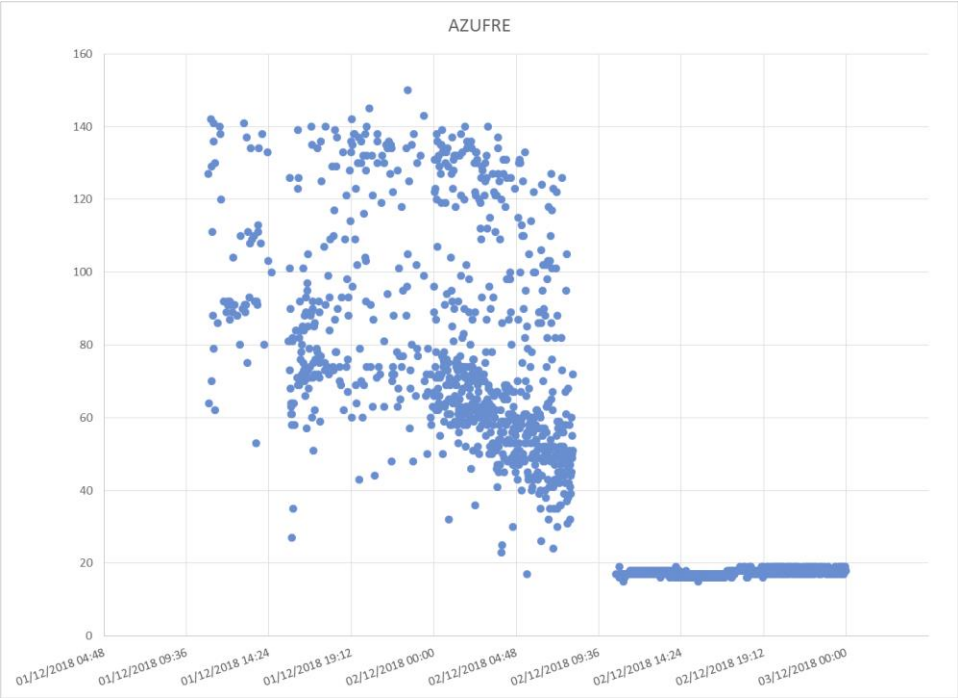
Parámetro de Aromáticos en el Diésel: Como se observa en la Figura 37 la especificación de aromáticos subió lo que quiere decir que la contaminación de la celda fue con producto de limpieza, una vez se realiza limpieza de celda el contenido de aromáticos en el diésel baja y la medición se hace más estable

Figura 37. Comparativo de medición entre caso 1 y 2, parámetro de contenido de aromáticos



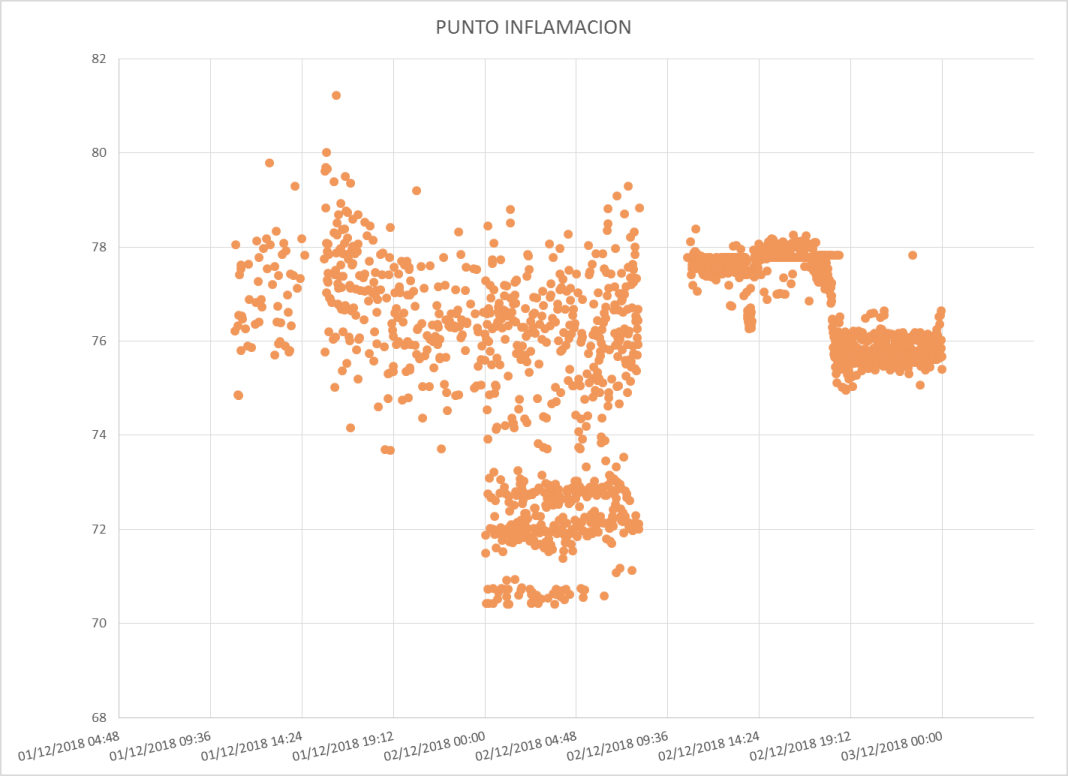
Parámetro de azufre en el diésel: con la celda sucia la concentración de azufre varía entre 20 a 140 ppm de azufre como se observa en la figura 38, debido a que la celda está contaminada con componente de alto azufre como es el producto de limpieza de la celda. Después del lavado de celda la medición de azufre se hace más estable.

Figura 38. Comparativo de medición entre caso 1 y 2. parametro de azufre



Parámetro de punto de inflamación del diésel Con la propiedad de punto inflamación con celda sucia la medición es inestable, después de realizar limpieza, la medición se hace más estable como se observa en la figura 39.

Figura 39. Comparativo de medición entre caso 1 y 2. Parametro punto de inflamacion



Por eso es importante la limpieza de la celda para garantizar la estabilidad de los análisis reportados por el analizador.

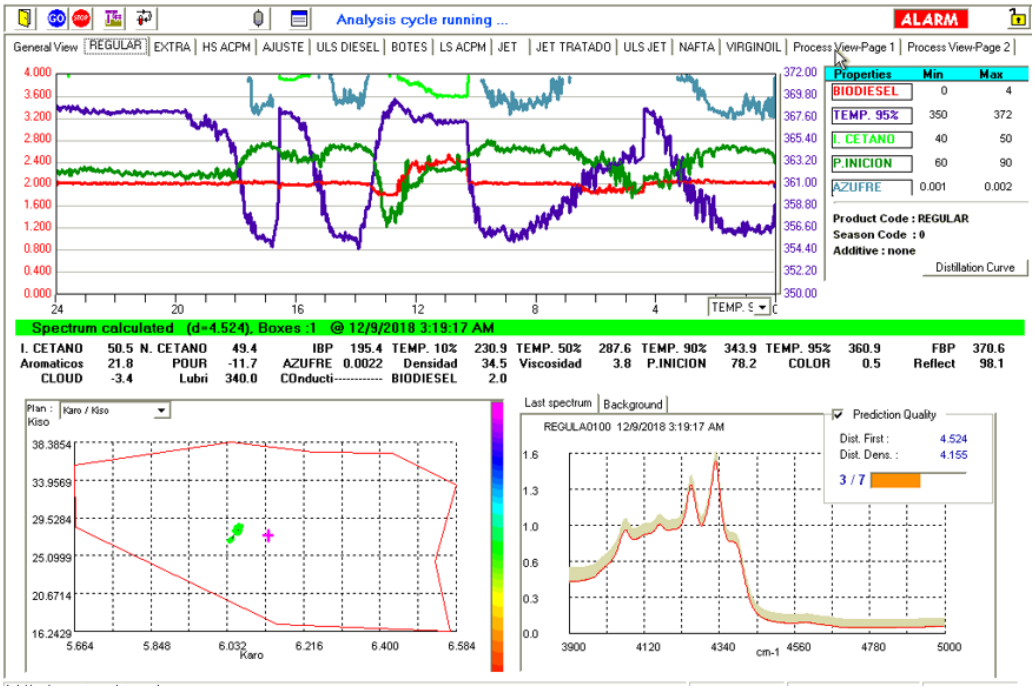
Análisis Caso 3:

Se analizan el parámetro de calidad reportados por el analizador en línea durante la preparación de diésel. Durante este tiempo del caso 3 fue donde se realizaron mayores dosificaciones de ACPM de HCM hacia la preparación de diésel Regular. Según las Figuras reportadas por el analizador (ver Figura 40) y las desviaciones estándar calculadas (ver tabla 10). Es donde hay que hacer actualización del modelo utilizando esta componente en diferentes proporciones para garantizar la estabilidad del modelo matemático.

Tabla 10. Desviaciones estándar de las preparaciones de diésel regular con dosificación de ACPM DE HCM

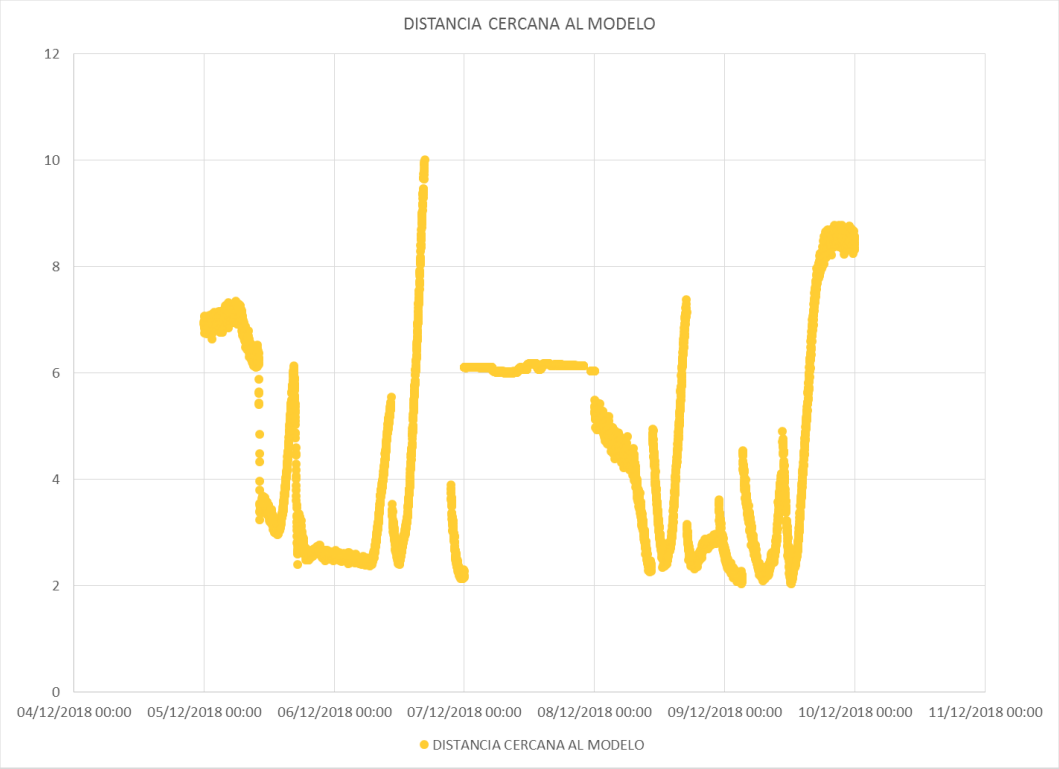
	CASO 3A	CASO 3B	CASO 3C	CASO 3D
Índice de cetano	0,43	0,42	0,40	0,63
Numero de Cetano	1,90	1,37	1,59	3,18
IBP	5,73	1,99	1,78	2,39
T10	8,59	3,46	2,83	3,05
T50	1937,86	1091,27	2162,43	2642,20
T90	1948,69	1097,47	2174,34	2656,48
T95	13,72	7,70	5,21	4,82
FBP	10,99	5,88	4,35	4,77
Aromáticos	2,14	2,72	1,68	4,23
API	1,43	0,51	0,31	0,46
visco	447,13	1455,44	495,94	668,94
Punto de inflamación	2,40	2,80	2,25	2,40
BIODIESEL	0,83	0,20	0,12	0,22
Primer vecino	1,91	0,04	1,22	2,36
Azufre	11,40	9,97	8,68	15,19

Figura 40. Comportamiento del analizador en línea durante la dosificación de HCM al diésel regular



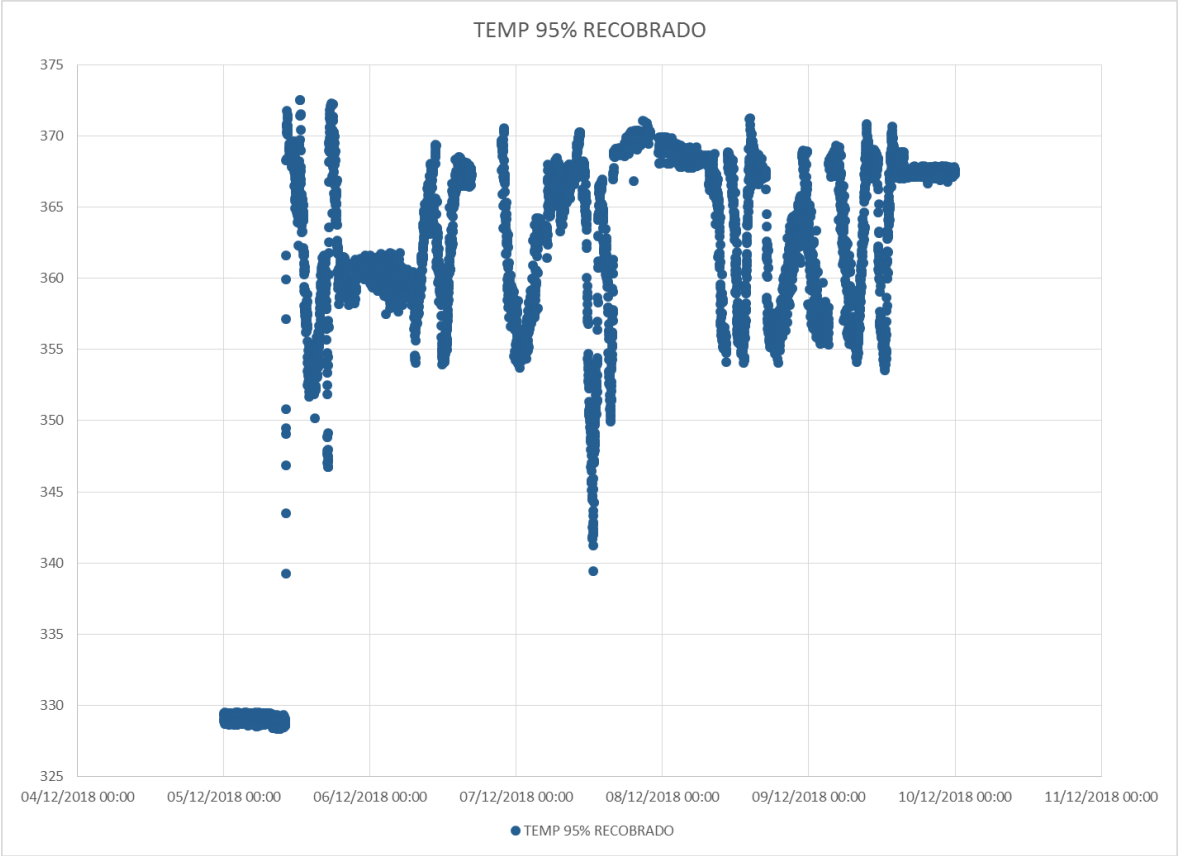
En la Figura 41 Se observa los cambios en la distancia del primer vecino, debido a esto se define que el modelo hay que actualizarlo porque el equipo no infiere en esta región.

Figura 41. Comportamiento del modelo Caso 3. Parámetro primer vecino



En la Figura 42 se observa que el comportamiento del modelo varía constantemente y con la receta con los mismos porcentajes en la preparación. Esto nos indica que el modelo debe ser actualizado.

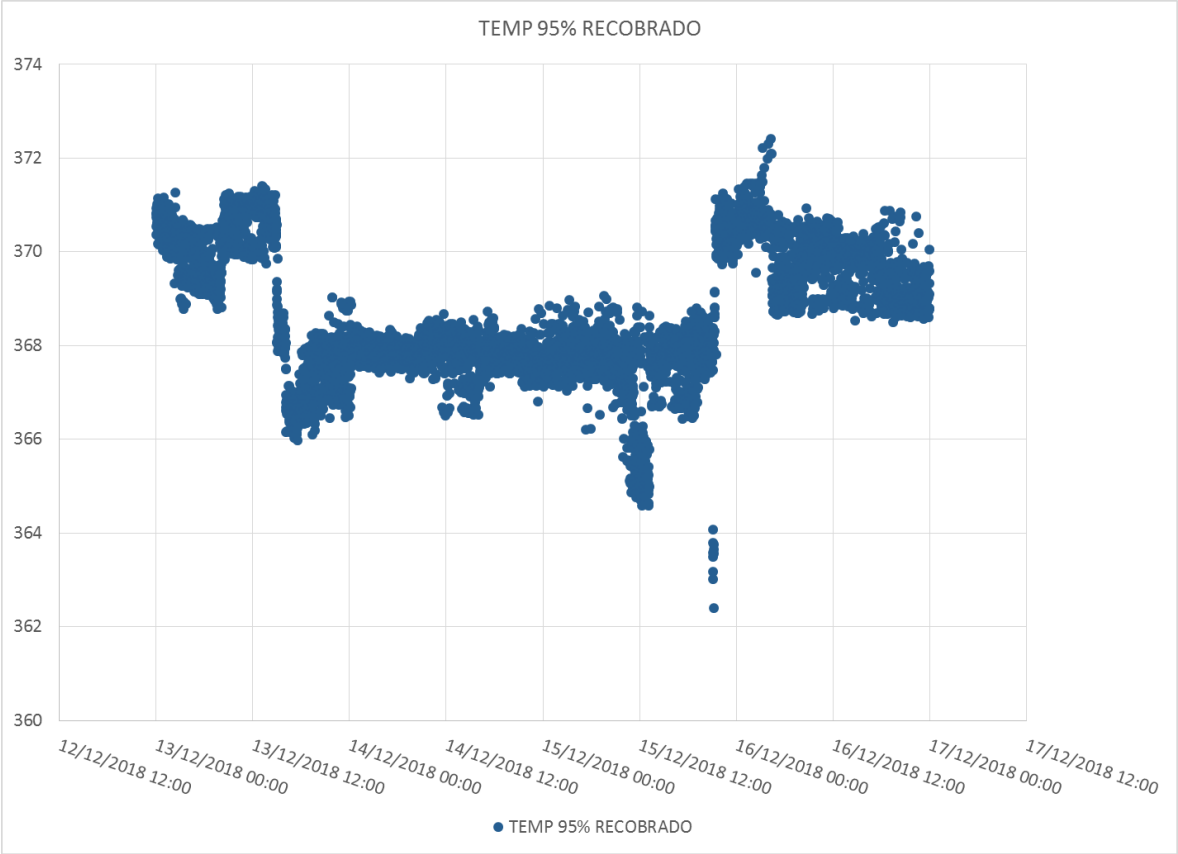
Figura 42. Comportamiento del modelo Caso 3. Parámetro temperatura recobrado 95%



Análisis de caso 4:

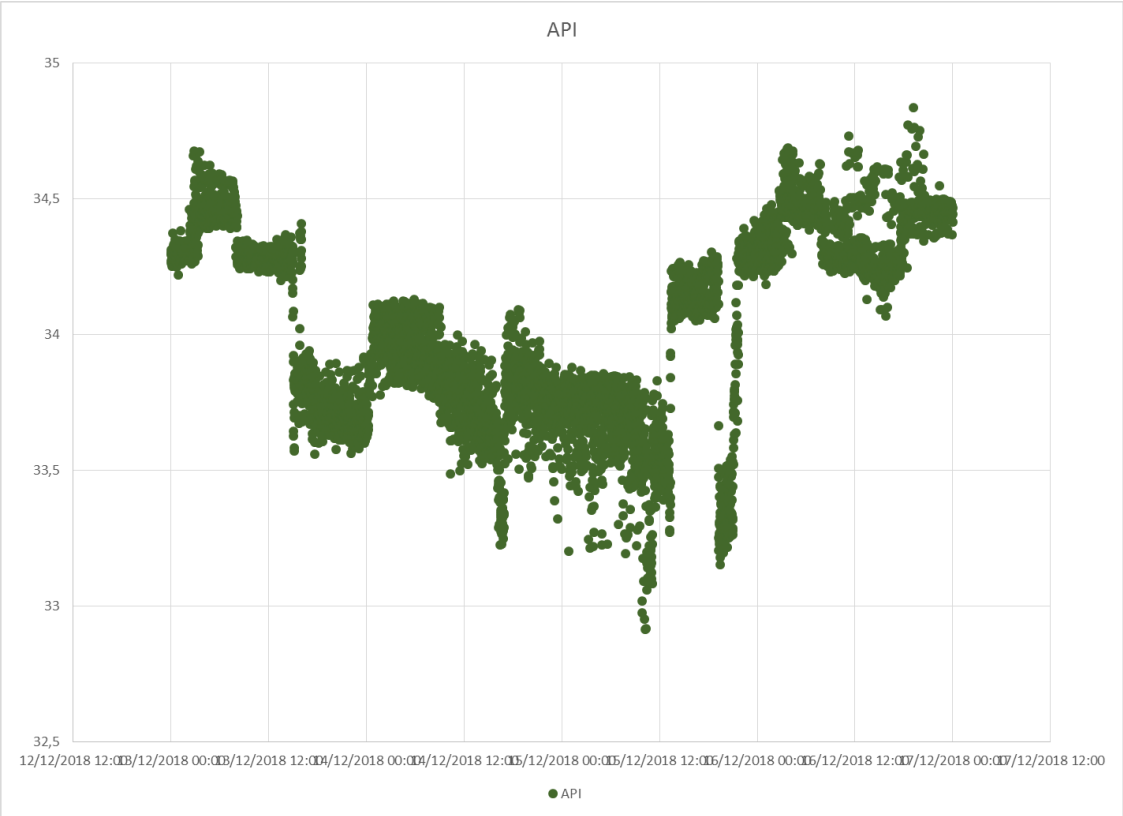
Se realiza cambio en la preparación se alinea ACPM LIVIANO DE HDT a la preparación del diésel debió a bajos inventarios de ACPM IMPORTADO. Se realizan dos preparaciones una combinación de ACPM importado con ACPM LIVIANO DE HDT, Y LA OTRA SOLO ACPM Liviano DE HDT.

Figura 43. Comportamiento del modelo Caso 4. Parámetro temperatura 95% recobrado



En la Figura 43 y 44 Se observa que durante la preparación la variación es menor a una unidad y el cambio cuando se realiza un ajuste de la receta el modelo lo asume inmediatamente. Lo cual se verifica que el modelo es sensible durante la preparación con estos componentes y no requiere actualización.

Figura 44. Comportamiento del modelo Caso 4. Parámetro API



El caso 5 test de sensibilidad:

Se realizó un test de sensibilidad del modelo, se pasó componente de ACPM importado hacia el analizador de diésel regular para revisar el comportamiento del modelo. Según la Figura 45 donde la temperatura de destilación al 95% de recobrado, desde la 10:00pm se inicia dosificación de ACPM con 357 grados Celsius de 95% de recobrado, el analizador respondió al cambio de producto después de 15 minutos, que es cálculo de limpieza de sistema. Por consiguiente la prueba fue exitosa porque el analizador reportado datos de calidad esperados para el producto que estaba analizando. La estabilidad y la sensibilidad del modelo son excelente. A las 4 am se realiza cambio de corriente y se continúa pasando producto de diésel regular con dato de calidad de 370°C.

Figura 45. Comportamiento del modelo Caso 5. Parámetro temperatura 95%

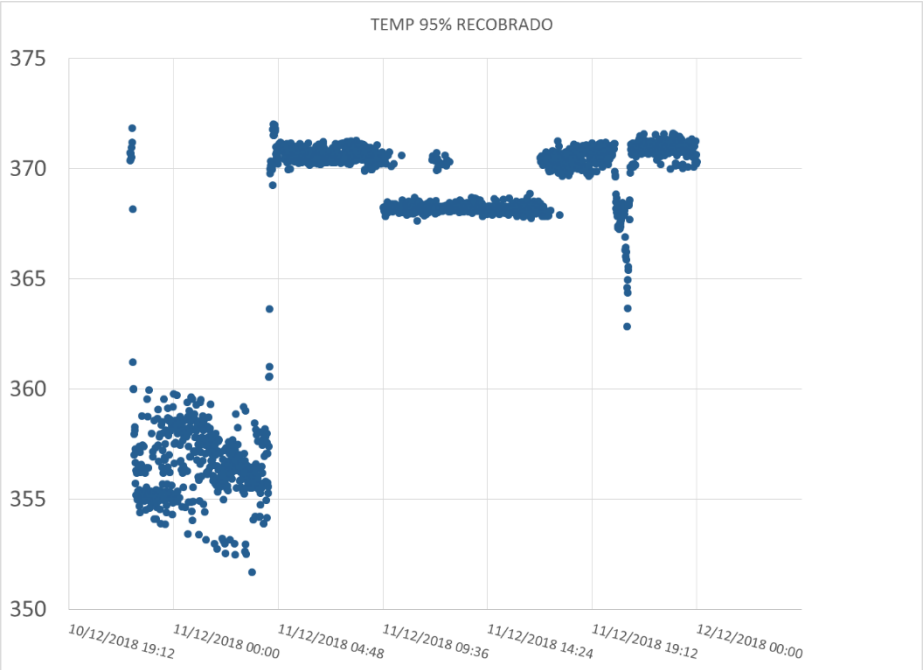


Figura 46 podemos identificar la respuesta del analizador después del cambio de componente. La concentración de azufre cuando se realiza inyección de componente importado, a bajas concentraciones se comporta el modelo un poco inestable, sin embargo el equipo tiene buena sensibilidad por que responde inmediatamente al realizar el cambio de corriente

Figura 46. Comportamiento del modelo Caso 5. Parámetro azufre

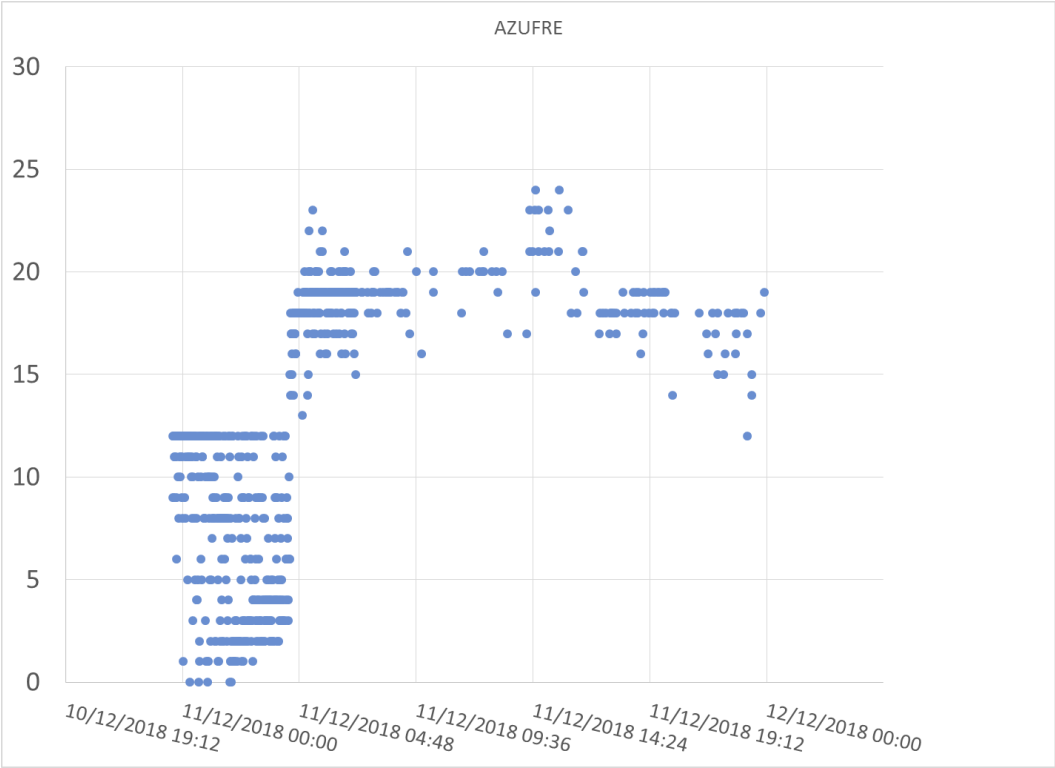
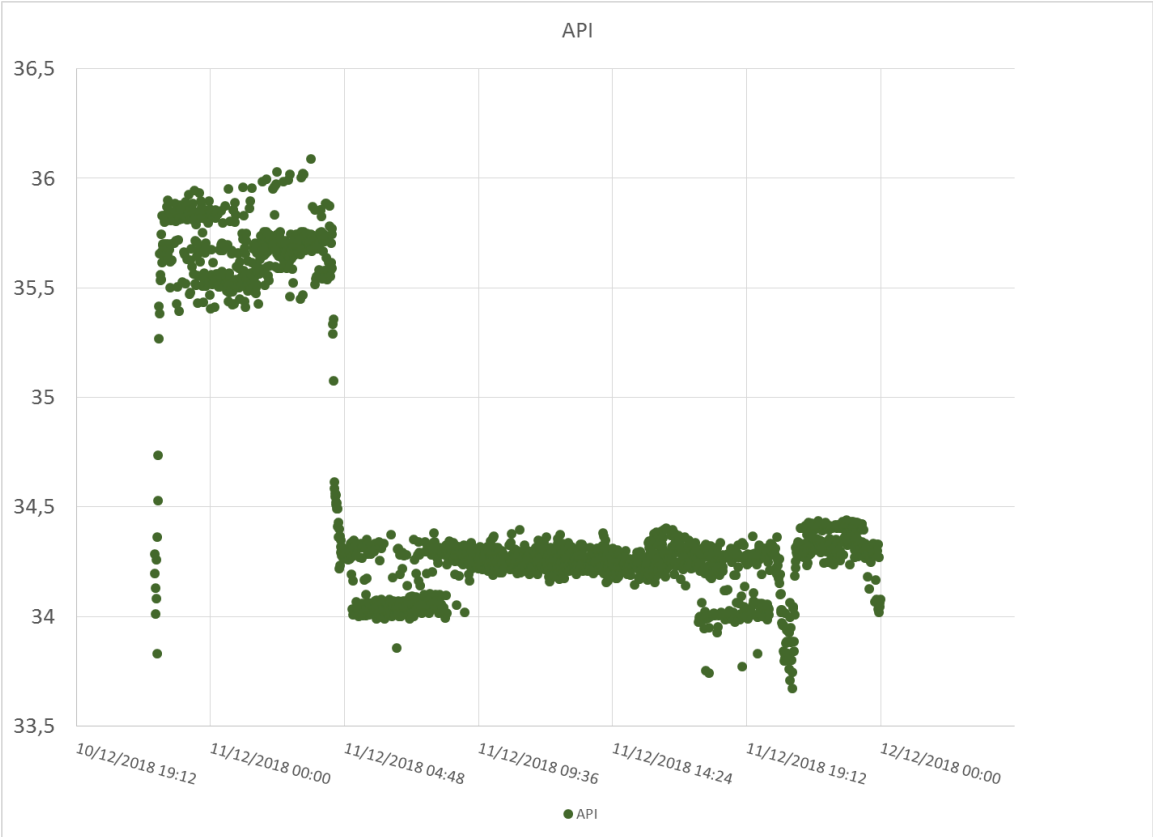


Figura 47 la propiedad del diésel de gravedad API cuando en producto es de alta gravedad API la destilación es baja, y cuando el API es menor la destilación es mayor. De acuerdo al análisis de las Figuras se observa un comportamiento satisfactorio en el modelo.

Figura 47. Comportamiento del modelo Caso 5. Parámetro API



Caso 10.

Se realiza seguimiento la preparación n del diésel con una Mezcla típica, celda limpia.

Con el estudio realizado se determinan que las propiedades de temperatura del 50% de recobrado, 90% de recobrado y viscosidad requieren mantenimiento del modelo revisando la muestras que tenga toda la analítica completa.

En la tabla 11 y tabla 12 determina que el modelo es estable en preparaciones típicas porque desviaciones estándares está por debajo de 1 unidad, y el delta entre mínimo y máximos está por debajo de 5 unidades.

Cuando se realicen preparaciones atípicas hay que realizar toma de análisis para actualización del modelo.

Tabla 11. Datos de calidad caso 10 parámetros de destilación

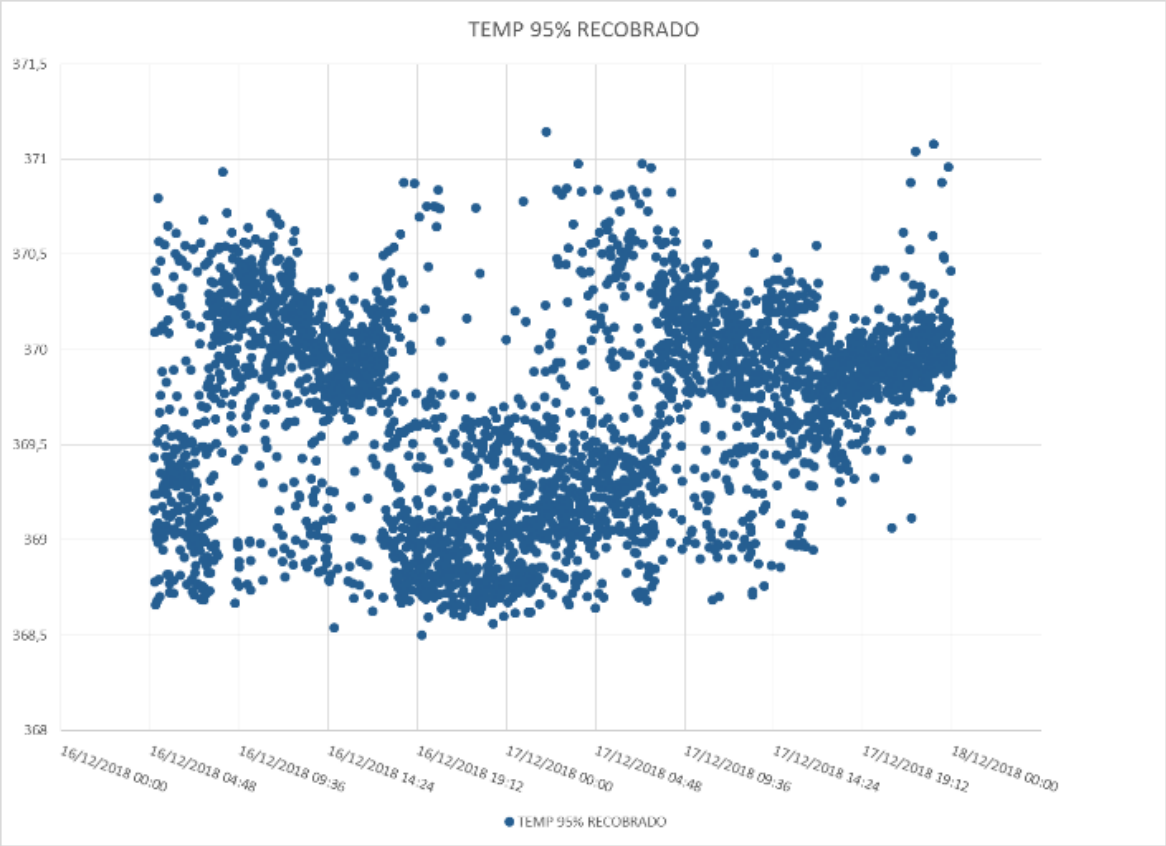
	INDICE DE CETANO (INDEX)	PUNTO INICIAL (CELSIUS)	Temperatura 10% (CELSIUS)	Temperatura 95% (CELSIUS)	Punto final (CELSIUS)
Desviación Estándar	0,234	0,485	0,747	0,525	0,427
MEDIANA	49,507	192,227	225,262	369,781	376,013
MAXIMO	50,224	195,590	228,641	371,145	377,865
MIN	49,050	190,979	223,160	368,499	374,891
Delta	1,174	4,612	5,481	2,647	2,974

Tabla 12. Datos de calidad caso 10 otros parámetros

	Aromáticos %	API	Punto de inflamación (CELSIUS)	Viscosidad (Cst)	Azufre (ppm)	PRIMER VECINO
Desviación Estándar	0,450	0,126	0,93925462	1949,847	2,202	0,297
MEDIANA	22,737	34,313	76,0779	3,615	19,000	4,360
MAXIMO	23,751	34,835	84,2625	3,913	29,000	5,180
MIN	19,679	33,990	73,2988	-2,000	15,000	3,630
Delta	4,072	0,845	10,964	5,913	14,000	1,550

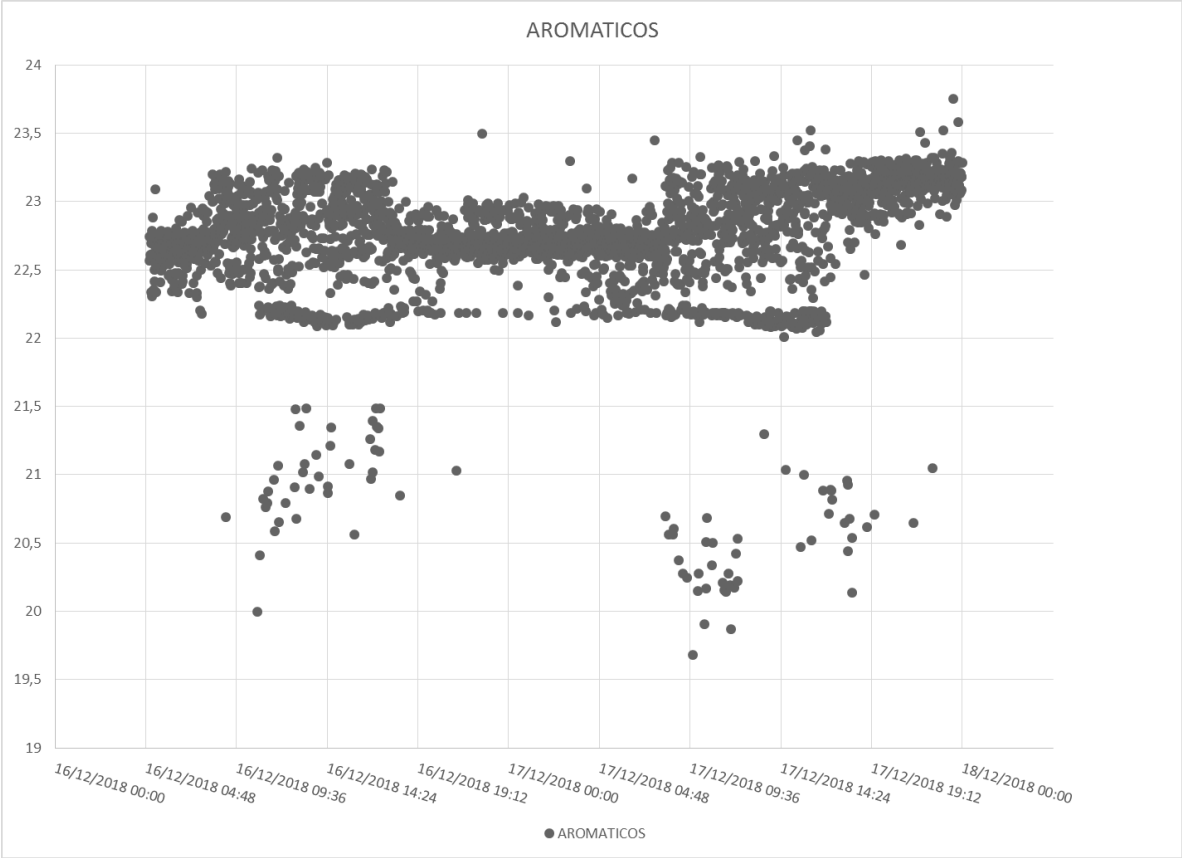
Figura 48 muestra el comportamiento de analizador en las inferencia del diésel regular en la propiedad de 95% de recobrado. Lo cual nos indica que la inferencia es estable debido a que la desviación estándar está por debajo de 3 unidades

Figura 48. Comportamiento del modelo Caso 10. Parámetro temperatura destilación al 95% de recobrado.



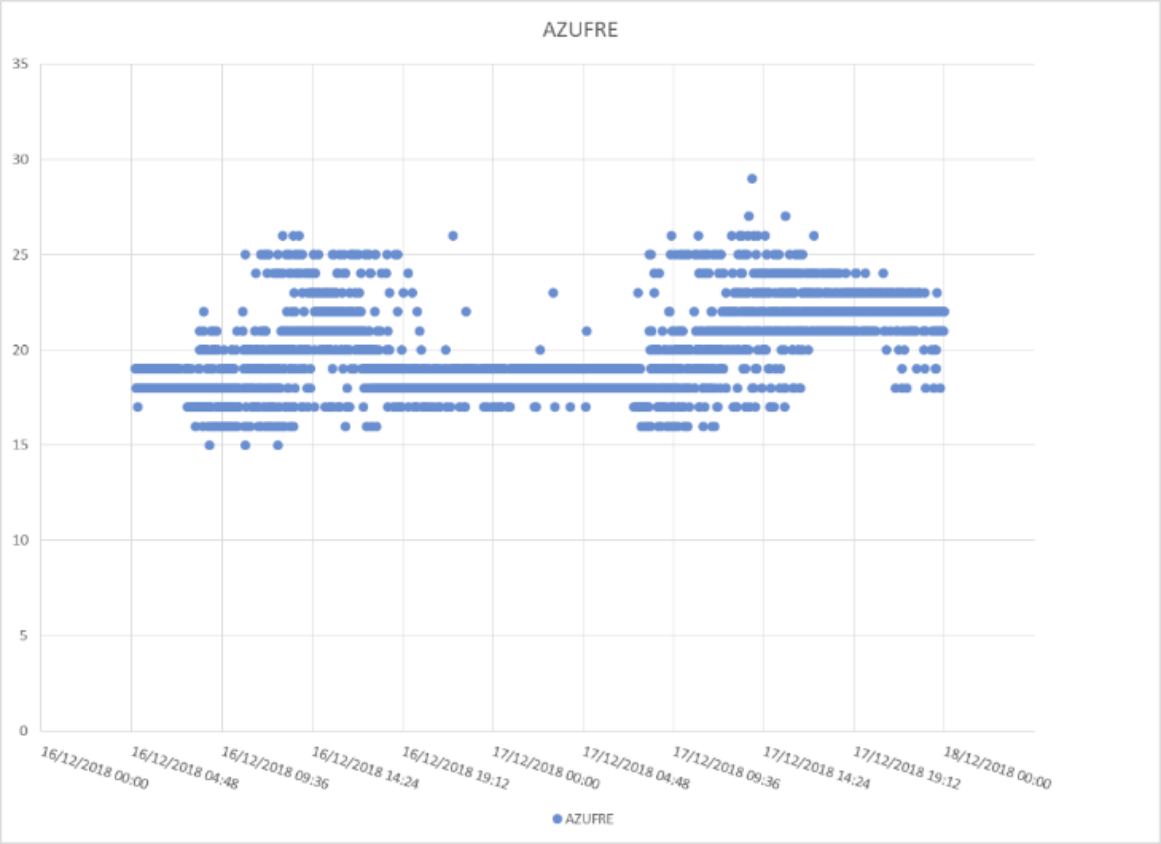
El comportamiento de analizador en la inferencia del diésel regular en la propiedad de aromáticos observado en la figura 49. Lo cual nos indica que la inferencia es estable debido a que la desviación estándar está por debajo de 3 unidades

Figura 49. Comportamiento del modelo Caso 10. Parámetro contenido de aromáticos



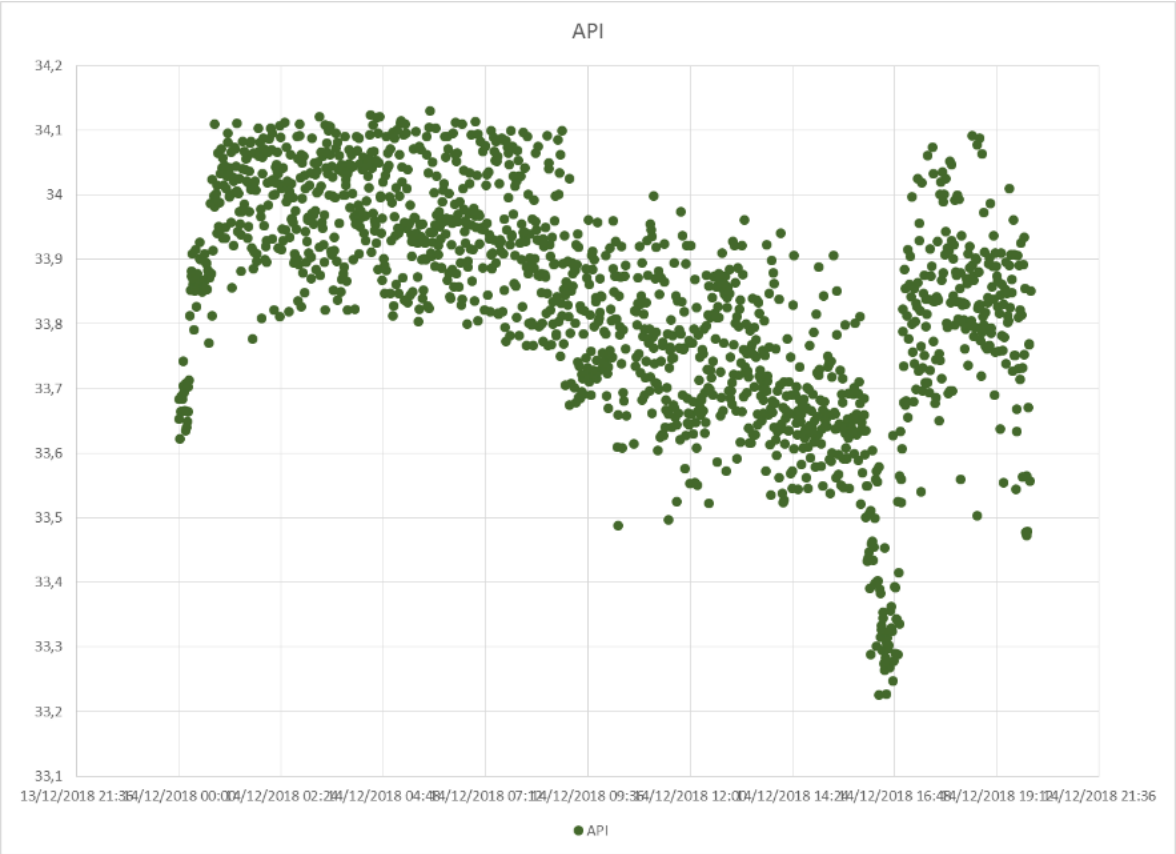
El comportamiento de analizador en las inferencias del diésel regular en la propiedad de azufre según figura 50. Lo cual nos indica que la inferencia es estable debido a que la desviación estándar está por debajo de 3 unidades

Figura 50. Comportamiento del modelo Caso 10. Parámetro contenido de azufre



En la figura 51 encontramos el comportamiento de analizador en la inferencia del diésel regular en la propiedad de API. Lo cual nos indica que la inferencia es estable debido a que la desviación estándar está por debajo de 3 unidades

Figura 51. Comportamiento del modelo Caso 10. Parámetro API



5.2 IMPLEMENTAR UNA HERRAMIENTA ESTADÍSTICA A TRAVÉS DE LA CUAL SE PUEDA PROCESAR EL VOLUMEN DE DATOS PROVENIENTE DEL LABORATORIO, EN EL PROCESO DE MANTENIMIENTO Y ACTUALIZACIÓN DEL MODELO ESTADÍSTICO DEL NIR AS300, Y DEPURAR LA INFORMACIÓN QUE VA A ALIMENTAR LA BASE DE DATOS CON LOS QUE OPERA EL MODELO ESTADÍSTICO

El modelo estadístico usa método de Monte Carlo para inferir los análisis cada vez que se realiza mantenimiento y actualización de modelo se debe revisar todo el volumen de analítica que tiene dentro del modelo. Esta revisión se debe hacer por

aparte, no se puede incluir una muestra al modelo por que puede causar daños al modelo actual.

El laboratorio industrial realizo la solicitud a la gerencia de la refinería para la adquisición de software Unscrambell de la firma Camo Analytics desarrollada por Camo Software. Esta herramienta es utilizada en el laboratorio para desarrollar modelos PLS para gasóleo y gasolina.

Para el desarrollo del trabajo de grado se utiliza para análisis estadístico y revisión del comportamiento por interacciones graficas de la analítica que está en el modelo y la analítica nueva para incluirla en el modelo TopNIR para realizar actualizaciones.

En el modelo de diésel tiene incluida 1114 muestras con sus respectivos 15 análisis por muestras para un total 16710 datos para ser analizados. Cuando se realizó la revisión se retiraron del modelo 173 muestras para ser repetida por el laboratorio la analítica porque los datos no cumplían con los parámetros de calidad. Sin embargo las muestras se retiraron del modelo porque no se encontró producto retenido en el laboratorio para ser repetido los análisis. Al final de la revisión quedaron 941 muestras con sus respectivos análisis.

Para poder determinar la analítica se debe tener un conocimiento profundo del proceso de preparación de combustibles para determinar el siguiente.

- Muestra es representativa y corresponde al modelo comportamiento normal de la operación
- Muestra es atípica y se debe considerar incluir en el modelo
- Muestras es atípica y no se vuelva a realizar una preparación igual, la muestras debe ser retirada del modelo
- La data analítica de la muestra es correcta, está dentro de parámetros
- La data analítica está fuera de rango se debe revisar en el sistema de información del laboratorio el reporte de calidad de la muestra y revisar que los

datos reportados sean los correctos. si la data analítica reportada es incoherente se debe solicitar al laboratorio repetir la analítica y toma de espectro

- Si no hay muestra retenida la muestra se debe retirar del modelo

5.2.1 Introducción a la herramienta Unscrambell Para realizar la revisión de la data analítica que está en el modelo se utilizo es software Unscrambell. El software utiliza muchas combinaciones de técnicas de análisis multi variables para revisar analizar las relaciones que tiene entre diferentes tipo de variables de los análisis recopilados (CAMO ANALYTICS, 2018).

El software trabaja de la siguiente forma para realizar Análisis de datos:

- **Diseño de experimentos (DoE):** con el cual obtiene la máxima información con el mínimo esfuerzo experimental. en este proceso incluye diseño factorial parcial y completa, optimización de diseños y mezcla de diseños.

- **Exploración de análisis de Datos (EDA):** encuentra la importancia de grupos de muestras o relaciones de variables en grandes cantidades de datos y define clases y especies.

Con la clasificación de los datos la herramienta utiliza:
Análisis de componente principales:
Clúster de análisis
Resolución multivariable de la curva (MCR) utiliza quimiometria para análisis de espectros

- **Clasificación y/o discriminación de análisis:** Realiza la clasificación o separación de la data analítica en uno o más grupo de datos dependiendo de las características.

Para realizar estos análisis utiliza los siguientes métodos de análisis multivariables:
Clasificación de componentes principales
Soporte de clasificación de máquinas vectoriales (SMVC)
Clasificación de máquinas de soporte vectorial
Análisis discriminante lineal LDA:

- **Regresión y predicción:**

La predicción es uno de los atributos del software más importante con los análisis nuevos o puede definir cuál de las variables es de mayor importancia en un sistema. Para ello utiliza mínima regresión parcial (PLSR), regresión de componentes principales (PCR), regresión lineal múltiple (MLR), Regresión de máquinas de soporte vectorial (SVMR). El laboratorio industrial de la refinería utiliza esta parte del software en el desarrollo de modelos o para analizar condiciones operativas que puedan causar producto fuera de especificaciones.

5.2.2 Revisión de la data analítica utilizando software Unscrambell para depurar la información que va a alimentar la base de datos con los que opera el modelo estadístico.

- Primero: se realiza recopilación de la data analítica de cada muestra que está incluida en el modelo de TopNIR.
- Segundo: Recopilación de la data analítica de las nuevas muestras para realizar actualización de modelo
- Se crea un solo archivo en Excel para abrirlo en el programa Unscrambell.

La analítica debe estar con todos los datos de calidad de cada análisis, porque si los datos están completos el comportamiento del modelo es estable. En la tabla 13 a la izquierda se observa el código de muestras y las otras columnas las calidades reportadas de cada muestra.

Tabla 13. Data analítica del modelo de diesel regular

	CetInd	CetNum	PUNTO INICI	TEMP 10% R	TEMP 50% R	TEMP 90% R	TEMP 95% R	PUNTO FINA	AROMATICO	POUR	SOUFRE	API	VISCOSIDAD	PUNTO INFL	BIODIESEL	AZUFRE
RRI4786	48		198,1	235,2	294,8	352,4	372,4	379,5				32,5			1,67	0
RRI4781	48		191,4	229,5	291,8	347,1	364,8	371			0,0023	33			2,36	23
RRI4780	47		181,3	217,6	288,7	347	364,7	371,6			0,0025	33,4			1,54	25
RRI4775	48		189,1	229,3	293,8	351,2	369	374,6			0,0034	32,6		71,1		34
RRT4774	48	47	182,8	227,8	284,7	344,2	366,3	370,9	24,6	-12	0,0018	33,5		76,1	2,3	18
RRI4773	49		195,9	239,2	295,3	359,1	379,1	379,3			0,0017	32,6			2,24	17
RRI4760	49		188,4	234,8	296,6	355,7	373,5	378,3			0,026	32,6			1,98	260
RRI4757	49		204,8	239,3	299,4	355,2	373,1	380,9			0,002	32,3				20
RRT4755	48	48	182,3	230,3	288,5	349,2	369,3	373,1	23,8	-15	0,0022	33,1	3,96	70	2,01	22
RRT4754	48	48	178,9	223,1	284,4	345,4	366,4	370,9	24,2	-12	0,001	33,7	3,51	67,8	2,23	10
RRT4753	48	48	174,9	224,9	284,2	342,4	362,9	370,2	24,8	-15	0,0022	33,5	3,65	67,8	2,06	22
RRI4752	48		191,9	227,8	293	354	370,4	376,2			0,0016	33			2,06	16
RRI4749	48		186,1	231,4	295,1	355,1	373,1	381,4			0,001	32,8		73,9	2,03	10
RRT4744	48	47	198,7	240,6	295,2	356,4	376,1	381,2	22,6	-12	0,0014		4,63	81,1	1,81	14
RRI4743	49	47	184,6	247,2	297	358,1	377,5	379,5	22,6	-12	0,0014	32,3	4,63	81,1	1,81	14
RRI4741			207,2	245,6	302	358,9	376,3	384,2			0,0087	31,9		87,8	1,77	87
RRI4740	50		224,5	262	301,8	359,2	377,3	378,5			0,0011	31,3			1,51	11
RRI4739	49		218,9	256,7	305,3	357,9	375,3	383,3			0,0005	31,4			2,45	5
RRT4738	49	47	176,9	232,3	289,9	350,6	370	374,2	23,2	-12	0,0018	33,1	4,08	58,9	2,18	18
RRT4734	49	48	181,2	219,6	279,5	348	370	375,8		-12	0,0023	34,5	3,58	58,9	1,64	23
RRI4733	50		253,3	270,9	307,4	359	377,6	385			0,0032	30,7			2,29	32
RRI4731	49		182,1	233	288,8	348,3	367,2	377,8			0,0016	33,4			2,21	16
RRT4727			176,7	218	283,7	347,9	367,6	376,2								0
RRT4724		49	179,3	219,2	291,4	354,2	372,8	378,6	24,8	-18	0,0024	33,7	3,86	72,2	2,1	24
RRT4723	48	49	177,9	221,2	286,9	352,4	370	374,9	25,1	-12	0,0027	33,6	3,73	73,3	2,05	27
RRT4722	48	52	179,7	224	290,2	350,7	370	371,8	22,6	-12	0,0023	33,3	4,05	73,9	2,08	23
RRT4721	48	49	180,6	222,6	288,8	355,9	375,8	376,8	25,9	-15	0,0024	33,4	3,85	76,7	2,05	24
RRT4720	48	48	179,2	220,9	287,3	352,7	369,7	375,4	24,2	-12	0,0014	33,6	3,74	73,9	2,08	14
RRT4719	48	50	178,6	222,6	290,6	352,2	370	376,7	22,6	-12	0,0003	33,2	3,97	71,1	2,1	3
RRT4718	51	53	182,8	227,8	296,1	357,3	376,7	379,8	21	-15	0,0021	34	4,17		1,96	21
RRT4717	51	52	185,1	229,5	294,3	353,9	372,8	377,1	20,1	-12		34,4	4,06	76,1	2,18	0
RRT4716	51	49	179,7	226,2	292,8	350,7	366,8	369,8	19,1	-15	0,0009	34,4	4,07	75,6	2,12	9
RRI4698	47		184,6	224,7	287	343,6	357,1	360,9				33	3,97	76,7	1,98	0
RRI4697	49		191,1	234,1	289,5	348,6	367,7	371,4			0,0012	33,2			1,98	12
RRI4690	48		186,2	210,1	277,3	338,4	356	365,7		-15	0,0011	34,9	3,24	68,9	1,9	11
RRI4689	48		181,9	231,6	292,1	351	372,6	373,8		-12	0,0014	33	4,08	79	1,95	14
RRI4688	48		192,6	223,2	291,2	347,9	364,9	373,1		-12	0,0013	33,5	3,88	76	1,82	13
RRI4687	48		182,5	220,9	287,7	347,9	364,9	370,9		-9	0,0021	33,4	3,95	77,2	2,07	21

Con el archivo listo se sube la muestra al programa Unscrambell

Se ejecuta exploración de análisis de Datos (EDA) y el sistema nos envía un reporte donde incluye parámetros estadísticos como se observa en la tabla 14.

- **Análisis inicial de data analítica del modelo de diésel regular**

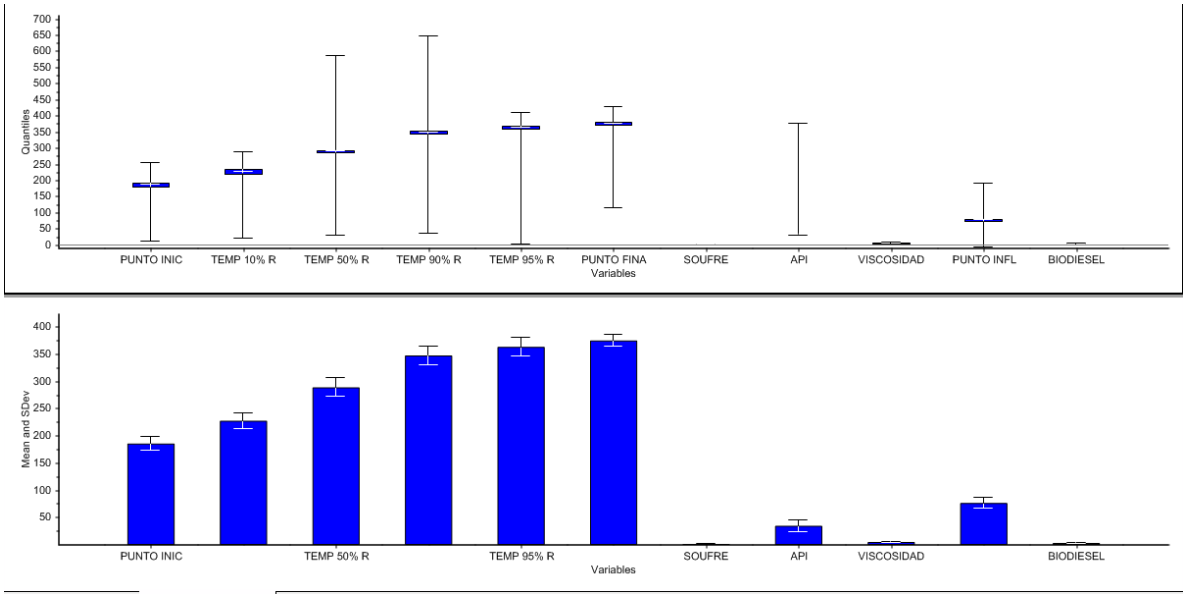
En la tabla 14 se muestra la estadistica descriptiva, en la fila de maximos, minimos se encuentran parametros que no cumplen con espeficifacion del producto.

Tabla 14. Analítica descriptica inicial

Statistics		PUNTO INIC	TEMP 10%	TEMP 50%	TEMP 90%	TEMP 95%	PUNTO FIN	SOUFRE	API	VISCOSIDA	PUNTO INFL	BIODIESEL
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
# of Missing	1	116,0000	185,0000	265,0000	186,0000	221,0000	119,0000	50,0000	134,0000	341,0000	240,0000	852,0000
Mean	2	184,7924	226,5923	287,9652	346,5530	362,3825	374,0841	0,1901	33,3877	3,8470	75,3532	1,9934
Max	3	253,3000	286,0000	586,0000	646,3000	407,5000	427,3000	0,7000	374,1000	5,4900	190,0000	2,9600
Min	4	10,0000	20,0000	29,5000	35,2000	0,0000	112,0000	0,0003	28,8000	0,0000	-9,0000	0,0000
Range	5	243,3000	266,0000	556,5000	611,1000	407,5000	315,3000	0,6997	345,3000	5,4900	199,0000	2,9600
Std Deviation	6	12,9266	14,8434	17,2486	17,7300	17,0506	11,2187	0,1706	11,0997	0,4711	9,6511	0,2504
Variance	7	167,0965	220,3268	297,5139	314,3541	290,7232	125,8595	0,0291	123,2022	0,2219	93,1442	0,0627
RMS	8	185,2435	227,0775	288,4807	347,0057	362,7830	374,2521	0,2554	35,1826	3,8757	75,9680	2,0091
Skewness	9	-2,3240	-5,5551	-0,9974	-3,7011	-15,0639	-13,3119	0,1391	29,7189	-0,7696	-0,8676	-4,0801
Kurtosis	10	34,0095	77,7560	206,1231	233,3137	292,3274	304,9654	-1,5062	910,6539	6,1068	44,0521	31,5745
Median	11	185,0000	226,7000	288,5000	346,6000	362,8000	373,6000	0,2273	33,0000	3,8400	75,6000	2,0000
Q1	12	178,0000	219,2750	284,3000	342,8000	358,2000	370,4000	0,0030	32,2000	3,5875	71,1000	1,9000
Q3	13	191,4000	234,6250	292,4000	351,0000	368,0000	378,0000	0,3400	33,8000	4,1300	79,4000	2,1000

En la figura 52 los rangos dado por el mínimo y máximo estas muy amplios comparado con la media.

Figura 52. Gráfico de cajas y bigotes analítica inicial



También en la tabla 15 está reportada correlación de variables, en la tabla las correlaciones mayores de 0.5 son representativas para ser analizadas y revisar si hay grupos diferentes de análisis.

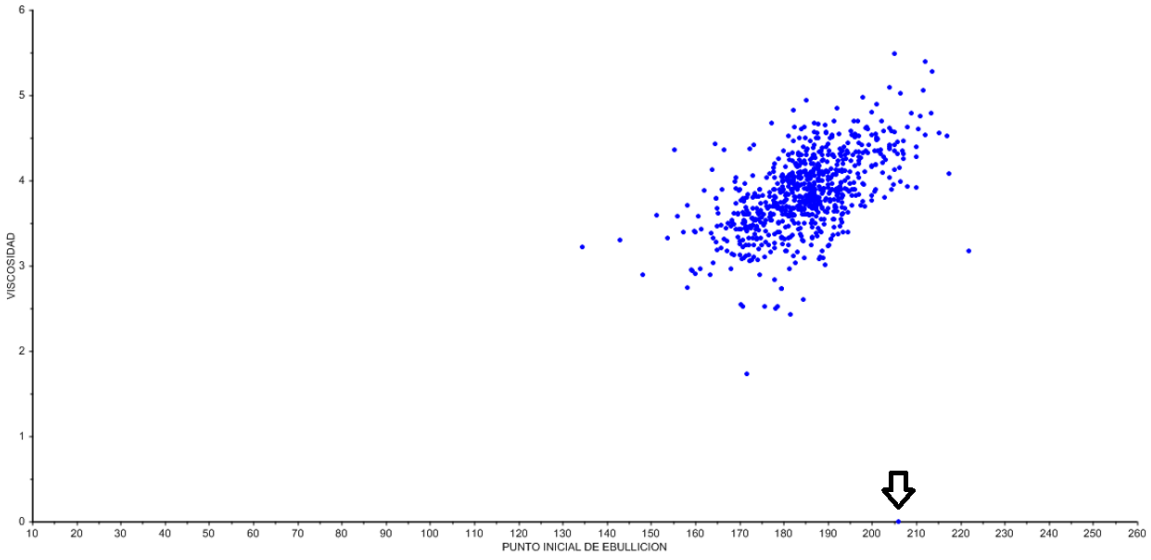
Tabla 15. Correlaciones iniciales

Variable Corr		PUNTO INIC	TEMP 10%	TEMP 50%	TEMP 90%	TEMP 95%	PUNTO FIN	SOUFRE	API	VISCOSIDA	PUNTO INFL	BIODIESEL
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
PUNTO INIC	1	1	0,7274	0,3955	0,3468	0,3398	0,5013	-0,0042	-0,0452	0,5274	0,52	-0,1123
TEMP 10%	2	0,7274	1	0,7611	0,5939	0,3451	0,4606	-0,0794	-0,035	0,6925	0,397	-0,1458
TEMP 50%	3	0,3955	0,7611	1	0,6324	0,3412	0,4807	-0,0655	-0,0162	0,3507	0,1668	-0,0418
TEMP 90%	4	0,3468	0,5939	0,6324	1	0,3725	0,5184	0,1059	-0,0265	0,5567	0,1515	-0,1073
TEMP 95%	5	0,3398	0,3451	0,3412	0,3725	1	0,6213	-0,0033	-0,0261	0,5136	0,3531	-0,1223
PUNTO FIN	6	0,5013	0,4606	0,4807	0,5184	0,6213	1	0,2391	-0,0974	0,3217	0,1796	-0,1762
SOUFRE	7	-0,0042	-0,0794	-0,0655	0,1059	-0,0033	0,2391	1	-0,0766	0,0426	-0,0175	-0,1554
API	8	-0,0452	-0,035	-0,0162	-0,0265	-0,0261	-0,0974	-0,0766	1	-0,0703	-0,0268	0,0919
VISCOSIDA	9	0,5274	0,6925	0,3507	0,5567	0,5136	0,3217	0,0426	-0,0703	1	0,5856	-0,1871
PUNTO INFL	10	0,52	0,397	0,1668	0,1515	0,3531	0,1796	-0,0175	-0,0268	0,5856	1	-0,1777
BIODIESEL	11	-0,1123	-0,1458	-0,0418	-0,1073	-0,1223	-0,1762	-0,1554	0,0919	-0,1871	-0,1777	1

Las siguientes correlaciones son mayores de 0.5, se encontraron las siguientes correlaciones:

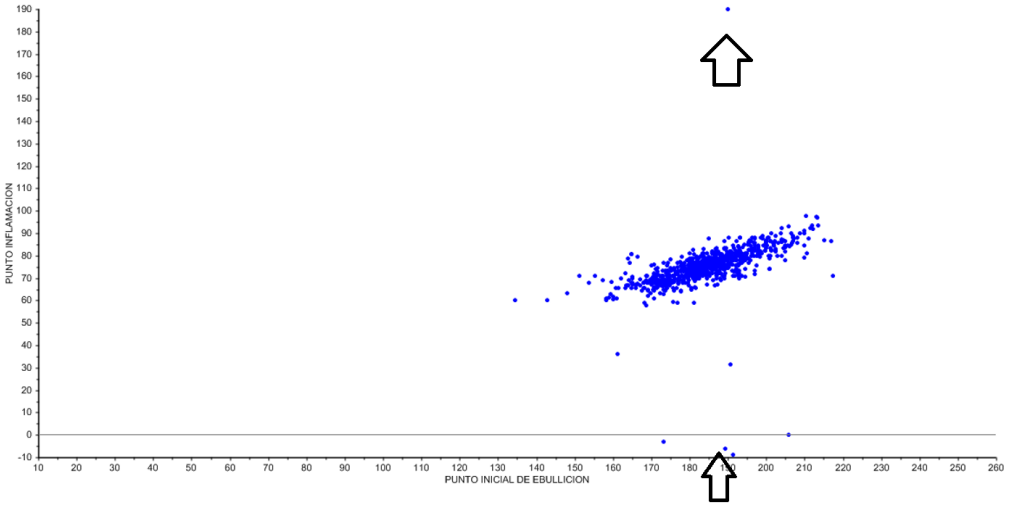
Punto inicial de ebullición vs viscosidad: En la figura 53 se observa que la correlación es directamente proporcional entre la viscosidad y el punto de inflamación. También nos indica que solo hay un grupo de análisis. Sin embargo podemos observar que hay un dato que está por fuera de especiaciones y se debe revisar la analítica o retirar del modelo de inflamación.

Figura 53. Correlación inicial de punto inicial de ebullición vs viscosidad



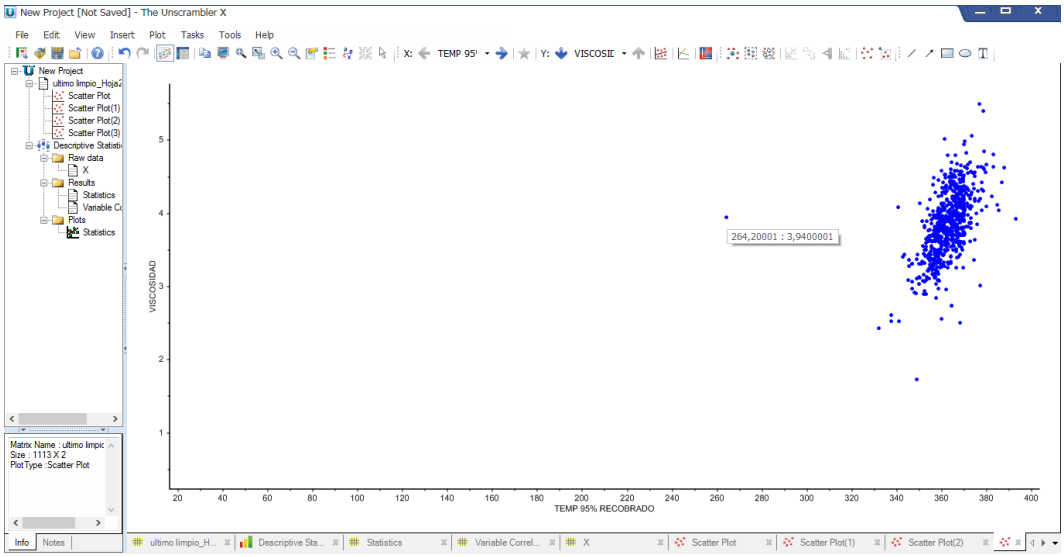
Punto inicial vs inflamación: en la figura 54 se observa la interacción en re estas propiedades. Se observa que varias muestras por fuera de parámetros, estas muestras son retiradas del modelo**.**

Figura 54. Correlación Punto inicial vs inflamación



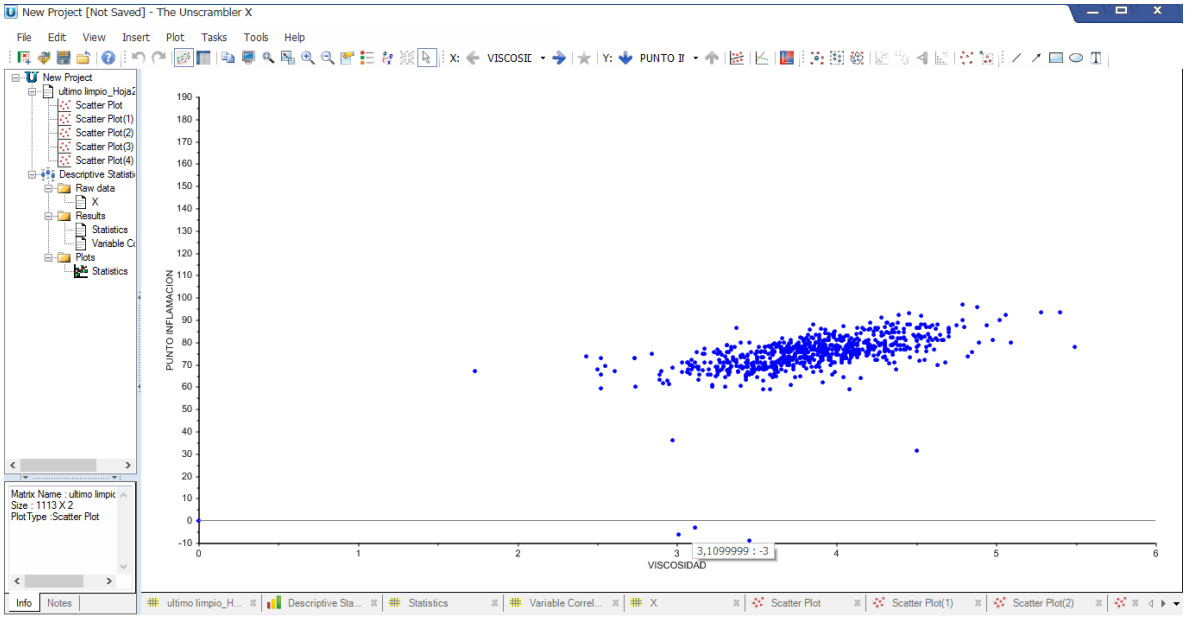
Temperatura 95% recobrado vs viscosidad: en la figura 55 nos muestras en interacción de los dos análisis. El software muestra claramente que hay una muestras retirada del punto central de análisis, esa muestra hay que revisarla si es correcta.

Figura 55. Correlación Temperatura 95% recobrado vs viscosidad



Punto inflamación vs viscosidad: en la figura 56 se observan que los datos que están fuera de parámetro hay que retirarlos del modelo

Figura 56. Correlación punto inflamación vs viscosidad



Según la analítica descriptiva y la versión de los gráficos se encuentran muestras que están por fuera de los parámetros de control, debido a esto hay que retirar las muestras que no tengan la analítica completa o que la analítica no cumpla con los rangos.

- **Depuración de base datos: se** retiraron del modelo 177 muestras que no tenían analítica completa.

Tabla 16. Muestras sin data analítica

	CetInd	CetNum	PUNTO INIC	TEMP 10%	TEMP 50%	TEMP 90%	TEMP 95%	PUNTO FIN	AROMATIC	POUR	API	VISCOSIDA	PUNTO INF	BIODIESEL	AZUFRE	blancos
RRI1534			190,6					375,3							0	12
RRI1533													74,4		3900	13
RRI1531													71,7		3800	13
RRI1530															3800	14
RRI1529	44		171,9					384,6			31,7				4200	10
RRI1528													70		4000	13
RRI1527													73,3		4000	13
RRI1526															4000	14
RRI1525	45		180,3					381,2			32,6				3700	10
RRI1524											31,7		69,4		0	12
RRI1523			181,1					379,7							4000	12
RRI1522	45		185,8					386,5			31,7				3900	10
RRI1501													72,2		3600	13
RRI1498													78,9		2900	13
RRI1396													64,4		3400	13
RRI1449													66,7		4000	13
RRI1441													71,1		3800	13
RRI1428													77,8		4100	13
RRI1427															4100	14
RRI1426													76,7		3900	13
RRI1421															3900	14
RRI1420													73,3		4000	13
RRI0288			214,1												4600	13
RRI0286															3600	14
RRI0284															3800	14
RRI0281															4600	14
RRI0280															4300	14

Nuevamente se corre el programa después del retiro de las muestras, y se revisa en la tabla 17 el reporte de estadístico y se observa grandes diferencia en los valores mínimos y máximos. La desviación estándar, la varianza y kurtosis son altas.

Tabla 17. Estadística después de la primera depuración

Statistics		PUNTO INIC	TEMP 10%	TEMP 50%	TEMP 90%	TEMP 95%	PUNTO FIN	SOUFRE	API	VISCOSIDA	PUNTO INFL	BIODIESEL
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
# of Missing	1	116,0000	185,0000	265,0000	186,0000	221,0000	119,0000	50,0000	134,0000	341,0000	240,0000	852,0000
Mean	2	184,7924	226,5923	287,9652	346,5530	362,3825	374,0841	0,1901	33,3877	3,8470	75,3532	1,9934
Max	3	253,3000	286,0000	586,0000	646,3000	407,5000	427,3000	0,7000	374,1000	5,4900	190,0000	2,9600
Min	4	10,0000	20,0000	29,5000	35,2000	0,0000	112,0000	0,0003	28,8000	0,0000	-9,0000	0,0000
Range	5	243,3000	266,0000	556,5000	611,1000	407,5000	315,3000	0,6997	345,3000	5,4900	199,0000	2,9600
Std Deviation	6	12,9266	14,8434	17,2486	17,7300	17,0506	11,2187	0,1706	11,0997	0,4711	9,6511	0,2504
Variance	7	167,0965	220,3268	297,5139	314,3541	290,7232	125,8595	0,0291	123,2022	0,2219	93,1442	0,0627
RMS	8	185,2435	227,0775	288,4807	347,0057	362,7830	374,2521	0,2554	35,1826	3,8757	75,9680	2,0091
Skewness	9	-2,3240	-5,5551	-0,9974	-3,7011	-15,0639	-13,3119	0,1391	29,7189	-0,7696	-0,8676	-4,0801
Kurtosis	10	34,0095	77,7560	206,1231	233,3137	292,3274	304,9654	-1,5062	910,6539	6,1068	44,0521	31,5745
Median	11	185,0000	226,7000	288,5000	346,6000	362,8000	373,6000	0,2273	33,0000	3,8400	75,6000	2,0000
Q1	12	178,0000	219,2750	284,3000	342,8000	358,2000	370,4000	0,0030	32,2000	3,5875	71,1000	1,9000
Q3	13	191,4000	234,6250	292,4000	351,0000	368,0000	378,0000	0,3400	33,8000	4,1300	79,4000	2,1000

En la tabla 18 se observa las muestras retiradas debido a que el parámetro reportado estaba por fuera de rango y el laboratorio no tenía muestra retenida para volver hacer la data analítica. Por ejemplo la muestras RRT5102 reporta un dato de punto de inflamación de 31.5 °C, sin embargo el punto de inflación del diésel según los históricos de preparación es mayor a 60°C.

Tabla 18. Muestras del modelo de diésel regular con analítica errónea

espectro	CetInd	CetNum	PUNTO INI	TEMP 10%	TEMP 50%	TEMP 90%	TEMP 95%	PUNTO FIN	AROMATIC	POUR	API	VISCOSIDA	PUNTO INF	BIODIESEL	AZUFRE
RRT5102	47	45	190,6	257,6	297,3	351,5	366,1		28,1	-12	31,5	4,5	31,5		23
RRT5088	25,5	47	186,1	238,3	299,7	353,8	369,8	372,7	25,5	-12	32,2	4,46	77,2		25
RRT5087	49	45	187,3	241,9	298,8	350,8	365,1	367,7	45	-12	32,2	4,5	77,8		19
RRT4963	48	48	181	286	588	350	368	378	26,1	-18	33,7	3,58	72,8	1,92	20
RRT4443	50	49	181,6	208,9	260,7	318,3	332,1	347,8	24,4	-21	37,6	2,43	73,9		7
RRT4361	51	50	211,6	254	301,5	357,5	373,6	384,3	21,1	0	32,4	5,06	92,2	0	48
RRT4328	49	48	201,3	242,3	293,2	349,1	367,3	377,8	23,4	-6	32,7	4,35	82,2	0	40
RRT4326	49	47	196,1	240,5	294,7	347,6	364,8	375,2	21,5	-9	32,7	4,51	86,7	1,5	81
RRT4323	49	46	177,1	224,1	286,2	350,8	372,7	378,3	22,8	-9	33,8	3,62	68,9	1	187
RRT4320	49		186,3	232,1	289,9	352,3	373,2	380	22,5	-6	33,5	3,93	74,4	1,1	193
RRI3897	49	50,8	183,5	226,9	289,4	345,2	361,4	361,4	23,4	-9	374,1	3,81	77		524
RRT3775	47	47	183,6	229,5	292,4	348,7	264,2	376,7	27,7	-6	32,6	3,94	75,6		425
RRI3755	47		171,7	230	267	332	348,9	365,1	26,4	-48	35,2	1,73	67		804
RRI3084	48	50,7	189,3	229,3	288,9	356,4	377,4	389,2	24,7	-6	34,7	3,01	-6		1889
RRI3083	48	48,1	173,2	209,4	270,4	331,1	349	361,2	24,9	-3	35,4	3,11	-3		2163
RRI3076	46	46,2	191,3	223,8	281,5	339,3	354,6	367,6	25,7	-9	33,1	3,45	-9		2369
RRT2923	46	49	161,1	201,3	275,2	340,7	358,5	368,4	18	-9	34,4	2,97	36,3		2245
RRI2189	46	44,5	181,9	225,4	288,5	353,4	372,9	279,2	28,5	-3	32,3	4,09	73,3		3250
RRT2173	45	43	176	22,7	29,5	35,2	368,8	381	27,7	-3	31,4		68,9		3708
RRI1105	47	44,1	210	241,6	301,2	372,2	393,1	395,1	30,8	-6	31	3,92	79		3970

Después de retirar las muestras, se corre nuevamente el Unscrambell. En la figura 57 se observa que el parámetro del 90% de temperatura de recobrado está en 650°C sin embargo la temperatura debe estar por debajo de 380°C.

Figura 57. Gráfico de cajas y bigotes después de la primera de la segunda depuración de datos

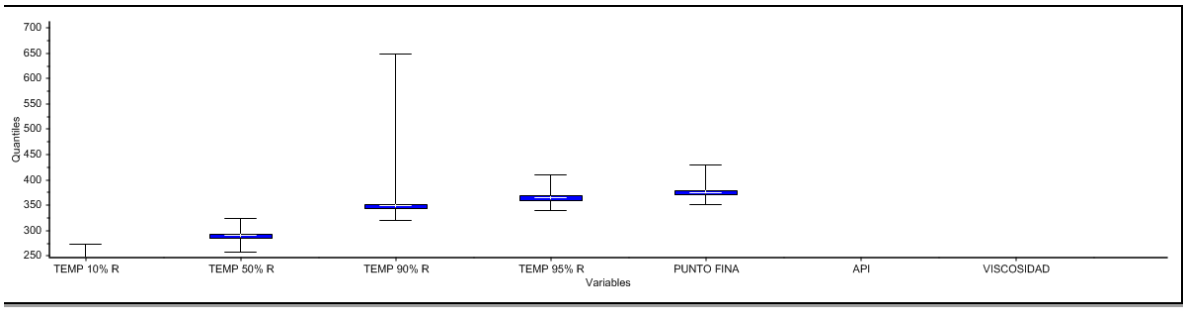


Tabla 19. Estadística despues del retiro de muestras con analitica erronea

Statistics		PUNTO INIC	TEMP 10%	TEMP 50%	TEMP 90%	TEMP 95%	PUNTO FIN	API	VISCOSIDA	PUNTO INFL	BIODIESEL
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
# of Missing	1	1,0000	61,0000	139,0000	61,0000	96,0000	0,0000	10,0000	202,0000	166,0000	691,0000
Mean	2	184,8535	226,7829	288,1858	347,1194	363,1362	374,4245	33,0618	3,8522	75,7660	2,0187
Max	3	253,3000	270,9000	322,7000	646,3000	407,5000	427,3000	75,5000	5,4900	190,0000	2,9600
Min	4	134,5000	179,8000	254,8000	317,2000	337,5000	349,9000	28,8000	2,5000	57,8000	1,5100
Range	5	118,8000	91,1000	67,9000	329,1000	70,0000	77,4000	46,7000	2,9900	132,2000	1,4500
Std Deviation	6	11,6351	11,0955	6,6995	12,0086	7,2729	6,8084	2,1177	0,4375	7,5725	0,1557
Variance	7	135,3751	123,1106	44,8833	144,2060	52,8954	46,3543	4,4846	0,1914	57,3425	0,0243
RMS	8	185,2190	227,0539	288,2635	347,3268	363,2090	374,4864	33,1294	3,8769	76,1430	2,0247
Skewness	9	0,1347	0,0945	-0,2262	17,5659	0,3288	0,6332	13,3190	0,0430	4,4846	0,6886
Kurtosis	10	1,9398	0,3392	1,9911	436,3036	1,9217	4,3291	248,8223	0,4950	65,6163	5,4345
Median	11	185,0000	226,6000	288,4000	346,5000	362,6500	373,6000	33,0000	3,8350	75,6000	2,0000
Q1	12	178,0000	219,2000	284,3500	342,8000	358,2250	370,4000	32,2000	3,5900	71,1000	1,9200
Q3	13	191,4000	234,2000	292,3500	350,8000	367,9000	377,9000	33,8000	4,1300	79,4000	2,1000

Nuevamente se realiza revisión de los parámetros de todas las muestras, en la tabla 20 se encuentran 6 muestras con analítica por fuera de rango y se procedió a retirar del modelo

Tabla 20. Tercera depuración de datos, muestras con analítica errónea

espectro	CetInd	CetNum	PUNTO INICI	TEMP 10% R	TEMP 50% R	TEMP 90% R	TEMP 95% R	PUNTO FINA	AROMATICO	POUR	API	VISCOSIDAD	PUNTO INFL	BIODIESEL	AZUFRE
RRI4042	57		221,8	252,7	322,7	390,1	407,5	427,3	21,6	-18	34,2	3,18			236
RRI2702	47		184,9	223,2	289,2	646,3	361,3	372,4			32,7				
RRI1499	45		190	233,5	301,1	358,1	375,2	380,5			30,9		190		3100
RRI2515	19		192,7	243,8	289,8	347,5	362	375,5			32,9		71,1		2600
RRM0474	45	44,5	186,7	224,4		346,3		378	0,8	-3	32	3,83	80		4643
RRM0366	45	45	193,1	226,7		352,7		380,3	0,8	-6	31,7	3,74	78		4808

- **Informe final de revisión del modelo:** las muestras fueron retiradas, el comportamiento de la data analítica quedo estable y los datos son representativos.

La herramienta Unscrambell es una herramienta muy poderosa y de fácil operación para realizar revisión de gran volumen de datos analíticos, es una herramienta muy rápida para generación de gráficas, y correlaciones lo cual ayuda a realizar la revisión de los análisis de un forma más rápida y confiable.

Estadística descriptiva final

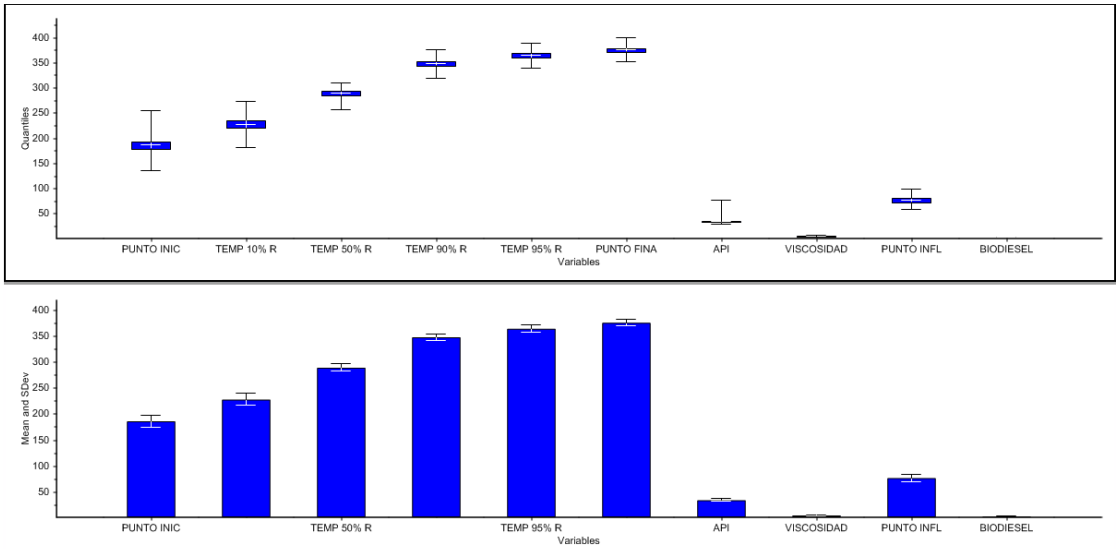
En la tabla 21 está registrado el resultado de la analítica después del proceso de la depuración.

Tabla 21. Estadística descriptiva final

Statistics		PUNTO INIC	TEMP 10%	TEMP 50%	TEMP 90%	TEMP 95%	PUNTO FIN	API	VISCOSIDA	PUNTO INFL	BIODIESEL
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
# of Missing	1	1,0000	61,0000	137,0000	61,0000	94,0000	0,0000	10,0000	199,0000	164,0000	685,0000
Mean	2	184,8089	226,7302	288,1083	346,7097	363,0723	374,3518	33,1070	3,8536	75,6221	2,0204
Max	3	253,3000	270,9000	309,3000	374,4000	388,0000	397,9000	75,5000	5,4900	97,8000	2,9600
Min	4	134,5000	179,8000	254,8000	317,2000	337,5000	349,9000	28,8000	2,5000	57,8000	1,5100
Range	5	118,8000	91,1000	54,5000	57,2000	50,5000	48,0000	46,7000	2,9900	40,0000	1,4500
Std Deviation	6	11,9167	11,2793	6,7258	6,5245	7,2126	6,6862	2,5389	0,4440	6,4543	0,1689
Variance	7	142,0086	127,2229	45,2361	42,5691	52,0211	44,7046	6,4461	0,1972	41,6575	0,0285
RMS	8	185,1923	227,0103	288,1867	346,7711	363,1438	374,4114	33,2041	3,8791	75,8967	2,0274
Skewness	9	0,2262	0,0723	-0,4808	0,0372	0,0790	0,1693	12,7315	0,0656	0,1981	1,0790
Kurtosis	10	2,9179	0,7160	1,8991	1,6439	0,7498	1,0927	202,8942	0,6596	0,3606	7,1765
Median	11	185,0000	226,6000	288,4000	346,5000	362,6500	373,6000	33,0000	3,8400	75,6000	2,0000
Q1	12	178,0000	219,1000	284,3000	342,8000	358,2000	370,4000	32,2000	3,5900	71,1000	1,9100
Q3	13	191,4000	234,2000	292,3000	350,7000	367,9000	377,8750	33,8000	4,1300	79,4000	2,1000

En la figura 58 se observa que los rangos disminuyeron considerablemente respecto la estadística inicial.

Figura 58. Cajas y bigotes finales de estadística descriptiva



COMPARATIVO DE LA ANALITICA INICIAL Y FINAL

En las tablas encontradas a continuación está registrado los datos iniciales y finales de la depuración de los datos analíticos realizado con el software Unscrambell. La diferencia entre inicial y final. El análisis fue éxito porque se encontraron grandes diferencias entre los datos iniciales y finales. Esto ayuda que la operación del analizador en línea sea confiable y el personal de operaciones crea en los datos reportados por en analizadores en el línea

Tabla 22. Comparativo inicial y final. Parámetro de punto inicial y temperatura 10%

	PUNTO INICIAL DE EBULLICION			**TEMP 10% RECOBRADO**		
	INICIAL	**FINAL**	**MEJORO**	**INICIAL**	**FINAL**	**MEJORO**
# of Missing	116,0	1,0	-115,0	185,0	61,0	-124,0
Mean	184,8	184,8	0,0	226,6	226,7	0,1
Max	253,3	253,3	0,0	286,0	270,9	-15,1
Min	10,0	134,5	124,5	20,0	179,8	159,8
Range	243,3	118,8	-124,5	266,0	91,1	-174,9
Std Deviation	12,9	11,9	-1,0	14,8	11,3	-3,6
Variance	167,1	142,0	-25,1	220,3	127,2	-93,1
RMS	185,2	185,2	-0,1	227,1	227,0	-0,1
Skewness	-2,3	0,2	2,6	-5,6	0,1	5,6
Kurtosis	34,0	2,9	-31,1	77,8	0,7	-77,0
Median	185,0	185,0	0,0	226,7	226,6	-0,1
Q1	178,0	178,0	0,0	219,3	219,1	-0,2
Q3	191,4	191,4	0,0	234,6	234,2	-0,4

Tabla 23. Comparativo inicial y final. Parámetro de temperatura 50% y temperatura 10%

	TEMP 50% RECOBRADO			TEMP 90% RECOBRADO		
	INICIAL	FINAL	MEJORO	INICIAL	FINAL	MEJORO
# of Missing	265,0	137,0	-128,0	186,0	61,0	-125,0
Mean	288,0	288,1	0,1	346,6	346,7	0,2
Max	586,0	309,3	-276,7	646,3	374,4	-271,9
Min	29,5	254,8	225,3	35,2	317,2	282,0
Range	556,5	54,5	-502,0	611,1	57,2	-553,9
Std Deviation	17,2	6,7	-10,5	17,7	6,5	-11,2
Variance	297,5	45,2	-252,3	314,4	42,6	-271,8
RMS	288,5	288,2	-0,3	347,0	346,8	-0,2
Skewness	-1,0	-0,5	0,5	-3,7	0,0	3,7
Kurtosis	206,1	1,9	-204,2	233,3	1,6	-231,7
Median	288,5	288,4	-0,1	346,6	346,5	-0,1
Q1	284,3	284,3	0,0	342,8	342,8	0,0
Q3	292,4	292,3	-0,1	351,0	350,7	-0,3

En la tabla 24 y en la figura 59 encontramos que la kurtosis de la temperatura al 95% de recobrado inicialmente estaba 292.3, y después de realizar la depuración bajo 0.7. Esto nos ayuda porque le modelo se va comportar estable.

Tabla 24. Comparativo inicial y final. Parámetro de punto final y temperatura 95%

	TEMP 95% RECOBRADO			PUNTO FINAL EBULLICION		
	INICIAL	FINAL	MEJORO	INICIAL	FINAL	MEJORO
# of Missing	221,0	94,0	-127,0	119,0	0,0	-119,0
Mean	362,4	363,1	0,7	374,1	374,4	0,3
Max	407,5	388,0	-19,5	427,3	397,9	-29,4
Min	0,0	337,5	337,5	112,0	349,9	237,9
Range	407,5	50,5	-357,0	315,3	48,0	-267,3
Std Deviation	17,1	7,2	-9,8	11,2	6,7	-4,5
Variance	290,7	52,0	-238,7	125,9	44,7	-81,2
RMS	362,8	363,1	0,4	374,3	374,4	0,2
Skewness	-15,1	0,1	15,1	-13,3	0,2	13,5

	TEMP 95% RECOBRADO			PUNTO FINAL EBULLICION		
	INICIAL	FINAL	MEJORO	INICIAL	FINAL	MEJORO
Kurtosis	292,3	0,7	-291,6	305,0	1,1	-303,9
Median	362,8	362,7	-0,2	373,6	373,6	0,0
Q1	358,2	358,2	0,0	370,4	370,4	0,0
Q3	368,0	367,9	-0,1	378,0	377,9	-0,1

Figura 59. Histograma de temperatura del 95 antes y después de la revisión de la descriptiva.

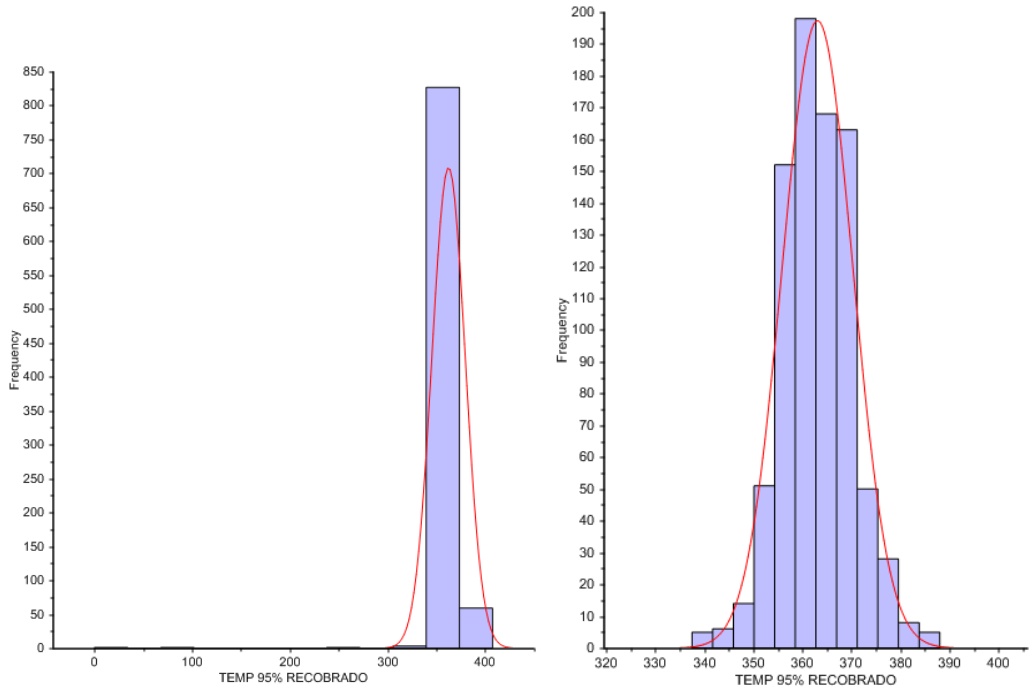


Tabla 25. Comparativo inicial y final. Parámetro de gravedad API y viscosidad

	API			VISCOSIDAD		
	INICIAL	FINAL	MEJORO	INICIAL	FINAL	MEJORO
# of Missing	134,00	10,00	-124,00	341,00	199,00	-142,00
Mean	33,39	33,11	-0,28	3,85	3,85	0,01
Max	374,10	75,50	-298,60	5,49	5,49	0,00
Min	28,80	28,80	0,00	0,00	2,50	2,50
Range	345,30	46,70	-298,60	5,49	2,99	-2,50
Std Deviation	11,10	2,54	-8,56	0,47	0,44	-0,03

	API			VISCOSIDAD		
	INICIAL	**FINAL**	**MEJORO**	**INICIAL**	**FINAL**	**MEJORO**
Variance	123,20	6,45	-116,76	0,22	0,20	-0,02
RMS	35,18	33,20	-1,98	3,88	3,88	0,00
Skewness	29,72	12,73	-16,99	-0,77	0,07	0,84
Kurtosis	910,65	202,89	-707,76	6,11	0,66	-5,45
Median	33,00	33,00	0,00	3,84	3,84	0,00
Q1	32,20	32,20	0,00	3,59	3,59	0,00
Q3	33,80	33,80	0,00	4,13	4,13	0,00

Tabla 26 Comparativo inicial y final. Parámetro punto de inflamación y biodiesel

	PUNTO INFLAMACION			BIODIESEL		
	INICIAL	**FINAL**	**MEJORO**	**INICIAL**	**FINAL**	**MEJORO**
# of Missing	240,000	164,000	-76,000	852,000	685,000	-167,000
Mean	75,353	75,622	0,269	1,993	2,020	0,027
Max	190,000	97,800	-92,200	2,960	2,960	0,000
Min	-9,000	57,800	66,800	0,000	1,510	1,510
Range	199,000	40,000	-159,000	2,960	1,450	-1,510
Std Deviation	9,651	6,454	-3,197	0,250	0,169	-0,082
Variance	93,144	41,658	-51,487	0,063	0,029	-0,034
RMS	75,968	75,897	-0,071	2,009	2,027	0,018
Skewness	-0,868	0,198	1,066	-4,080	1,079	5,159
Kurtosis	44,052	0,361	-43,692	31,575	7,177	-24,398
Median	75,600	75,600	0,000	2,000	2,000	0,000
Q1	71,100	71,100	0,000	1,900	1,910	0,010
Q3	79,400	79,400	0,000	2,100	2,100	0,000

Correlaciones de variables: todas las correlaciones que estén por encima de 0.5 son revisadas gráficamente para revisar si hay diferentes grupos en una sola analítica.

Tabla 27. Correlaciones finales después de depuración

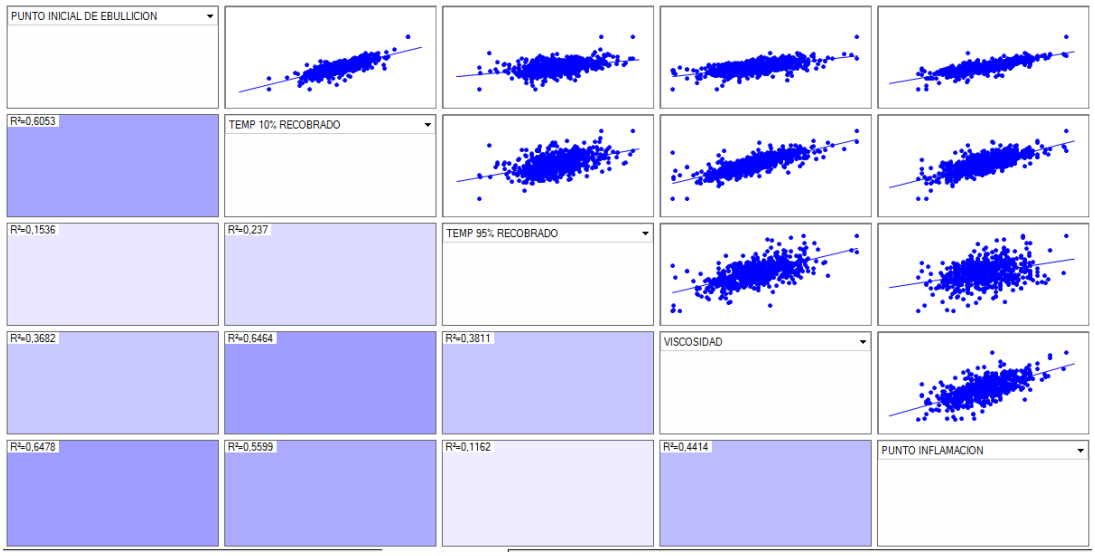
Variable Corr		PUNTO INIC	TEMP 10%	TEMP 50%	TEMP 90%	TEMP 95%	PUNTO FIN	API	VISCOSIDA	PUNTO INFL	BIODIESEL
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
PUNTO INIC	1	1	0,778	0,5112	0,4065	0,3919	0,3461	-0,0649	0,6068	0,8049	0,2121
TEMP 10%	2	0,778	1	0,7548	0,4433	0,4868	0,282	-0,1022	0,804	0,7483	0,1692
TEMP 50%	3	0,5112	0,7548	1	0,7328	0,6291	0,5134	-0,1453	0,834	0,5537	0,1919
TEMP 90%	4	0,4065	0,4433	0,7328	1	0,9128	0,819	-0,1755	0,6226	0,3435	0,1692
TEMP 95%	5	0,3919	0,4868	0,6291	0,9128	1	0,8486	-0,1312	0,6173	0,3409	0,0837
PUNTO FIN	6	0,3461	0,282	0,5134	0,819	0,8486	1	-0,1425	0,4153	0,2577	0,0989
API	7	-0,0649	-0,1022	-0,1453	-0,1755	-0,1312	-0,1425	1	-0,2261	-0,1026	0,3623
VISCOSIDA	8	0,6068	0,804	0,834	0,6226	0,6173	0,4153	-0,2261	1	0,6644	0,1207
PUNTO INFL	9	0,8049	0,7483	0,5537	0,3435	0,3409	0,2577	-0,1026	0,6644	1	0,1152
BIODIESEL	10	0,2121	0,1692	0,1919	0,1692	0,0837	0,0989	0,3623	0,1207	0,1152	1

En la figura 60 están graficadas las siguientes correlaciones.,

- Punto inicial Vs Temperatura 10%
- Punto inicial Vs Temperatura 95%
- Punto inicial Vs viscosidad
- Punto inicial Vs inflamación
- Temperatura 10% Vs Temperatura 95%
- Temperatura 10% Vs viscosidad
- Temperatura 10% Vs inflamación
- Temperatura 95% vs Viscosidad
- Temperatura 95% vs inflamación
- Viscosidad vs punto inflamación

Se logró observar que no quedaron muestras lejos de la zona de concentración de datos

Figura 60. Correlaciones finales



Histogramas:

En la figura 61 se puede observar que la data analítica está distribuida desde 2.5 hasta 5.1 lo cual nos indica que el modelo va tener un comportamiento estable porque tiene mayor concentración de análisis en el punto de control de viscosidad. También en la figura 62 y figura 63 observamos el histograma de punto de inflamación y biocombustible. En el histograma de biocombustible podemos observar que la población del modelo tiene mayor población de muestras entre 2 a 2.1% de biocombustible lo cual nos está mostrando que debemos actualizar el modelo para con concentraciones mayores y menores para tener mejor estabilidad.

Figura 61. Histograma de viscosidad

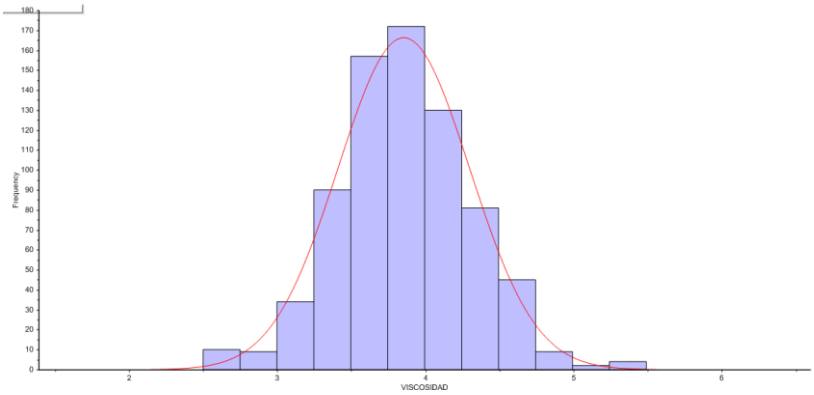


Figura 62. Histograma punto inflamación

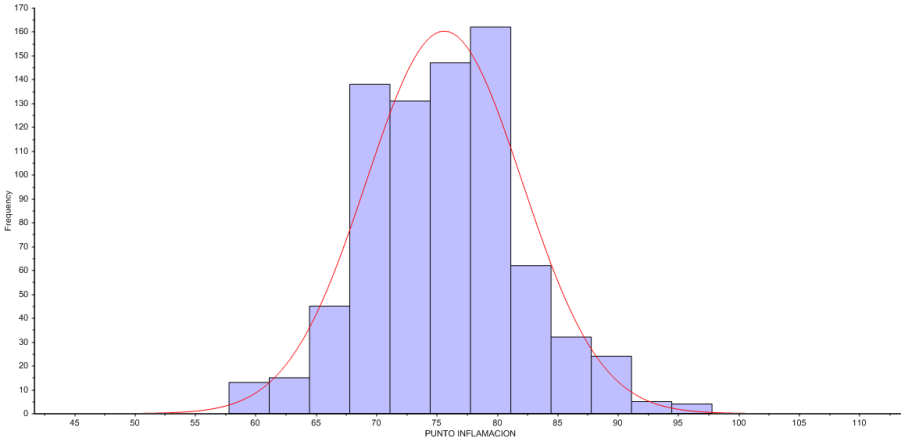
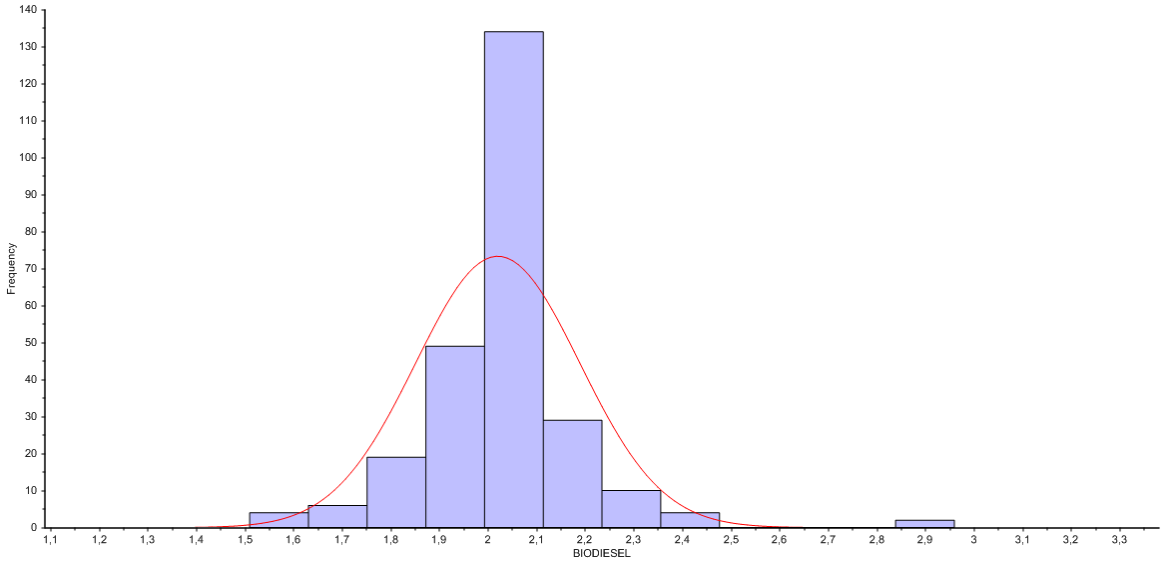


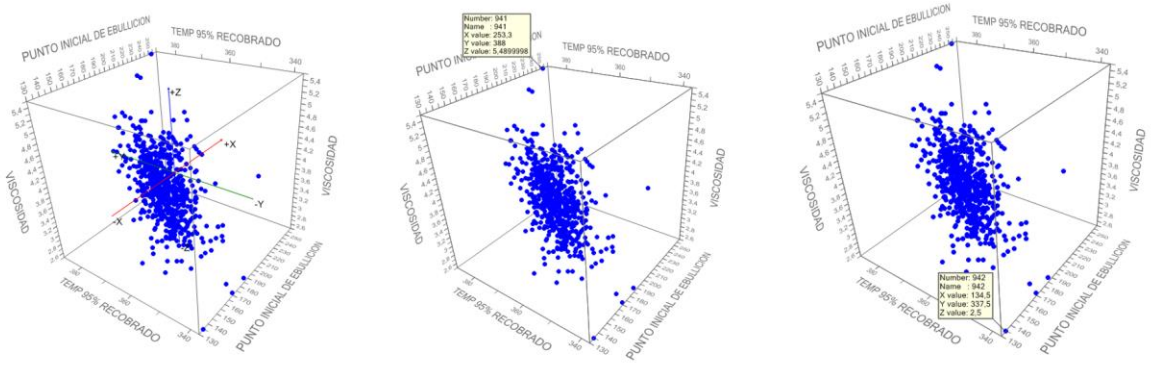
Figura 63. Histograma de biodiesel



Análisis 3D de muestras: Esta grafica podemos observar la interacción que hay en tres análisis. Esto nos ayuda para revisar que analítica está por fuera de rangos y el comportamiento de esa analítica.

Análisis 3D de parámetro de punto inicial de ebullición Vs viscosidad Vs temperatura del 95 recobrado. En la figura 64 podemos observar que en la parte superior hay un dato que está muy lejos y por fuera de la caja , debido a esto revisamos los datos de la analítica y la muestra estaba dentro parámetros de calidad y las muestras son de mezclas atípicas pero ayudan a la robustez del modelo

Figura 64. Análisis 3D de parámetro de punto inicial de ebullición Vs viscosidad Vs temperatura del 95 recobrado



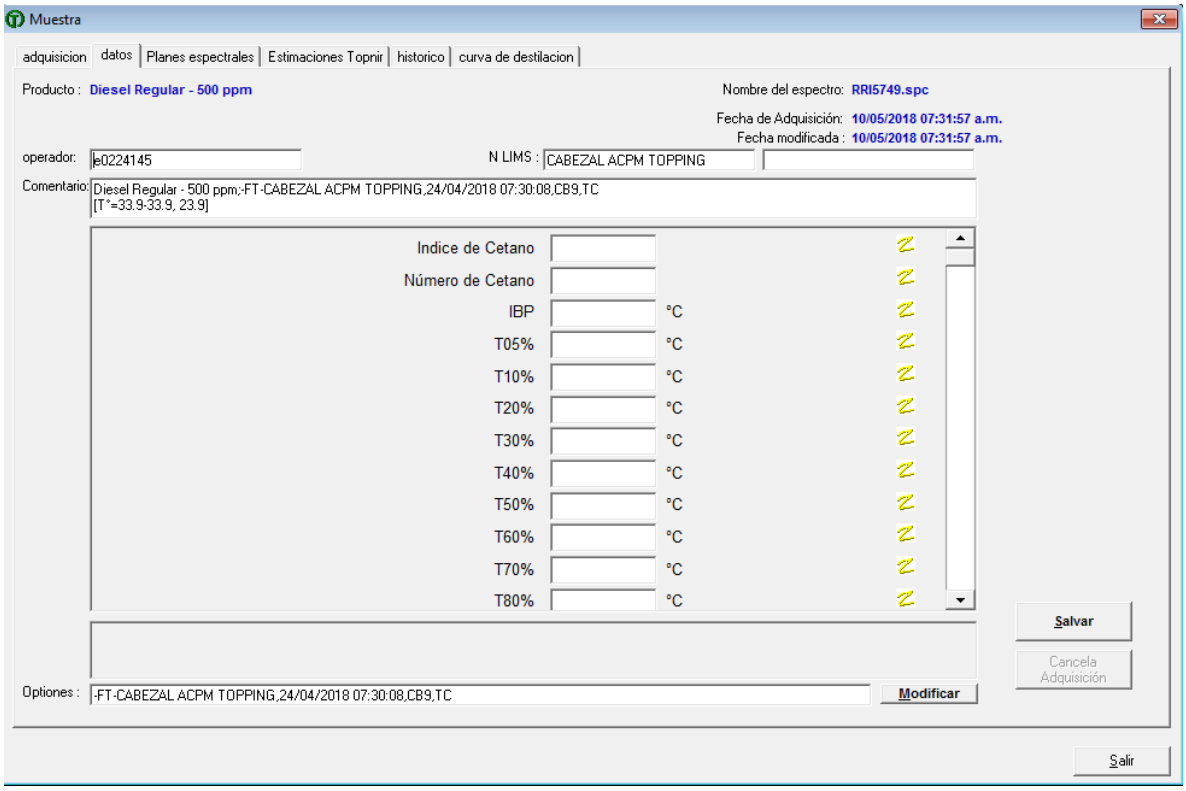
5.3 REALIZAR VERIFICACIÓN DEL MANTENIMIENTO Y/O ACTUALIZACIÓN DEL MODELO DEL MODELO SEGÚN ESTÁNDARES ASTM

Para realizar la verificación del mantenimiento y/o actualización del modelo según los estándares ASTM se debe realizar los siguientes:

- Revisar los datos de la analítica de las muestras que se encuentran en el modelo y de las muestras que se utilizaran en la actualización del modelo,
- Realizar la inclusión de las muestra al modelo
- Actualización de modelo
- Actualización de las cajas espectrales y cambio de los limites
- Revisión de reproducibilidad TopNIR vs ASTM
- Trasferir el nuevo modelo de analizador de laboratorio al analizador en línea y realizar pruebas en línea del funcionamiento

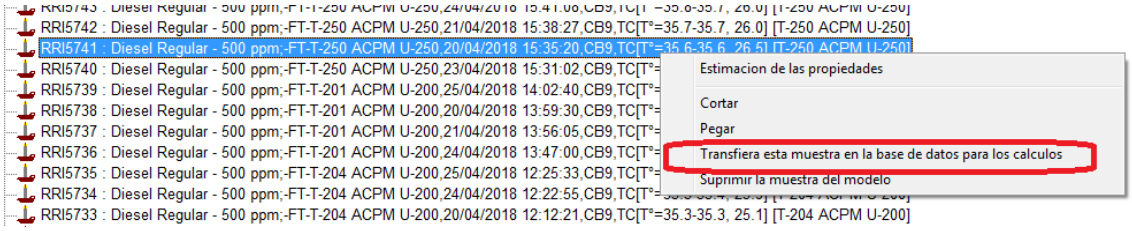
5.3.1 Revisión de las muestras. En el software de TopLab de laboratorio se deben revisar que todas las muestras tengan los datos de calidad completos, en la figura 65 las casilla deben estar llenas con los datos de calidad reportados en el analizador principal.

Figura 65. Incluir datos de calidad de la muestra



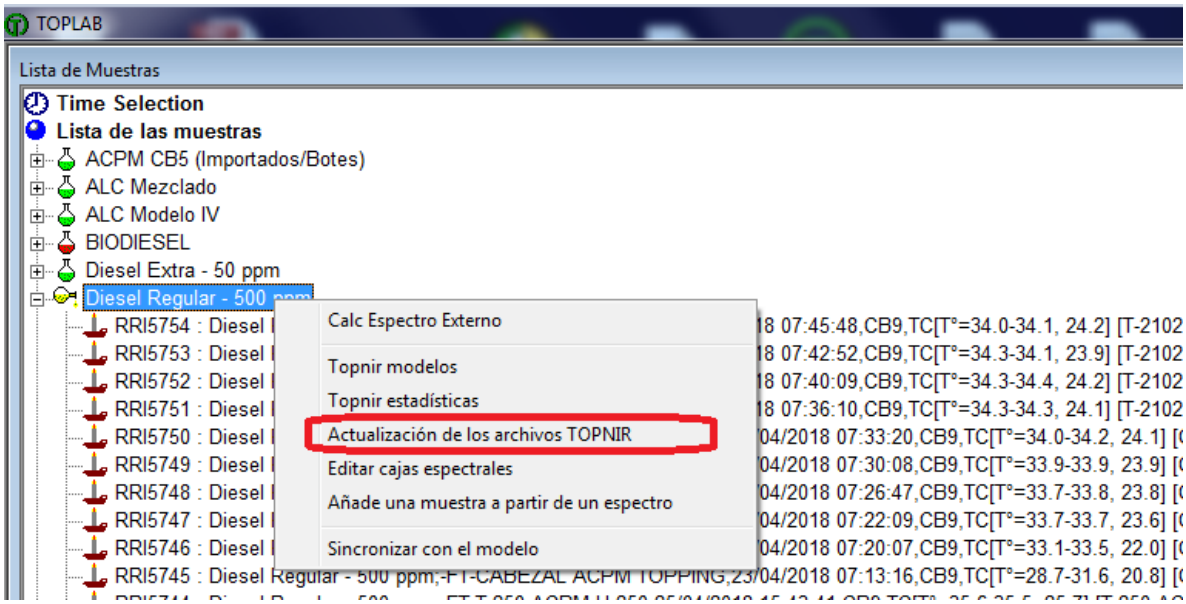
5.3.2 Inclusión de las muestras dentro del modelo En el software TopLab como se muestra en la figura 66 como se hace para incluir ir las muestras dentro del modelo se realiza dando clic derecho en la muestra y clic izquierdo en el menú “trasfiera esta muestra en la base datos para cálculo”.

Figura 66. Inclusión de muestra en el modelo



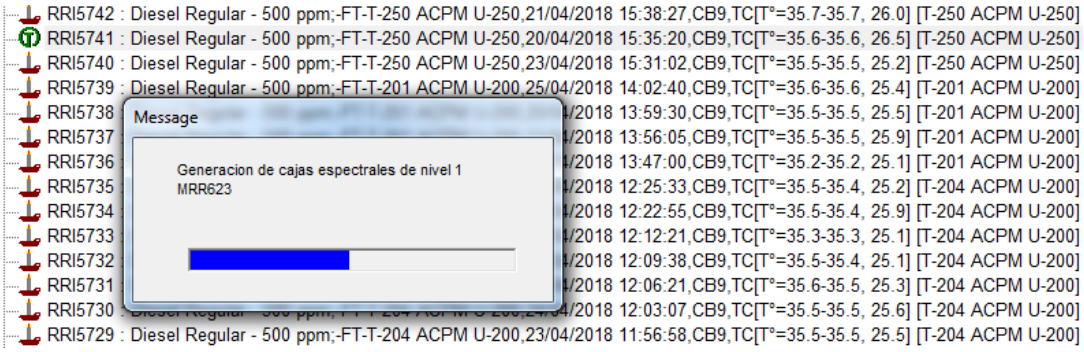
5.3.3 Actualización de modelo Para actualizar o después de realizar mantenimiento del modelo con las nuevas muestras, el paso siguiente es realizar "actualización de los archivos TopNIR". Para realizarlo ver Figura 67 se da clic derecho en el archivo del modelo y clic en actualización de los archivos TopNIR.

Figura 67. Actualización de archivos del modelo matemático



Con la actualización de los archivos TopNIR, el software realiza actualización de la cajas espectrales con la nuevas muestras incluidas ver Figura 68

Figura 68. Generación de cajas espectrales

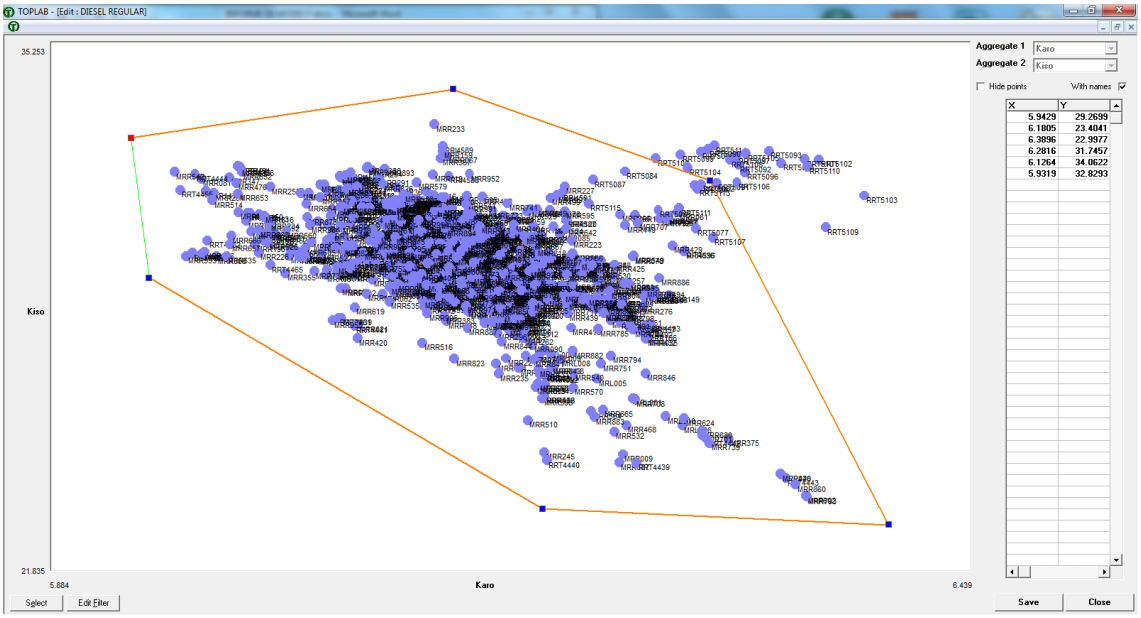


Fuente. Analizador de laboratorio

5.3.4 Actualización de las cajas espectrales y cambio de los límites Una vez incluidas las muestras en las cajas espectrales, se deben ajustar las cajas espectrales para que las muestras nuevas sean incluidas dentro de la caja.

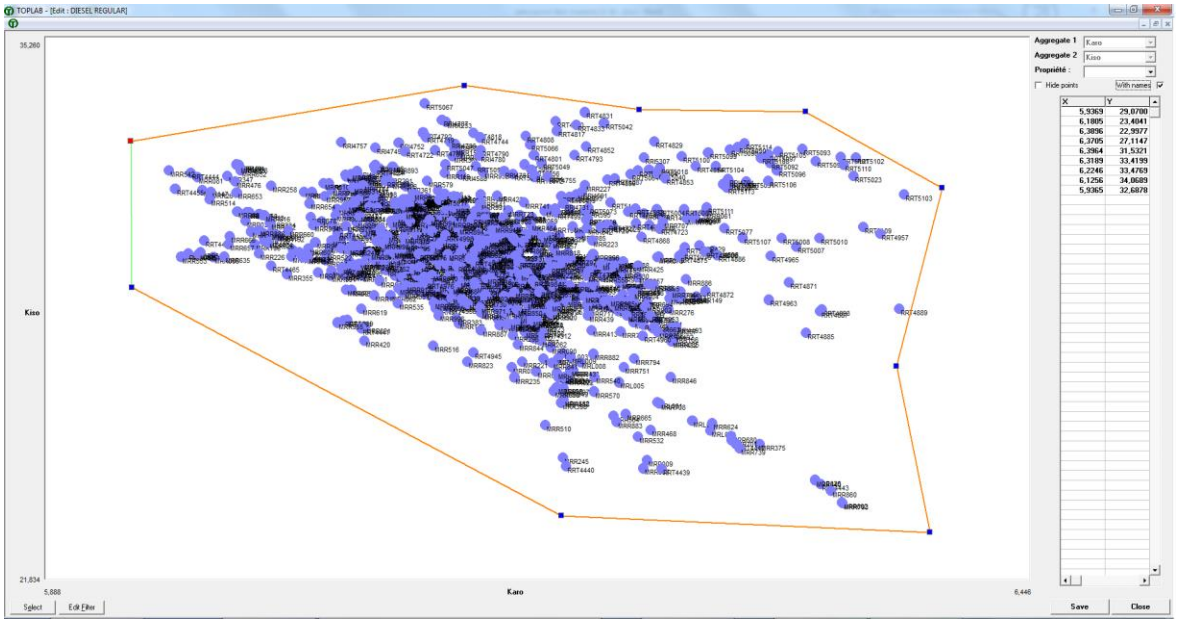
En la Figura 69 se observa la caja con las nuevas muestras y las muestras que están por fuera de la caja son las nuevas muestras incluidas en el modelo.

Figura 69. Cajas espectrales sin actualizar



Al incluir las muestras en el modelo las cajas espectrales se mueve para poder incluir las nuevas muestras. Como se observa en la figura 70

Figura 70. Se realiza inclusión de las muestras dentro de la caja espectral.



5.3.5 Revisión de reproducibilidad TopNIR vs ASTM Para realiza esta revisión el Software TopLab tiene una herramienta llamada estadística, sin embargo este es paso muy delicado debido a que las muestras ya están dentro del modelo, y no se pueden retirar muestras que estén dentro del modelo inicial por que causaría falla total del modelo. Por eso es de suma importancia de antes de subir una muestra se debe estar seguro de la calidad de los análisis realizados. También tener un histórico de las muestras que se utilizaron en el modelo inicial.

Se realizó actualización del modelo y revisión de la reproducibilidad entre el modelo antiguo y el modelo actualizado, en la tabla 28 se evidencia que la reproducibilidad bajo. También cabe resaltar que la reproducibilidad TOPNIR es menor que la reproducibilidad máxima permitida por las normas ASTM. Esto se traduce que el modelo va tener una mejor exactitud y precisión

Tabla 28. Comparativo entre reproducibilidad modelo antiguo y modelo actualizado

	REPRODUCIBILIDAD MODELO ANTIGUO		REPRODUCIBILIDAD MODELO ACTUALIZADO		NORMA
PROPIEDADES	**TOPNIR**	**MAXIMA PERMIMITIDA POR ASTM**	**TOPNIR**	**MAXIMA PERMIMITIDA POR ASTM**	
INDICE DE CETANO	4,14	5,62	1,02	1,34	ASTM D 4737
NUMERO DE CETANO	4,98	6,17	2,49	3,23	ASTM D 613
DESTILACION T95	10,61	14,58	6,02	7,96	ASTM D 86
AROMATICOS	4,95	6,43	3,28	4,28	ASTM D 5186
PUNTO DE INFLAMACION	12,15	16,45	6,01	7,88	ASTM D 93/56
VISCOSIDAD 40 C	0,495	0,637	0,293	0,378	ASTM D 445
CONTENIDO DE BIODIESEL	0,688	0,915	0,465	0,609	EN14078

Se utiliza la herramienta estadística, que se encuentra en el software TopLab figura 71,

Figura 71. Herramientas del software TopLab

La herramienta de estadística realiza comparativos entre los datos de las muestras reportadas por el laboratorio y por las inferencias realizadas con el nuevo modelo.

Una vez realiza los comparativos el software reporta cuales son las muestras que tienen inconvenientes y pueden causar que el modelo tenga mayores desviaciones o punto fuera de la caja calculados ver figura 72.

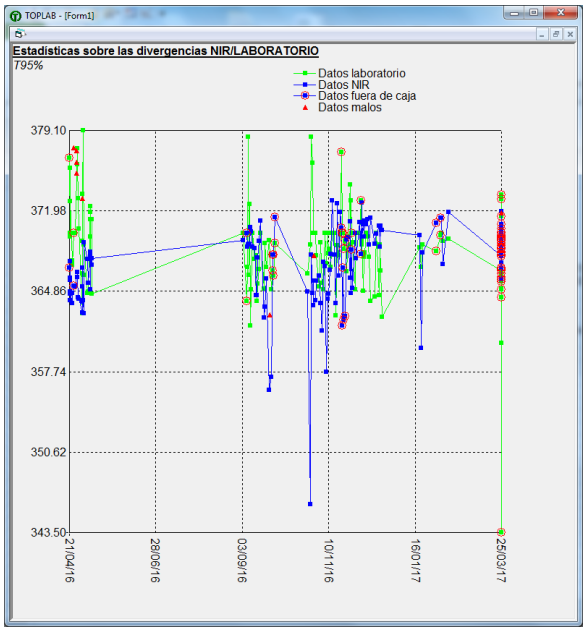
Figura 72. Reporte estadístico del software TopLab

TOPLAB - [Form1]

Parametros	Valor	Info
Información sobre los datos		
Producto		Diesel Regular - 500 ppm
Propiedad		T95%
ASTM		D86
Reproducibilidad ASTM		
Principio de período		08/04/2016
Final de período		02/05/2017
Método		Con fuera de caja y atipicas
Estadísticas sobre las divergencias NIR/L/		
Media (Inclinación)	-1.29	
Media abs	4.03	
Divergencia Máxima	25.11	Maximo ± 0.00 (Muestras :RRT5112)
2nd Divergencia máxima	-23.02	Maximo ± 0.00 (Muestras :RRT4945)
Desviación típica	5.41	
Seguimiento de las divergencias	146	/ 181 Muestras
Puntos fuera de caja calculados	51, 0e	RRT5114,RRT5112,RRT5110,RRT5109,RRT5108,RRT5106,RRT5105,RR
Puntos fuera de caja no calculados	0	
Puntos dentro de caja no calculados	0	
Divergencia atipica	0	
Reproducibilidad TOPNIR	10.61	Maximo ± 0.00
Desviacion Maxima Permitida	14.58	Maximo ± 0.00
Prueba del Rho	0.583	

Para mejor entendimiento el software nos muestra una gráfica de divergencias. En la cual podemos determinar cual muestra tiene mayor desfase. Si la muestra está muy desfasada hay que revisar la calidad de los análisis.

Figura 73. Estadística de divergencia entre muestra laboratorio y NIR



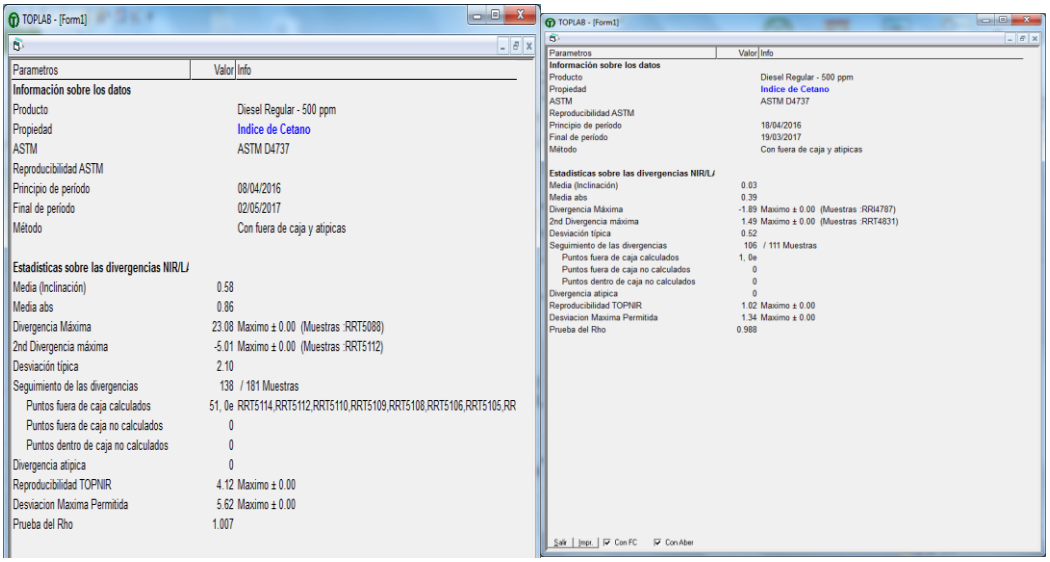
Esos puntos que están por fuera de la caja, muestras con mayor desviación reportados en la figura 73 se le hacen el siguiente tratamiento:

- Se revisa la analítica de cada muestra, si la analítica no es coherente con la calidad del producto, se realiza nuevamente analítica completa a la muestra
- Se revisa el espectro, teniendo en cuenta la forma, amplitud y picos del espectro.
- nuevamente se generan los archivos del modelo, asegurando que las muestras ya estén corregidas toma nuevamente el espectro, y se carga cada muestra,
- si la muestra continúa por fuera de parámetros, se revisa la ubicación de la caja espectral. Y se define si es muestra típica o atípica. Si la muestra esta
- atípica se puede retirar del modelo y volver generar nuevo modelo.

Una vez el modelo no tenga muestras con puntos por fuera de la caja, se genera el nuevo modelo y se carga hacia el analizador en línea. En las figuras 74, 75, 76, 77, 78, 79 y 80 se encuentra a la izquierda son la estadística con muestras fuera de caja y la figura de la derecha después de realizar depuración de los datos

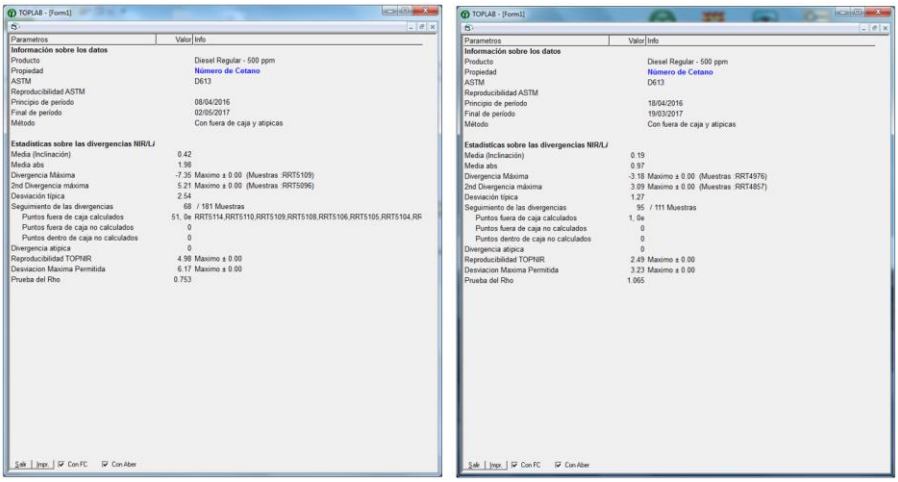
ÍNDICE DE CETANO:

Figura 74. Estadística antes y después parámetro índice cetano



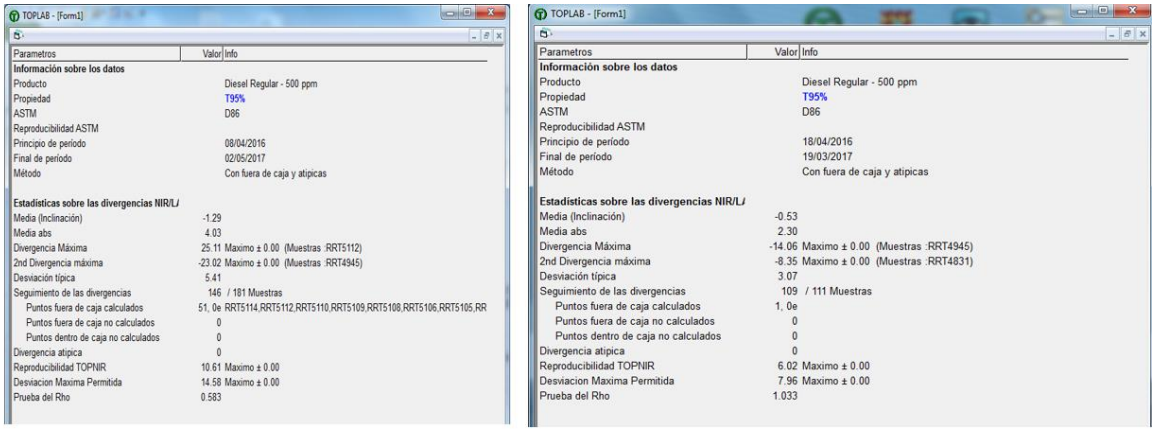
NUMERO DE CETANO

Figura 75. Estadística antes y después parámetro número cetano



Temperatura del 95% de recobrado:

Figura 76. Estadística antes y después parámetro de temperatura 95% de recobrado



TOPLAB - [Form1]

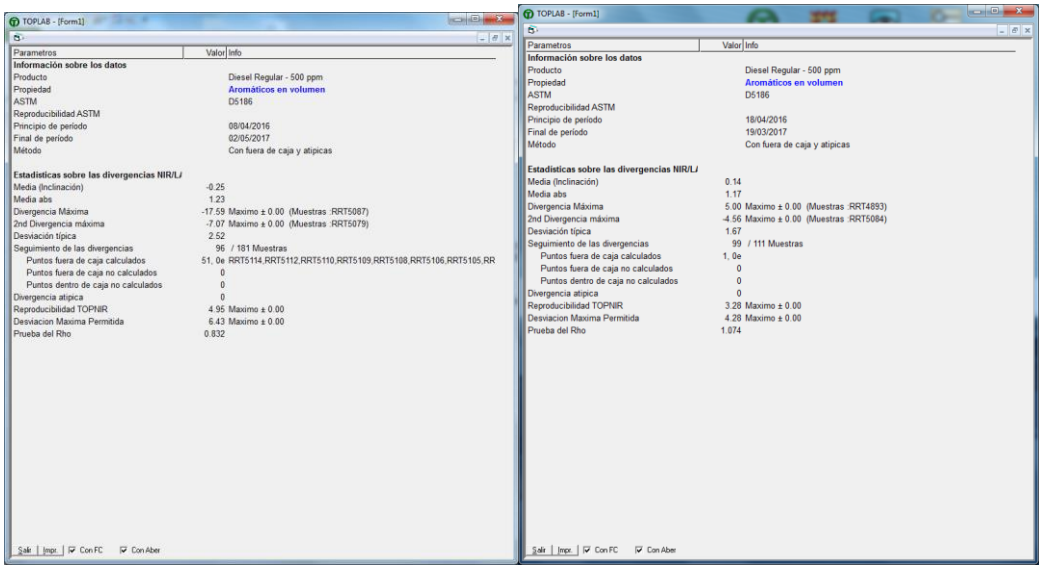
Parametros	Valor	Info
Información sobre los datos		
Producto		Diesel Regular - 500 ppm
Propiedad		T95%
ASTM		D86
Reproducibilidad ASTM		
Principio de período		08/04/2016
Final de período		02/05/2017
Método		Con fuera de caja y atipicas
Estadisticas sobre las divergencias NIR/L/		
Media (Inclinación)	-1.29	
Media abs	4.03	
Divergencia Máxima	25.11	Maximo ± 0.00 (Muestras :RRT5112)
2nd Divergencia máxima	-23.02	Maximo ± 0.00 (Muestras :RRT4945)
Desviación típica	5.41	
Seguimiento de las divergencias	146	/ 181 Muestras
Puntos fuera de caja calculados	51, 0e	RRT5114,RRT5112,RRT5110,RRT5109,RRT5108,RRT5106,RRT5105,RR
Puntos fuera de caja no calculados	0	
Puntos dentro de caja no calculados	0	
Divergencia atipica	0	
Reproducibilidad TOPNIR	10.61	Maximo ± 0.00
Desviacion Maxima Permitida	14.58	Maximo ± 0.00
Prueba del Rho	0.583	

TOPLAB - [Form1]

Parametros	Valor	Info
Información sobre los datos		
Producto		Diesel Regular - 500 ppm
Propiedad		T95%
ASTM		D86
Reproducibilidad ASTM		
Principio de período		18/04/2016
Final de período		19/03/2017
Método		Con fuera de caja y atipicas
Estadisticas sobre las divergencias NIR/L/		
Media (Inclinación)	-0.53	
Media abs	2.30	
Divergencia Máxima	-14.06	Maximo ± 0.00 (Muestras :RRT4945)
2nd Divergencia máxima	-8.35	Maximo ± 0.00 (Muestras :RRT4831)
Desviación típica	3.07	
Seguimiento de las divergencias	109	/ 111 Muestras
Puntos fuera de caja calculados	1, 0e	
Puntos fuera de caja no calculados	0	
Puntos dentro de caja no calculados	0	
Divergencia atipica	0	
Reproducibilidad TOPNIR	6.02	Maximo ± 0.00
Desviacion Maxima Permitida	7.96	Maximo ± 0.00
Prueba del Rho	1.033	

AROMÁTICOS

Figura 77. Estadística antes y después parámetro contenido de aromáticos



TOPLAB - [Form1]

Parametros	Valor	Info
Información sobre los datos		
Producto		Diesel Regular - 500 ppm
Propiedad		Aromáticos en volumen
ASTM		D5186
Reproducibilidad ASTM		
Principio de período		08/04/2016
Final de período		02/05/2017
Método		Con fuera de caja y atipicas
Estadisticas sobre las divergencias NIR/L/		
Media (Inclinación)	-0.25	
Media abs	1.23	
Divergencia Máxima	-17.59	Maximo ± 0.00 (Muestras :RRT5087)
2nd Divergencia máxima	-7.07	Maximo ± 0.00 (Muestras :RRT5079)
Desviación típica	2.52	
Seguimiento de las divergencias	96	/ 181 Muestras
Puntos fuera de caja calculados	51, 0e	RRT5114,RRT5112,RRT5110,RRT5109,RRT5108,RRT5106,RRT5105,RR
Puntos fuera de caja no calculados	0	
Puntos dentro de caja no calculados	0	
Divergencia atipica	0	
Reproducibilidad TOPNIR	4.95	Maximo ± 0.00
Desviacion Maxima Permitida	6.43	Maximo ± 0.00
Prueba del Rho	0.832	

Salir | Impr | Con FC | Con Aber

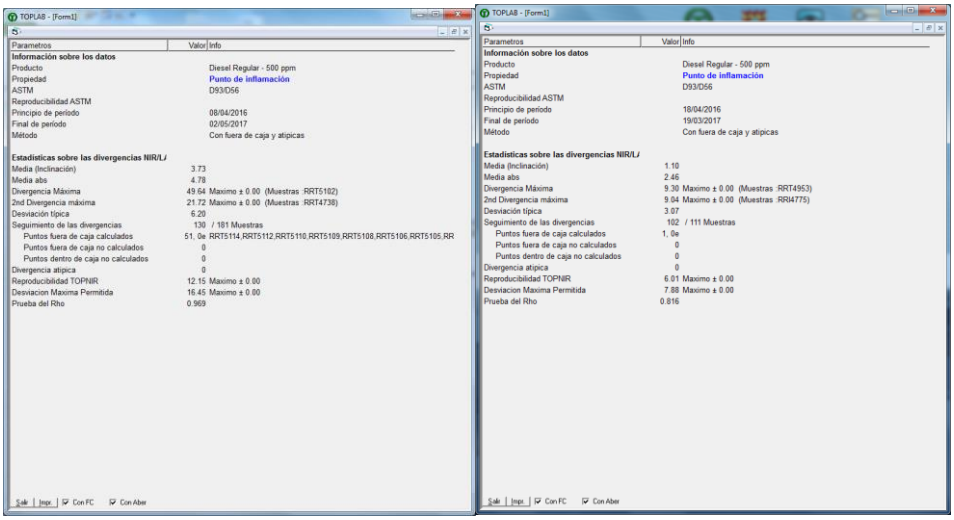
TOPLAB - [Form1]

Parametros	Valor	Info
Información sobre los datos		
Producto		Diesel Regular - 500 ppm
Propiedad		Aromáticos en volumen
ASTM		D5186
Reproducibilidad ASTM		
Principio de período		18/04/2016
Final de período		19/03/2017
Método		Con fuera de caja y atipicas
Estadisticas sobre las divergencias NIR/L/		
Media (Inclinación)	0.14	
Media abs	1.17	
Divergencia Máxima	5.00	Maximo ± 0.00 (Muestras :RRT4893)
2nd Divergencia máxima	-4.56	Maximo ± 0.00 (Muestras :RRT5084)
Desviación típica	1.67	
Seguimiento de las divergencias	99	/ 111 Muestras
Puntos fuera de caja calculados	1, 0e	
Puntos fuera de caja no calculados	0	
Puntos dentro de caja no calculados	0	
Divergencia atipica	0	
Reproducibilidad TOPNIR	3.28	Maximo ± 0.00
Desviacion Maxima Permitida	4.28	Maximo ± 0.00
Prueba del Rho	1.074	

Salir | Impr | Con FC | Con Aber

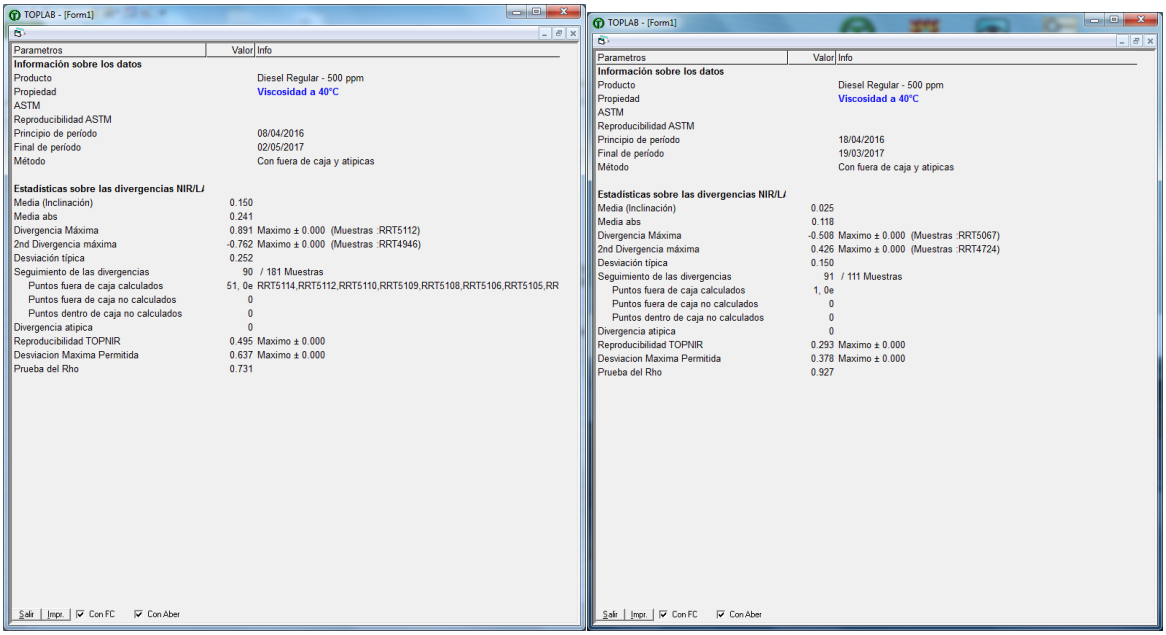
PUNTO DE INFLAMACIÓN

Figura 78. Estadística antes y después parámetro punto de inflamación



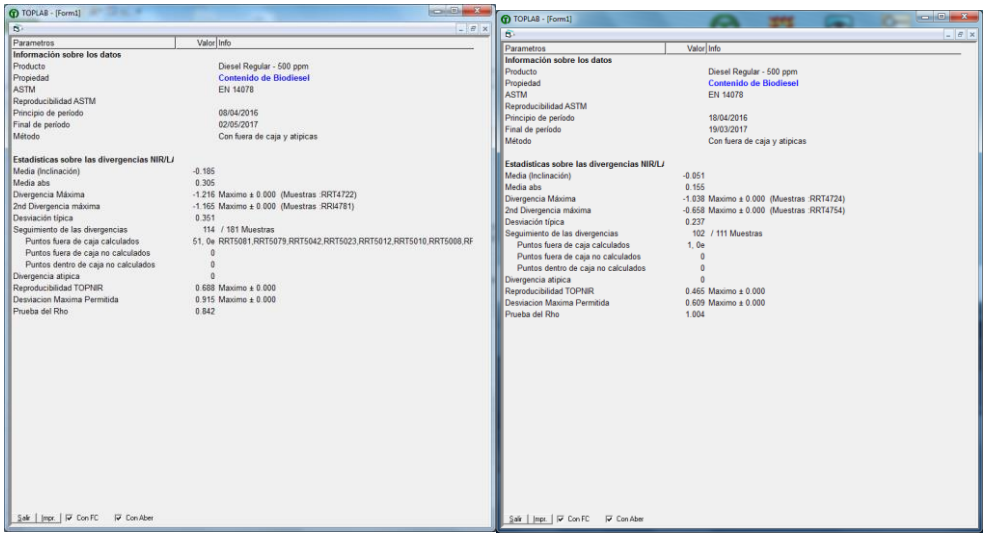
VISCOSIDAD

Figura 79. Estadística antes y después parámetro viscosidad



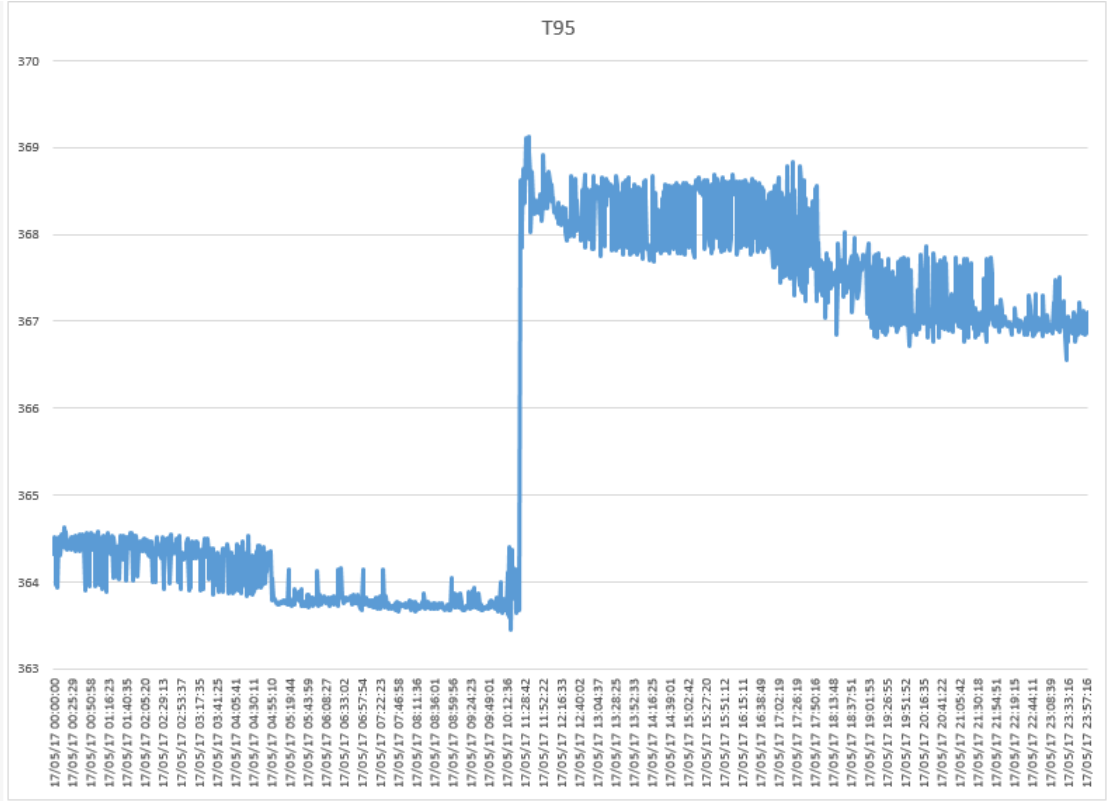
CONTENIDO DE BIODIESEL

Figura 80. Estadística antes y después parámetro contenido de biodiesel



5.3.6 Trasferir el nuevo modelo de analizador de laboratorio al analizador en línea y realizar pruebas en línea del funcionamiento Cuando se instaló el nuevo modelo la t95 de destilación subió de 364 a 368 que era el punto de control al cual estaba la preparación de diésel. Como se observa en la Figura 81

Figura 81. Cambio en la medición después de actualizar el modelo



El NIR cambio la calidad de la predicción mejoro de 3 a 7 que es la mejor (ver figura 82) y la distancia del primer vecino también disminuyo (ver figura 83). Lo que nos indica que el modelo se actualizo en el área que más se necesitaba.

Figura 82. Predicción de la calidad antes y después de actualizar el modelo reportado por el analizador en línea

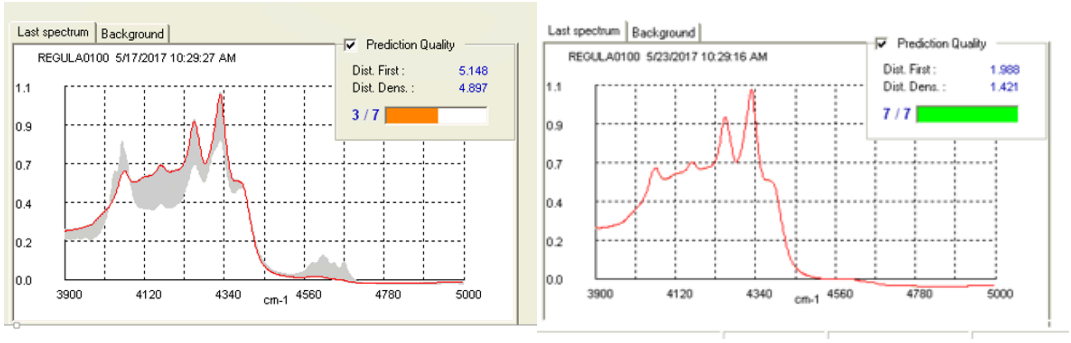
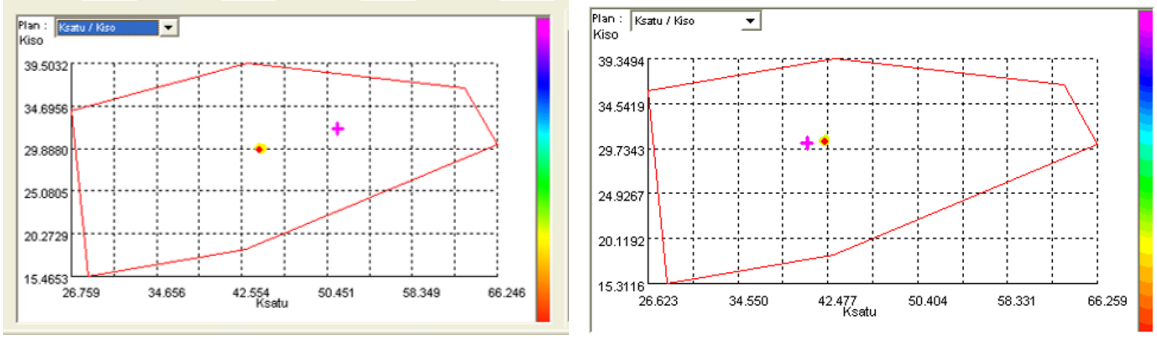


Figura 83. Distancia del primer vecino antes y después de actualizar el modelo reportado en el analizador en línea



6. CONCLUSIONES

El proceso de actualización de modelos depende de establecer sinergias entre operaciones, mantenimiento y laboratorio, así se establecen mecanismos de comunicación para toma de muestras y generación de data analítica y espectros.

Antes de iniciar cualquier proceso se debe garantizar que la celda del analizador en línea este limpia y con la referencia vigente.

Para garantizar la confiabilidad de los datos reportados por el analizador en línea, los modelos se deben actualizar constantemente. Teniendo en cuenta las posibles preparaciones de diésel, los diferentes dosificaciones de componentes que puedan llegar a cambiar la composición química del producto, y cambios en los parámetros ambientales. Teniendo en cuenta las diferentes variables podemos lograr modelos matemáticos estables y sensibles para garantizar una operación segura y limpia.

Antes de incluir cualquier muestra en el modelo en el software Unscrambell se deben hacer análisis estadístico de las muestras para garantizar que la data analítica este acorde con la calidad de la mezcla del diésel. Y así podemos tener certeza que la analítica utilizada garantizara estabilidad al modelo.

Por ultimo después de incluir la muestra en el modelo se debe correr las herramientas estadísticas del software TopLab para determinar reproducibilidad con las normas ASTM.

BIBLIOGRAFÍA

ASTM INTERNATIONAL. (s.f.). *www.astm.org*. Recuperado el 15 de Enero de 2019, de Estandares ASTM para la calidad de combustibles aplicados al Diesel [En linea]. Disponible en http://www.astm.org/Standard/standards-and-publications.html

CAMO ANALYTICS. (13 de Diciembre de 2018). *www.camo.com*. [En linea]. Recuperado el 13 de Diciembre de 2018, Introducción herramienta Unscrambler: Disponible en. https://www.camo.com/unscrambler/

ECOPETROL SA. (s.f.). *http://nuestragestion/grb.* Recuperado el 13 de Diciembre de 2018, [En linea]. Share point Ecopetrol Refineria Barrancabermeja: Disponible en http://nuestragestion/grb/gpr/PPD/Gestin%20de%20Margen%20Energa%20y%20Costos/Forms/AllItems.aspx

EUROPEAN STANDARDS. (s.f.). *EUROPEAN STANDARDS*. Recuperado el 15 de Enero de 2019, [En linea] Estándares y Publicaciones norma Europeas para determinar la concentracion de biodiesel EN14078: Disponible en . https://www.en-standard.eu/search/?q=EN14078

FIGUEROA , A. (2017). *Estudio técnico economico para la viabilidad en la creación de un grupo de mantenimiento especializado para el sistema de analizadores en línea en la Refineria de Barranbermeja. Monografia de grado Especialista en Generencia de Mantenimiento .* Bucaramanga: Universidad industrial de Santander, Escuela de Ingenieria Mecanica.

MINISTERIO DE MINAS Y ENERGÍA. (2017). *Resolución 40619 del 2017. por la cual se regula producir un solo diésel con baja concentración de azufre .* Bogota. Recuperado el 2019 de Enero de 2019, de http://www.minminas.gov.co/normatividad

MINISTERIO DEL MEDIO AMBIENTE. (s.f.). [En linea] Resoluciones que regulan los criterios de calidad de los combustibles en Colombia. Recuperado el 15 de Enero de 2019, Disponibles en. https://www.minambiente.gov.co/index.php/normativa/resoluciones

SCHENEIDER,. (2015). off-sites suite AMADAS concepts. En *off-sites suite AMADAS concepts* (pág. 15 Rev. 3.1). The Netherlands: SCHENEIDER.

HOJA DE FIRMAS

_____

Director

_____

Subdirector

_____

Nombre del Estudiante

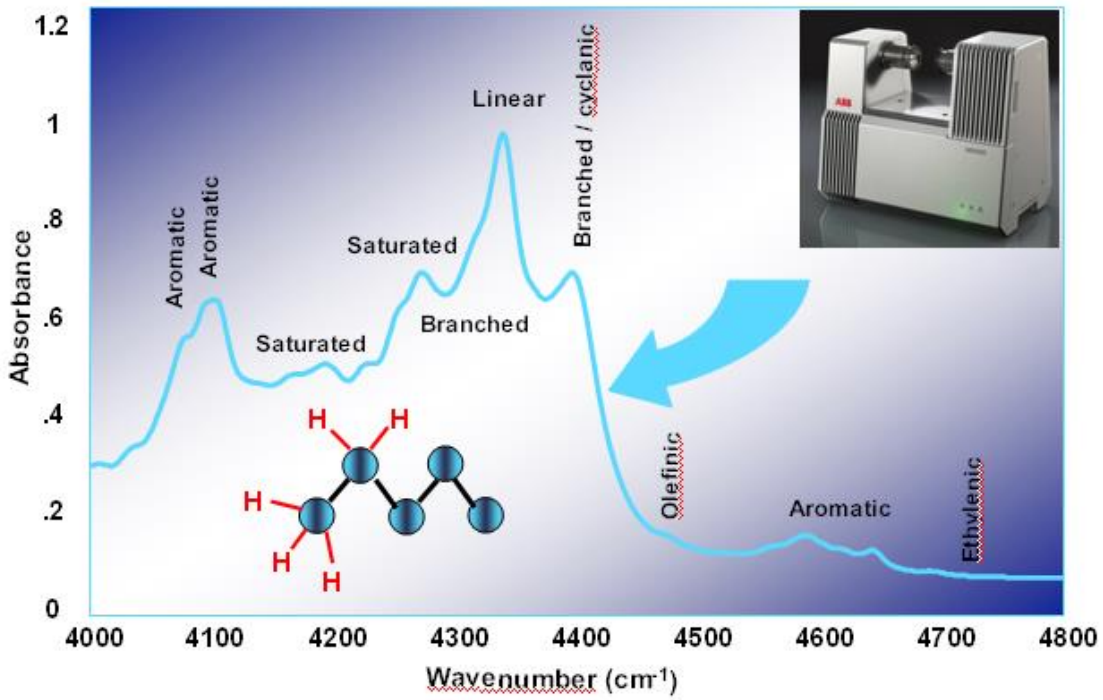
ANEXOS

Anexo A. Principios de operación y métodos diagnósticos del analizador NIR AS300

Principio de operación:

La tecnología NIR utiliza el interferómetro de Michelson para realizar el recorte de onda del espectro electromagnético y dejar un haz de luz que está ubicado dentro del espectro electromagnético del infrarrojo cercano (NIR near infrad red) el ancho de banda de los 0 a 14000 cm-1, sin embargo para la aplicación del diésel de utiliza el ancho de banda de 4000 a 4800 cm-1 porque es la zona donde la excitación de las partículas del diésel tienen mejor resolución para ser analizadas.

Espectro de diésel, Grafica de absorbancia y ancho de banda

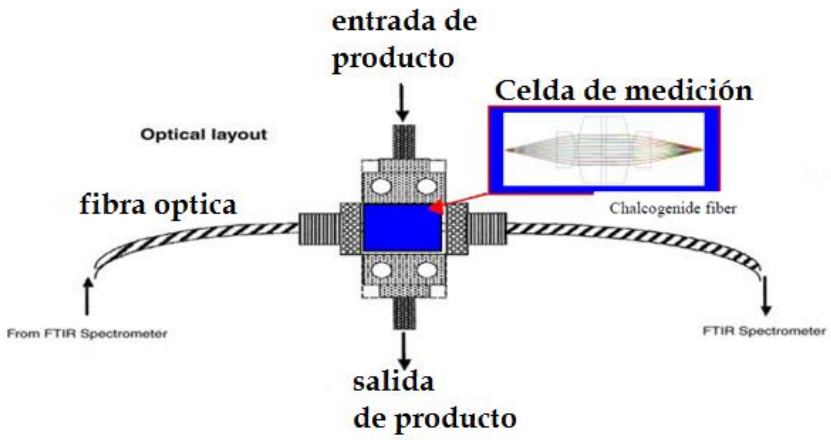


Fuente. Página de ABB analítica

El sistema de medición de calidad de producto está compuesto:

- Carcasa donde está alojada la celda de medición,
- un par de fibras ópticas.
- Una fibra óptica esta la que transporta el haz de luz desde el interferómetro hasta la celda
- la otra fibra desde la celda hasta el detector
- Celda de medición

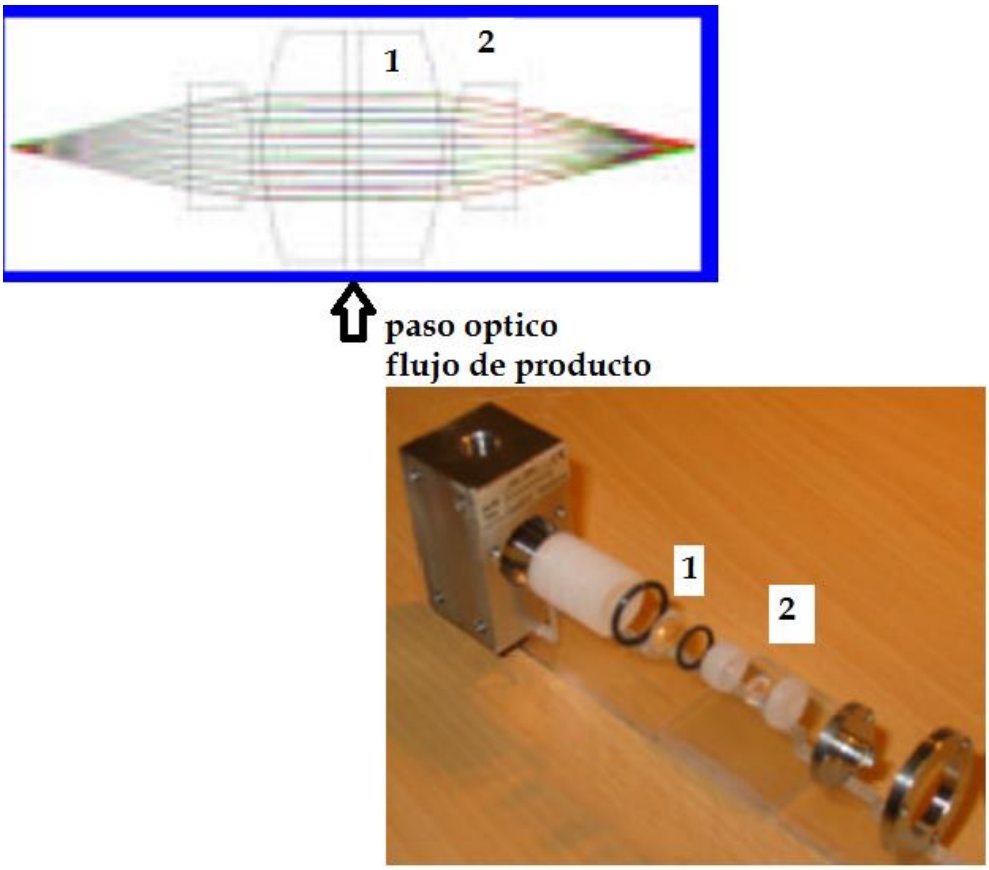
Celda de medición de NIR



Fuente. Manual TopNIR

La celda de medición está compuesta por 2 pares de lentes, en la mitad de la celda hay una abertura llamada paso óptico que es por donde pasan el fluido a analizar, ese paso óptico mide entre 500 a 500 micrones

Descripción de la celda de medición y paso óptico



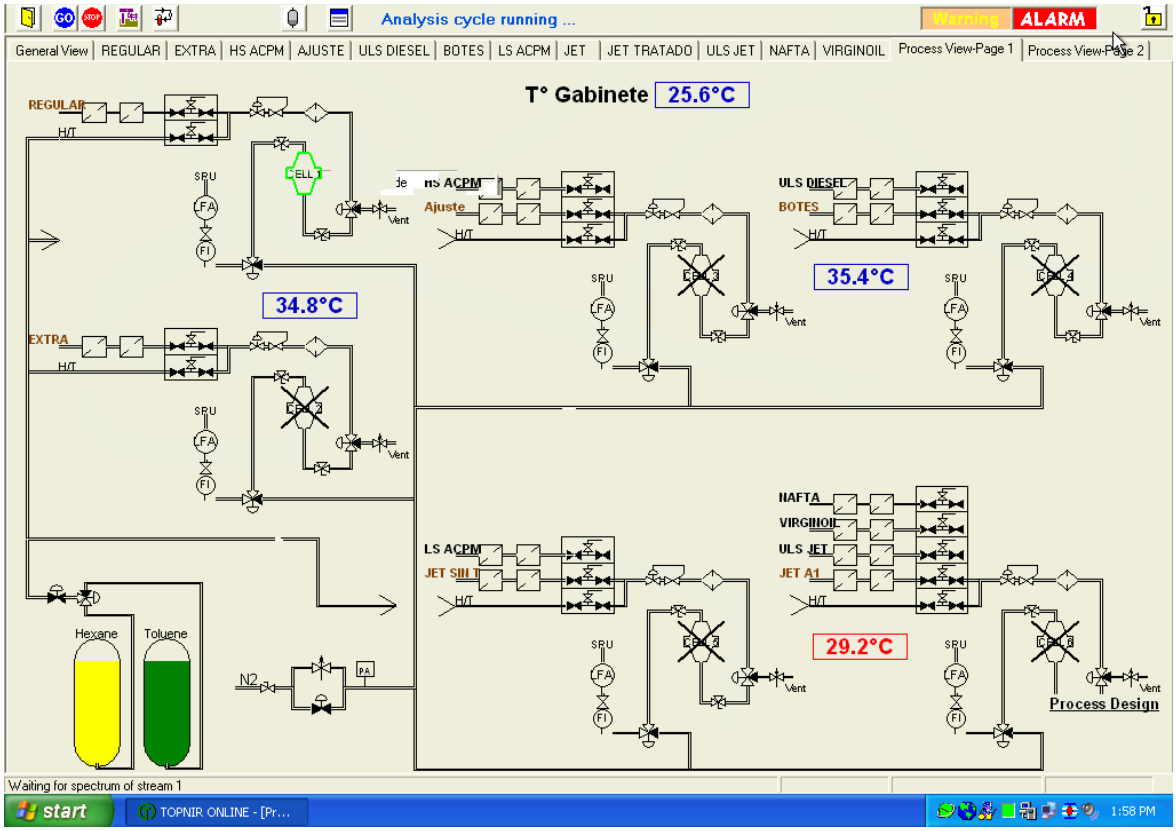
Fuente .Manual TopNIR

Software de operación del Analizador NIR AS300:

El analizador NIR AS300 tiene una pantalla de operación donde puede revisar el funcionamiento del equipo, la operación se realiza en shelter del equipo o en forma remota desde el cuarto de control.

En software del equipo encontramos una pantalla de proceso para operación del NIR AS300

Pantalla del analizador. Sección de proceso



En la pantalla de proceso podemos observar los alineamientos de las válvulas, tanques de validación, temperatura de operación y celdas de medición de muestra.

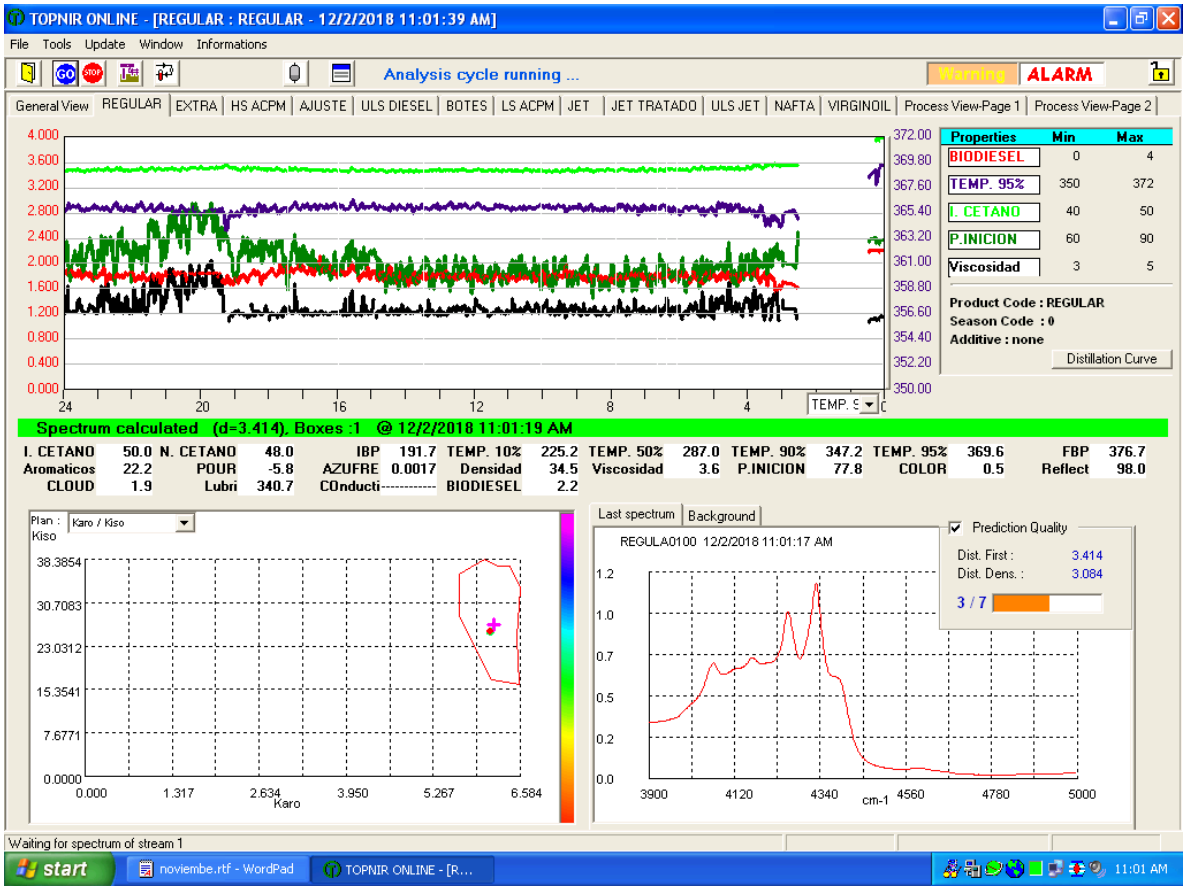
En la pantalla principal de Pantalla de calidad de diésel regular, esta pantalla está dividida en tres áreas,

Primera área de históricos,

Segunda cajas espectrales

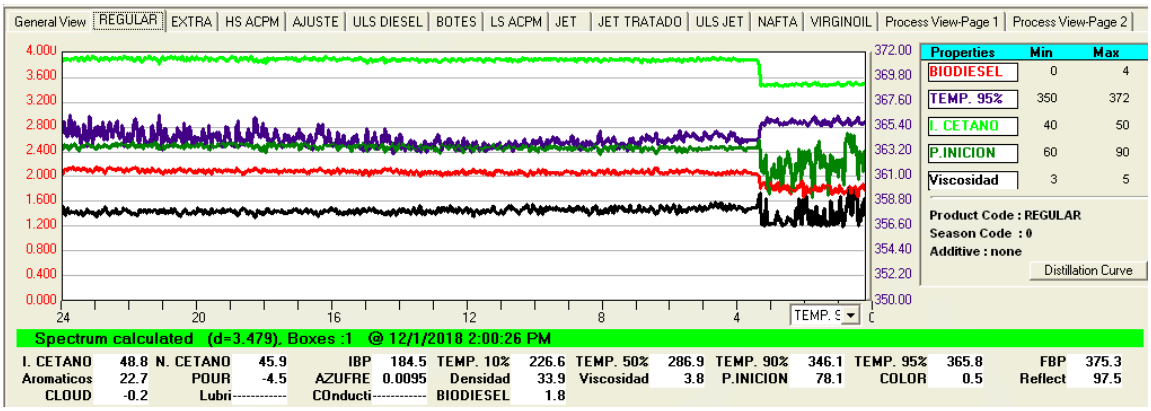
Tercera área están espectros de calidad y referencia (background)

Pantalla del analizador. Sección de operación de la corriente de diésel Regular



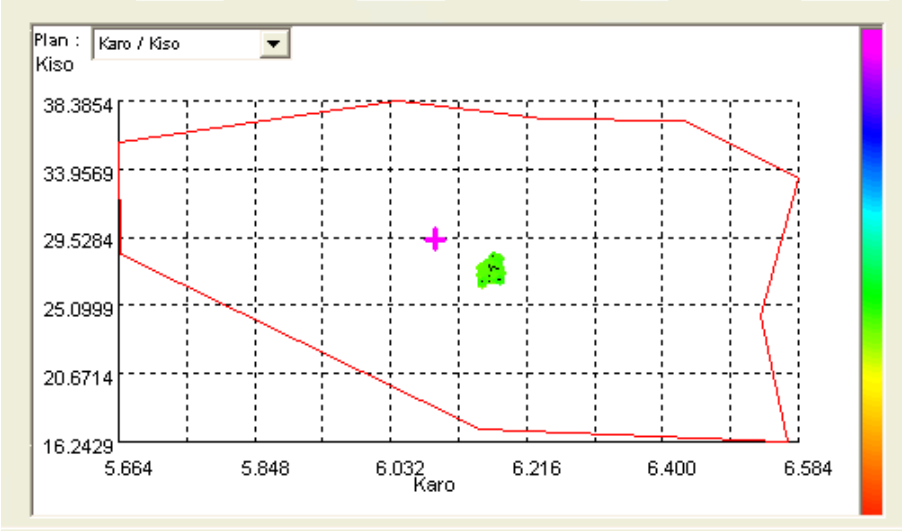
Primera área de históricos, se puede observar el histórico de calidad de las últimas 24 horas,

Pantalla del analizador. Sección de operación de la corriente de diésel Regular histórico



Segunda área: es la parte inferior izquierda donde se observa las cajas espectrales de modelo NIR y muestra donde está ubicada la muestra en comparación con la muestra más cercana de la base de datos donde realiza la inferencia

Pantalla del analizador. Sección de operación de la corriente de diésel Regular área cajas espectrales



Tercer área es para revisar está compuesta por dos partes dividida en dos parte,

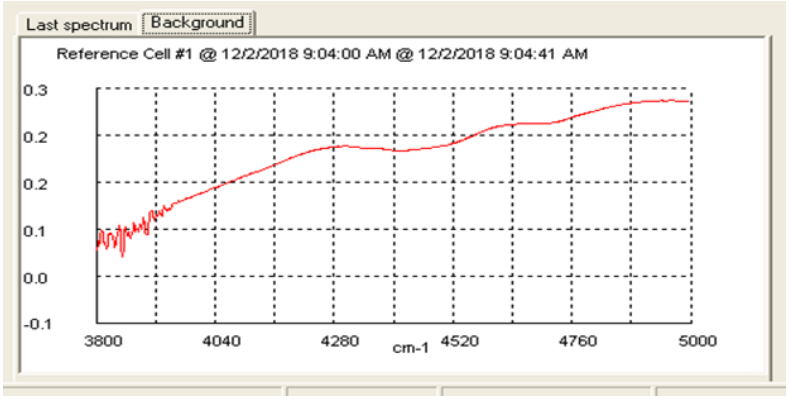
- Referencia o Background esta se renueva cada 24 horas

- Ultimo spectro, este se renueva cada 3 minutos

La tercera área del software es la más importante porque es donde se puede diagnosticar como está trabajando el equipo

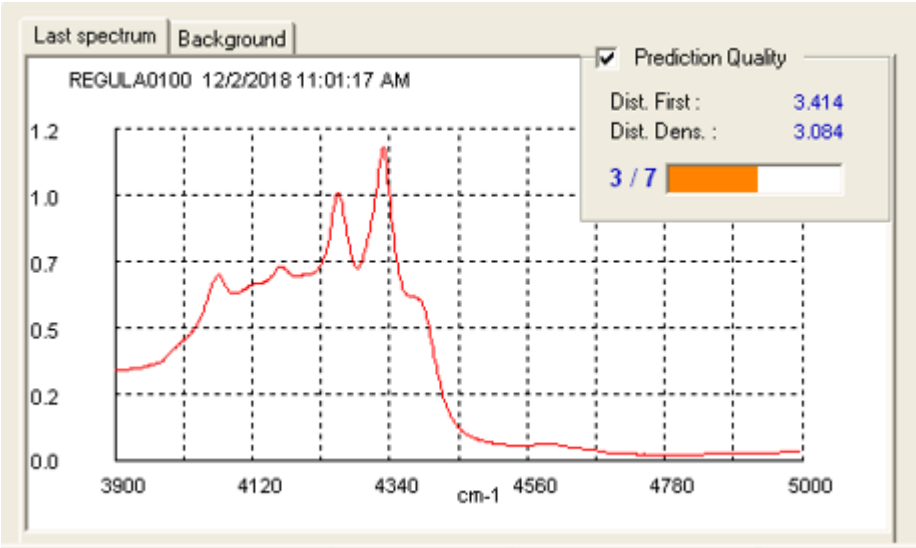
Pantalla de referencia (background)

Pantalla del analizador. Sección de operación de la corriente de diésel Regular área de referencia



Pantalla de ultimo spectro (Last spectrum)

Pantalla del analizador. Sección de operación de la corriente de diésel Regular área de último espectro



Métodos diagnósticos del analizador

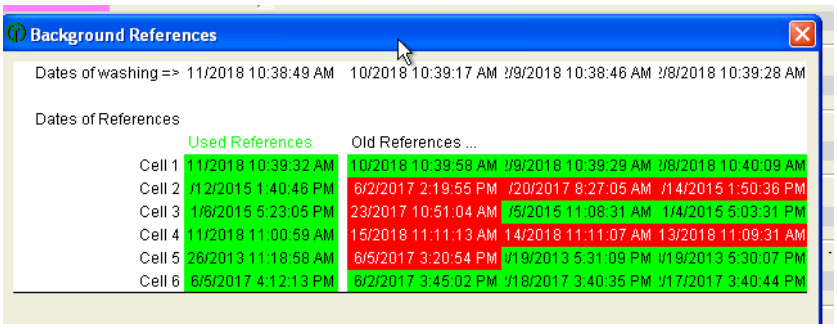
Se realizan diferentes mediciones diagnosticas para establecer si el hardware del analizador está en óptimas condiciones. Todas las mediciones son necesarias para establecer la confiabilidad operacional del analizador en línea. Las mediciones son las siguientes

- Referencia con nitrógeno
- Revisión de último espectro
- Desarme y limpieza de celda
- Realizar revisión de alineación de la celda
- Medición de la variación del tolueno o Shift de tolueno
- Prueba de estabilidad con hexano
- Estabilidad del interferómetro

Realización de referencia con nitrógeno:

La referencia realiza un diagnóstico del estado de limpieza de la celda de medición. Para poder hacer la referencia el analizador en línea tiene configurado un proceso de limpieza de celda para asegurar que el paso óptico este limpio cada 24 horas de operación continúa.

Pantalla del analizador. Ultimas referencias

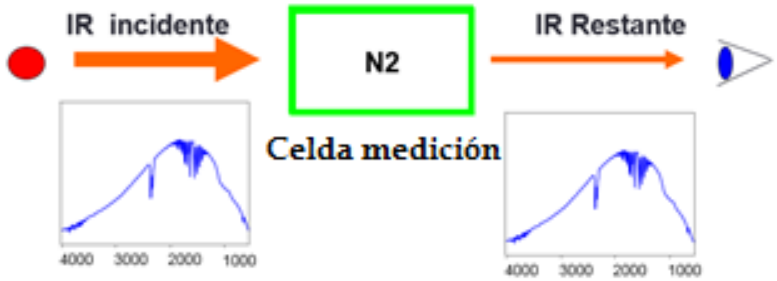


El proceso de lavado está configurado de la siguiente forma

- 30 segundos de nitrógeno para realizar barrido del producto que este en la celda
- 280 segundos de tolueno para diluir y limpiar suciedad en el paso óptico
- 30 segundos de nitrógeno para retiro del tolueno
- 250 segundos de hexano para limpieza de la celda
- 30 segundos de nitrógeno a alto flujo, para secado de la celda
- Por ultimo inyecta nitrógeno a bajo flujo para llenar la celda de nitrógeno y realizar referencia

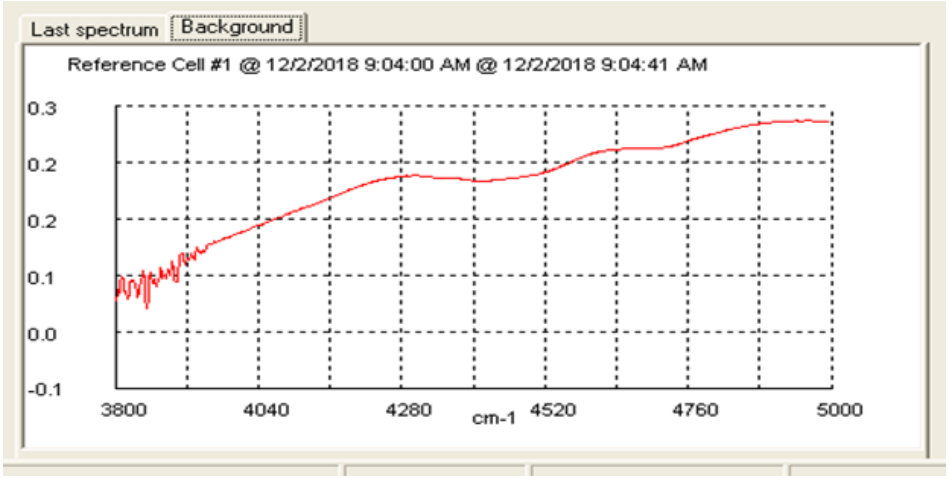
Al realizar la referencia o background, se inyecta nitrógeno a bajo flujo y se realizar medición del espectro que está en la celda.

Estado de la celda con nitrógeno



El detector mide la intensidad de la luz incidente y le resta la luz restante para calcular la absorbancia que se quedó en el nitrógeno. Como el nitrógeno es un gas puro no absorbe energía por lo cual la luz incidente es igual a la luz restante. Y la referencia pasa como se observa en la Figura

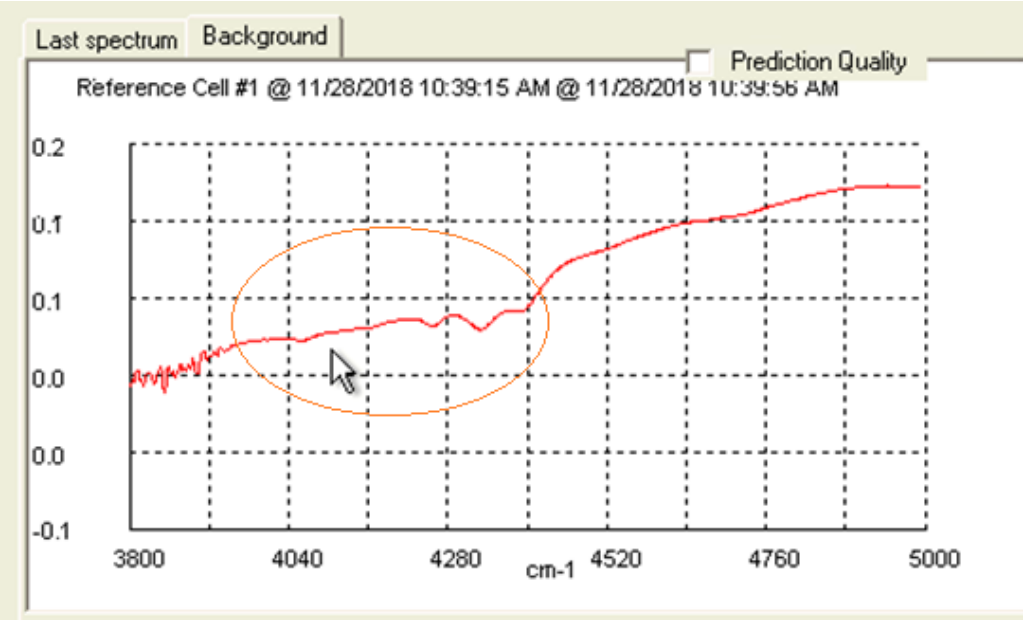
Curva de referencia celda limpia



Fuente software TopNIR

En la Figura la celda está contaminada observa porque en el ancho de banda de 4200 al 4400 se observa que él hubo absorbancia a dentro de la celda. Por consiguiente la referencia de la celda no pasa.

Curva de referencia contaminada con producto

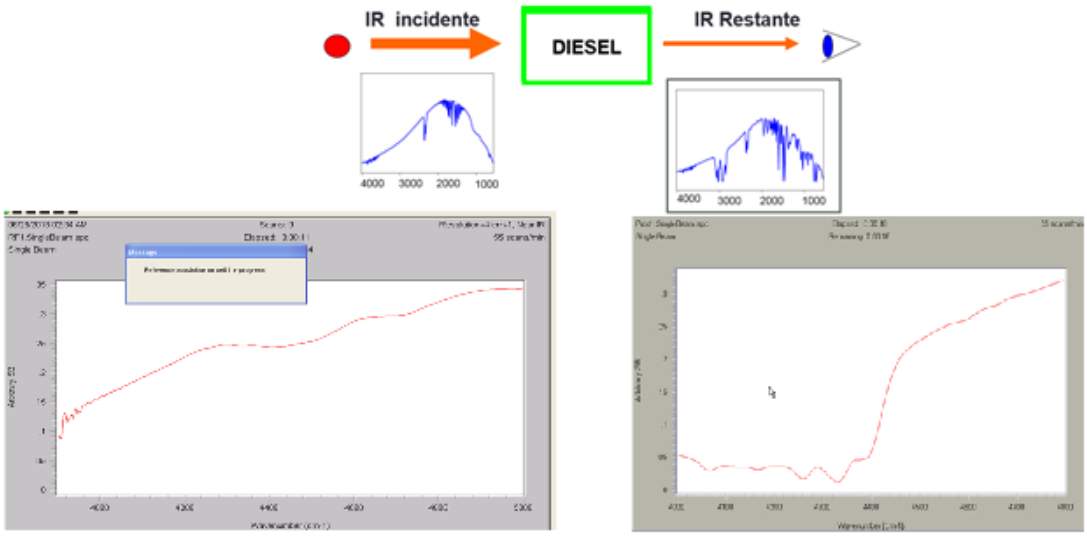


Fuente software TopNIR

Revisión de último espectro: el paso óptico de la celda está llena de producto

El detector mide la intensidad de la luz incidente y le resta la luz restante para calcular la absorbancia que se quedó en el producto. El producto absorbe gran parte de la energía proyectada hacia la celda,

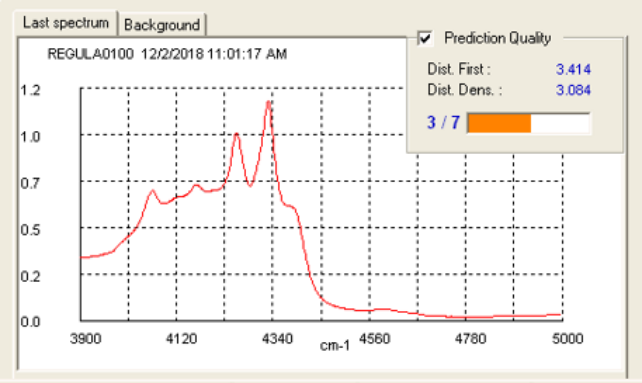
Estado de la celda con producto



Fuente software TopNIR

Para conocer el spectro del diésel el software realiza una resta entre luz restante menos la referencia y nos da la el spectro del diésel con la celda limpia. El espectro la longitud de onda en el rango de 4600 cm-1 a 5000 cm-1 siempre estar sobre la línea base (0.0), operando el equipo en estas condiciones se asegura un análisis confiable como se puede observar en la figura

Curva de último espectro celda limpia

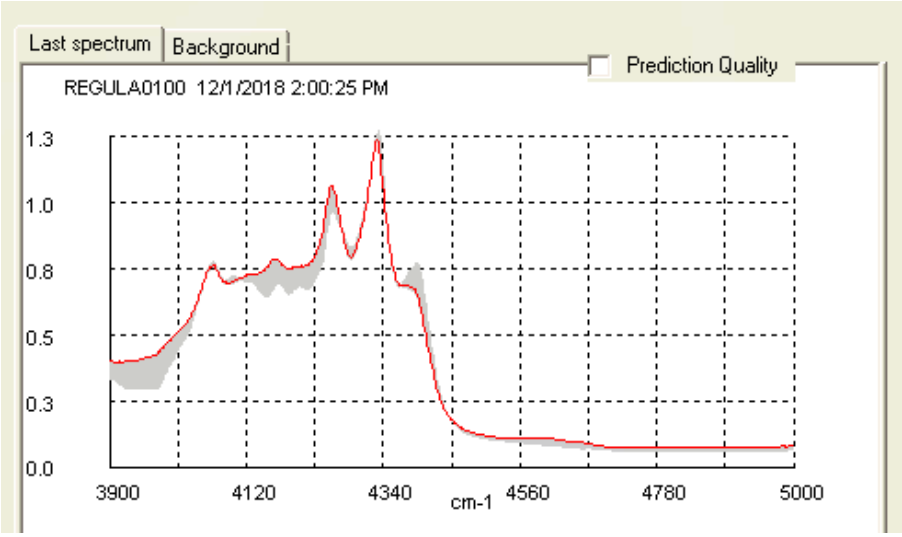


Fuente Software TopNIR

LA Figura de último espectro es renovada cada 3 minutos por que se la huella química del producto que se está analizando en la celda del NIR de diésel,

Si el espectro tiene un corrimiento de la línea base (off set) por encima de cero. Puede ser que la celda tiene humedad

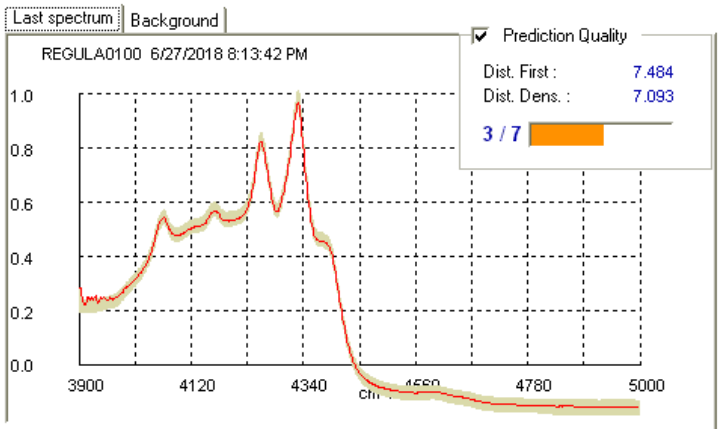
Curva de último espectro celda contaminada



Fuente Software TopNIR

De lo contrario (ver Figura de abajo) si observa corrimiento de la línea base del espectro por debajo de cero, el paso óptico de la celda está contaminado con producto debido a que la celda quedó quieta por mucho tiempo con producto y las paredes del paso óptico quedo impregnado. También puede ser que la celda tiene producto por que el empaque cedió.

Curva de último espectro celda contaminada



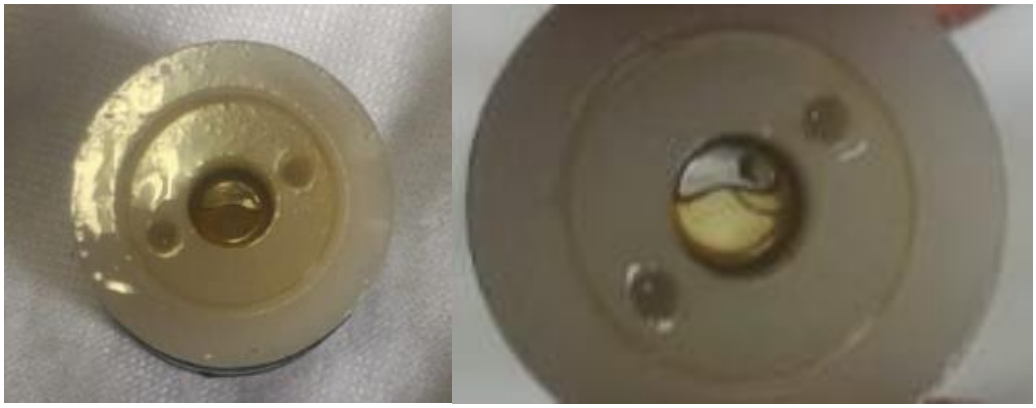
Fuente Software TopNIR

Si la celda se observa se debe des armar y realizar limpieza mecánica de la celda.

<u>Desarme y limpieza de celda</u>

En la Figura se observa la celda llena de producto en medio de los dos o ring por desgaste.

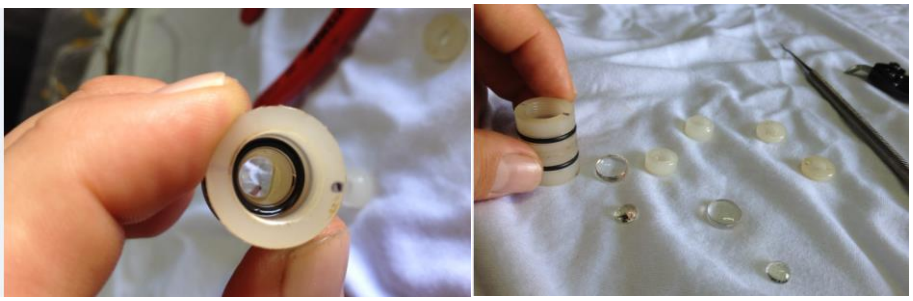
Celda con producto por dentro



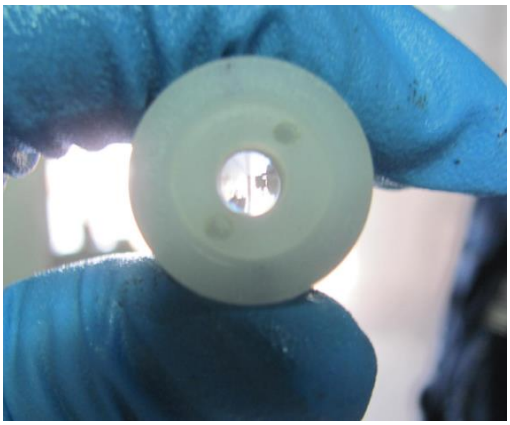
Se procedió a realizar desarme de la celda, cambio de o ring, limpieza y arme

Se realizó limpieza de la celda para retiro de producto que presentaba producto interno

Celda desarmada

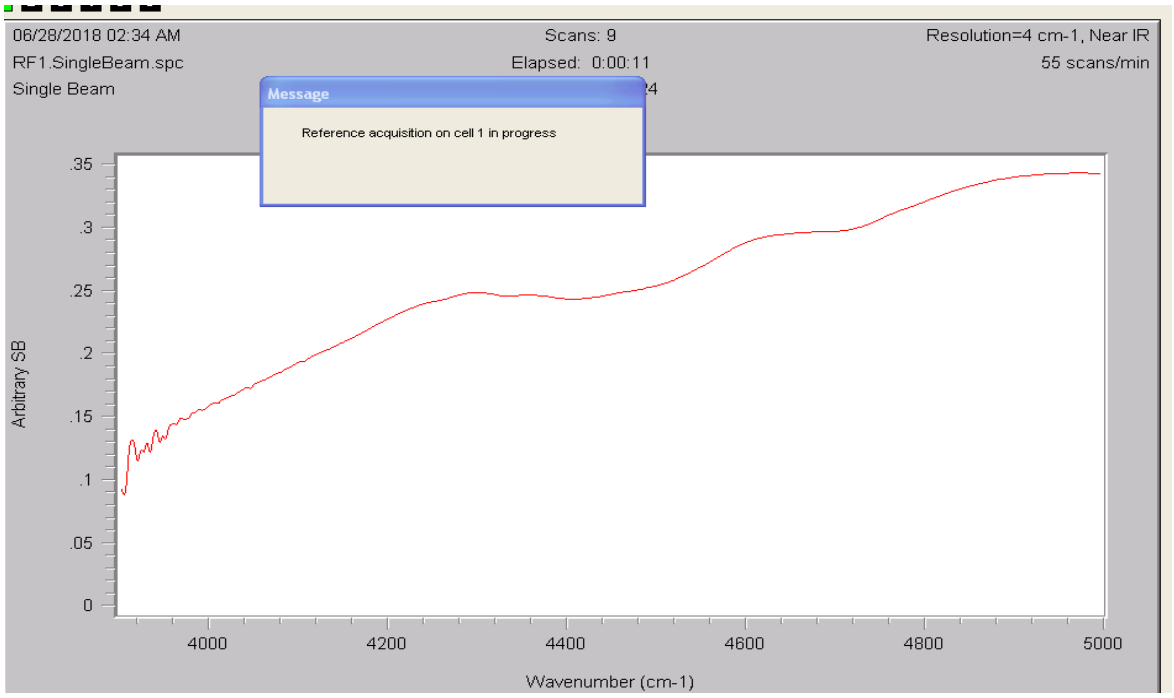


Celda después de la limpieza



Después de realizar la limpieza de la celda se debe realizar nuevamente una referencia:

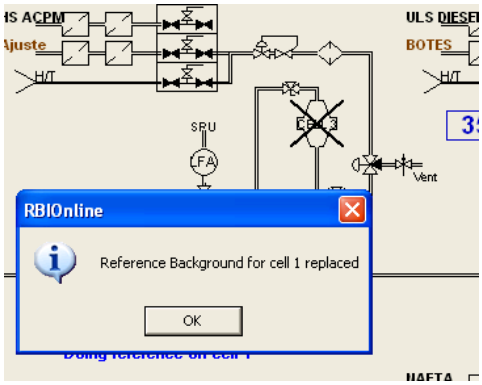
Grafica de referencia



Fuente Software TopNIR

Se realiza remplazo de la referencia

Dialogo de aceptación de la referencia



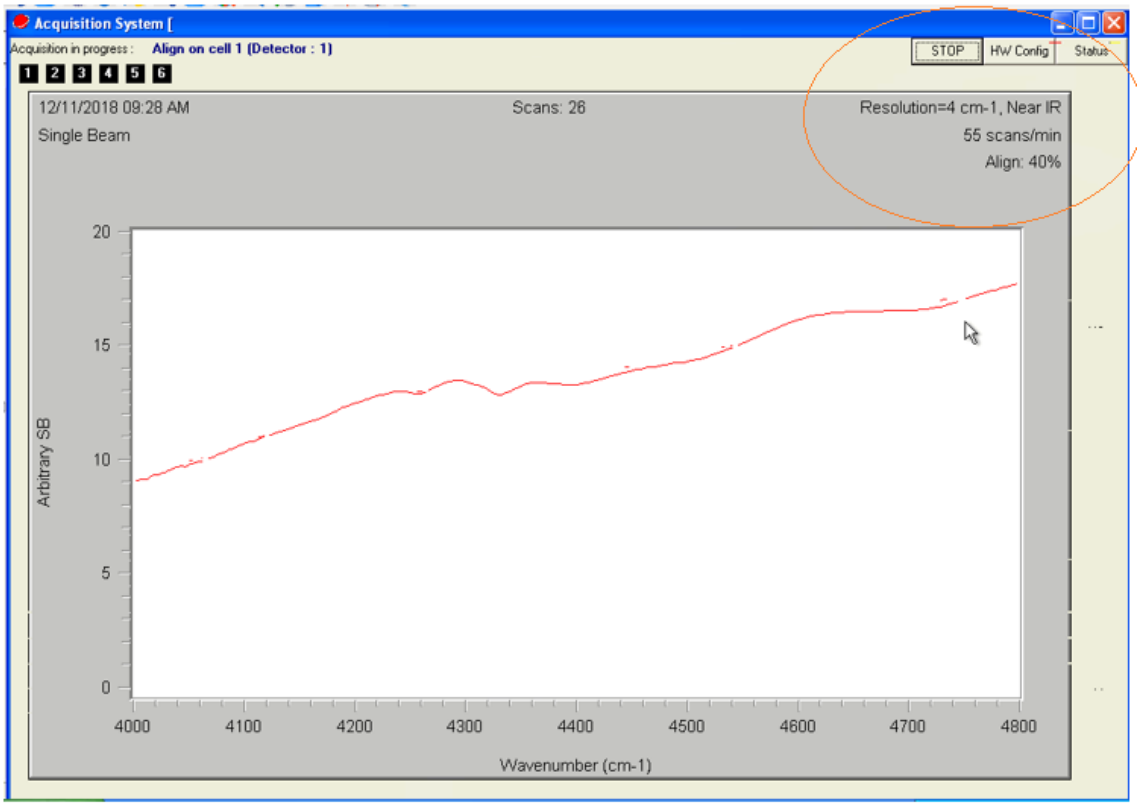
Fuente Software TopNIR

<u>Revisión de alineación de la celda:</u>

La alineación de la celda es un paso muy importante para revisar que la intensidad de luz que está pasando por la celda e infiere a la muestra en el paso óptico sea la correcta para que la muestra sea analizada. El software tiene dos potenciómetros digitales para ser ajustados, la primera ganancia son de mayor intensidad y la segunda ganancia son de menor intensidad.

Al manipular la ganancia de la celda el alineamiento (Align) su o baja, el correcto alineamiento debe esta entre 40% al 60%. Si el alineamiento es muy alto por encima de 80% es un problema para la medición y no deja medir porque el detector está recibiendo más luz del que necesita para detectar la absorbancia que recibió el producto.

Alineación de celda



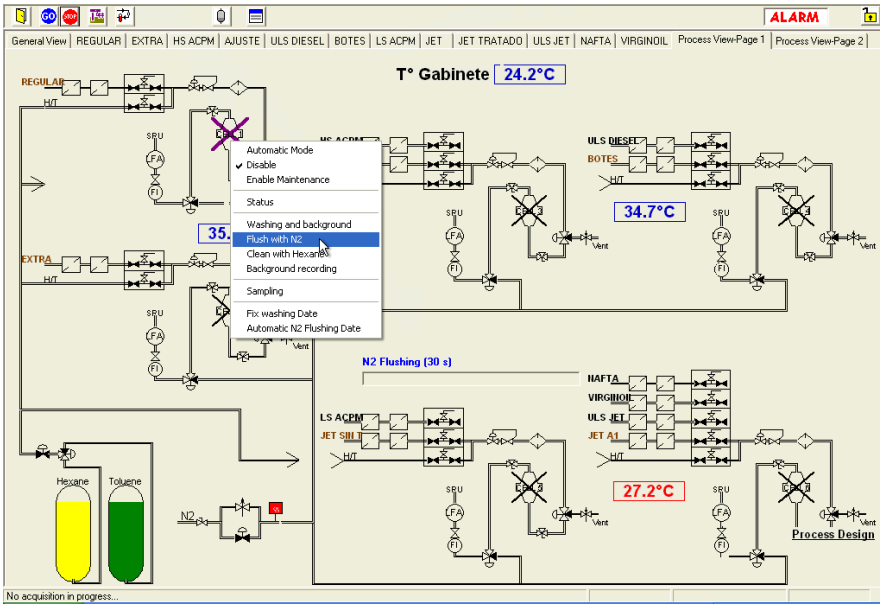
Fuente Software TopNIR

Para realizar el ajuste de ganancias o revisión de alineamiento de la celda se debe tener en cuenta que la celda debe está vacía y suspendido el análisis

Clic en el botón “STOP” para suspender todos los análisis.

De clic derecho en la celda se realiza un la limpieza con nitrógeno.

Limpieza de celda



Fuente Software TopNIR

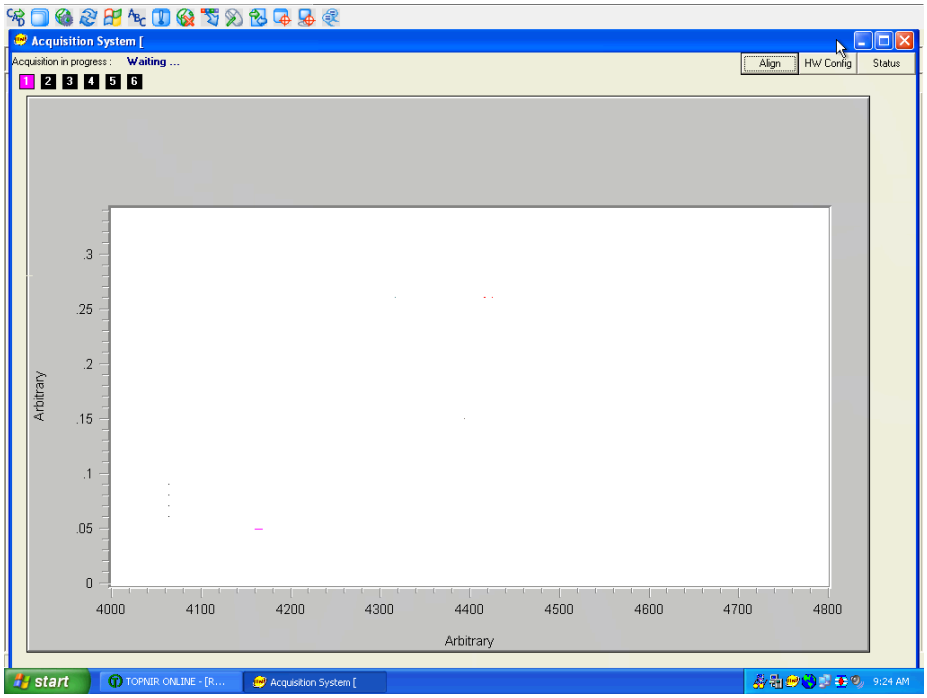
De doble clic en el círculo en el software para abrir “Adquisition System” que el software que se observa el espectro que está dentro del a celda de medición.

Programa de alineación de celda

Fuente Software TopNIR

Dar clic en la celda “Align” en la parte superior de la pantalla del software “Adquisition system"

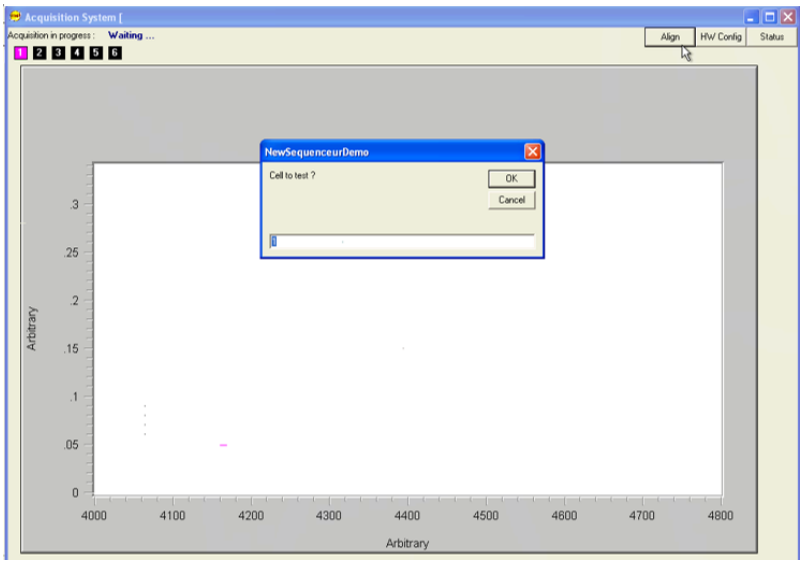
Pantalla de adquisición de alineación



Fuente Software TopNIR

Escoger celda que se requiera revisar la alineación

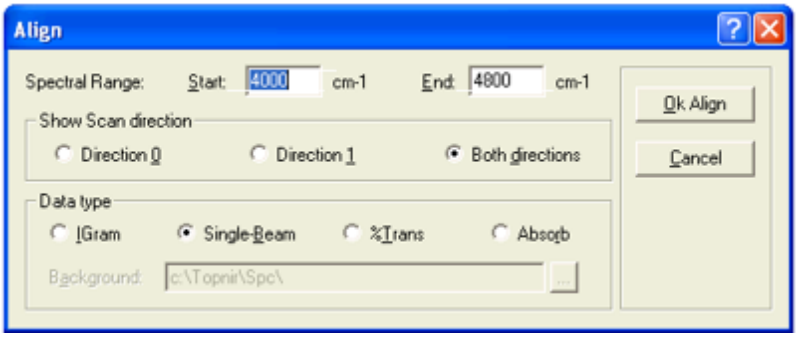
Pantalla de escoger celda para alinear



Fuente Software TopNIR

De clic en “ok Align”. Ya el software está configurado para revisar el spectro entre 4000 a 4800 cm-1, y la revisión se realizar en las dos direcciones para revisar que el alineamiento sea correcto y estable en el periodo negativo y positivo

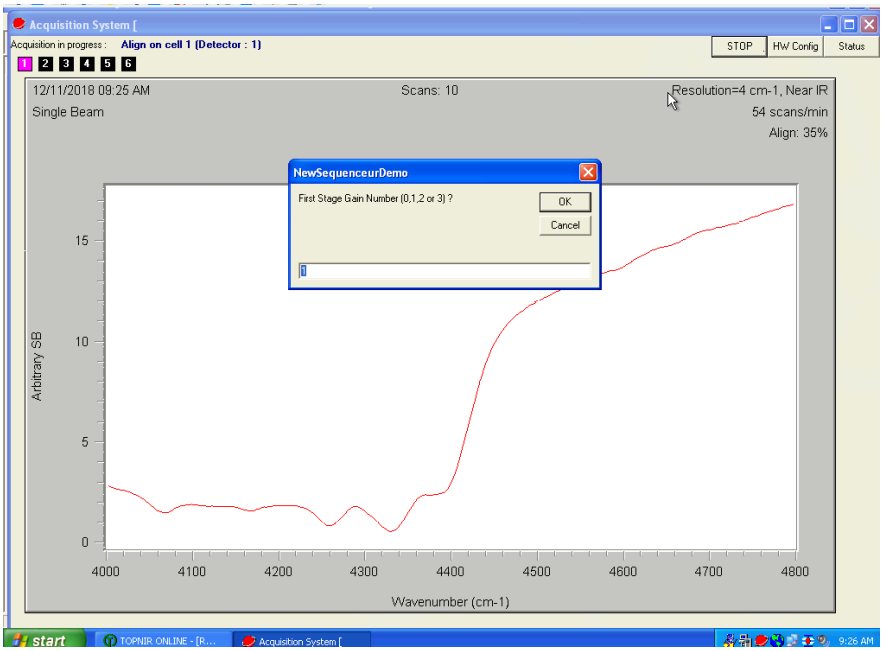
Entrada a alienar celda



Fuente Software TopNIR

Clic derecho en el botón “stop”. Y aparecerá la primera ganancia, con la celda limpia la ganancia debe estar en 1 o máximo 2. Y de clic nuevamente en ok para que aparezca la segunda ganancia

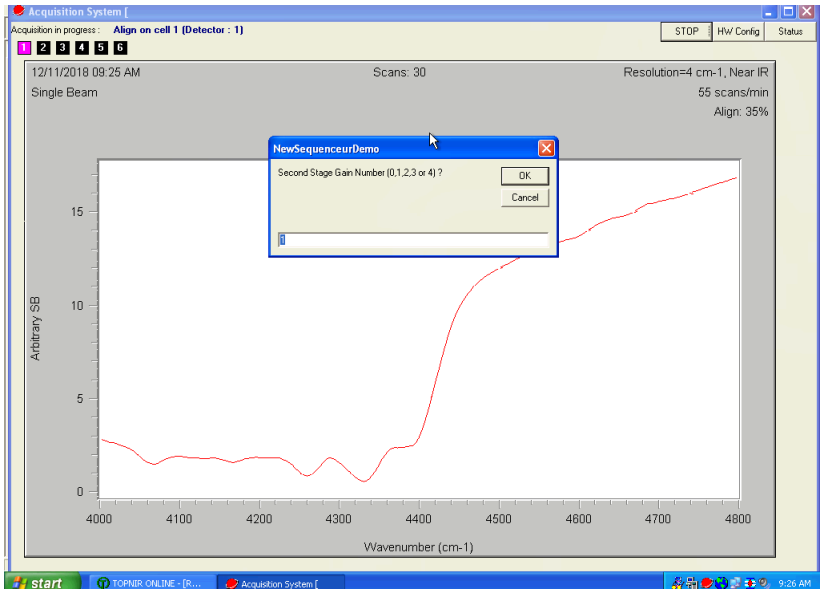
Visualizador primera ganancia para alineamiento de celda



Fuente Software TopNIR

La segunda ganancia ajústela cambiando el número de 0 a 3 y observe en la esquina superior derecha la Alineación (Align) ella se va moviendo hasta llegar a tenerla entre 40% y el 60%. Repita todo el paso si necesita cambiar nuevamente la primera ganancia para ajustar la intensidad.

Visualizador segunda ganancia para alineamiento de celda

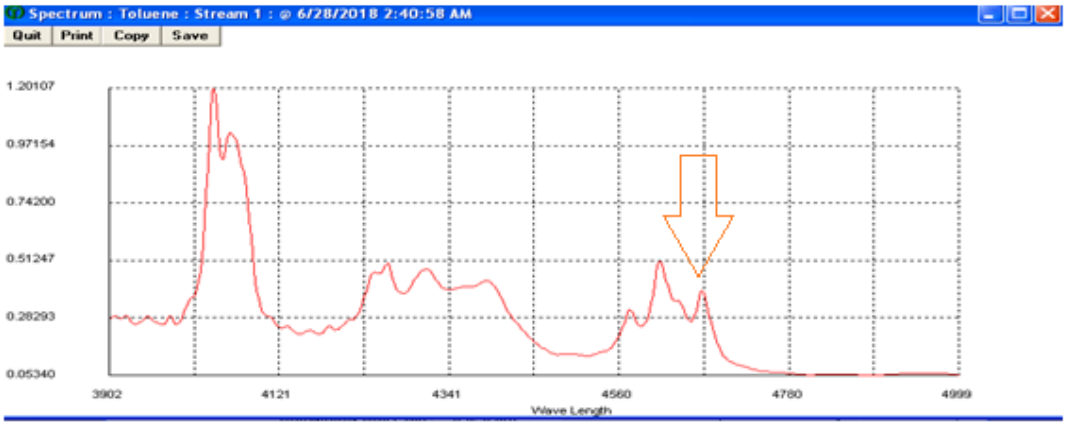


Fuente Software TopNIR

<u>Medición de la variación del tolueno o Shift de tolueno:</u>

Es una medición del espectro del tolueno con 99.99% de pureza para determinar que el pico que se muestra en la Figura se grafique en la longitud de onda 4667,24 cm-1.

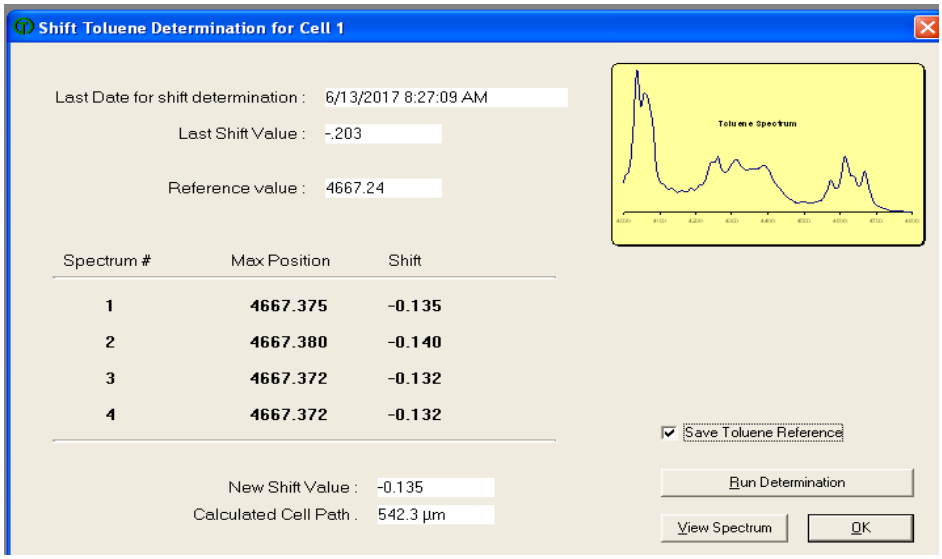
Grafica típica de tolueno



Fuente Software TopNIR

Se realizan 5 mediciones, cada medición reportada es el promedio de 32 análisis consecutivos que se le realiza a la muestra (ver Figura)

Programa de determinación de shift de tolueno



Fuente Software TopNIR

Si la desviación del tolueno está por debajo de +- 0.3 se pude determinar:

El interferómetro está operando en óptimas condiciones debido que el interferómetro es el que realiza el recorte de onda para realizar la medición, dentro del interferómetro están la fuente de luz, el láser y la luz del ZPD que es el cero de arranque del equipo.

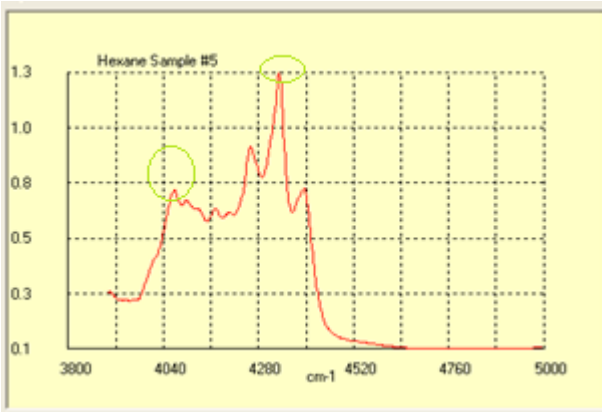
La ganancia y alineación de la celda es correcta

La fibra óptica está en óptimas condiciones

Prueba de estabilidad con hexano

Es una medición del espectro del hexano con 99.99% de pureza para determinar que los pico que se muestra en la Figura se grafiquen en la longitud de onda 4095cm-1. Y 4334 cm-1.

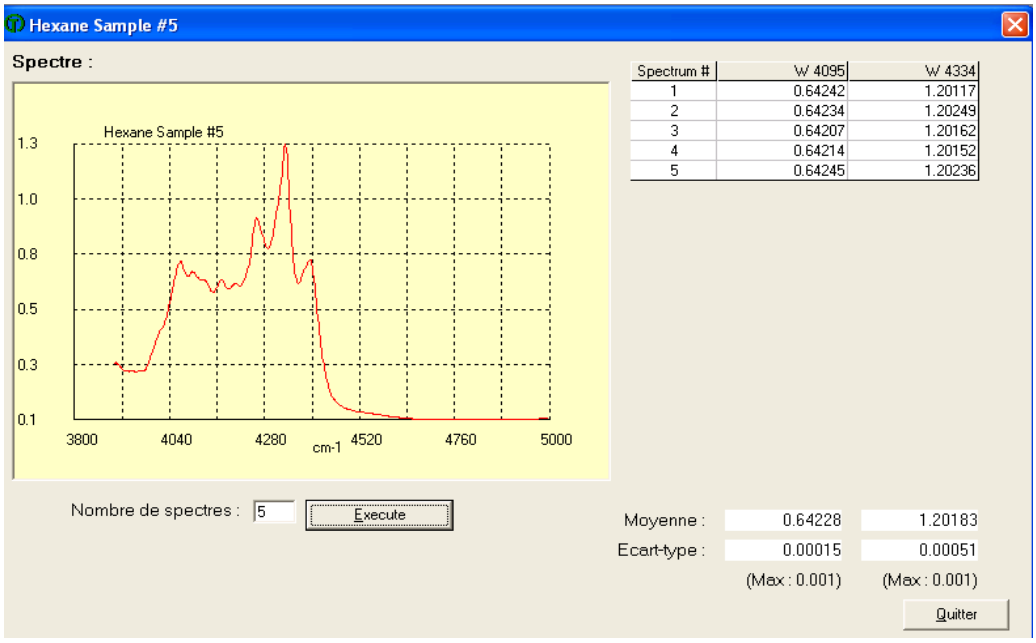
Grafica típica de hexano



Fuente Software TopNIR

El número de análisis se puede configurar para realizar mínimo 5 mediciones hasta 20 mediciones, cada medición reportada es el promedio de 32 análisis consecutivos que se le realiza a la muestra (ver Figura).

Programa de determinación de estabilidad de hexano



Fuente Software TopNIR

La desviación estándar de las mediciones realizadas a cada longitud de onda debe ser menor a 0.001 cm-1. Con ello podemos asegurar:

El interferómetro está operando en óptimas condiciones debido que el interferómetro es el que realiza el recorte de onda para realizar la medición, dentro del interferómetro están la fuente de luz, el láser y la luz del ZPD que es el cero de arranque del equipo.

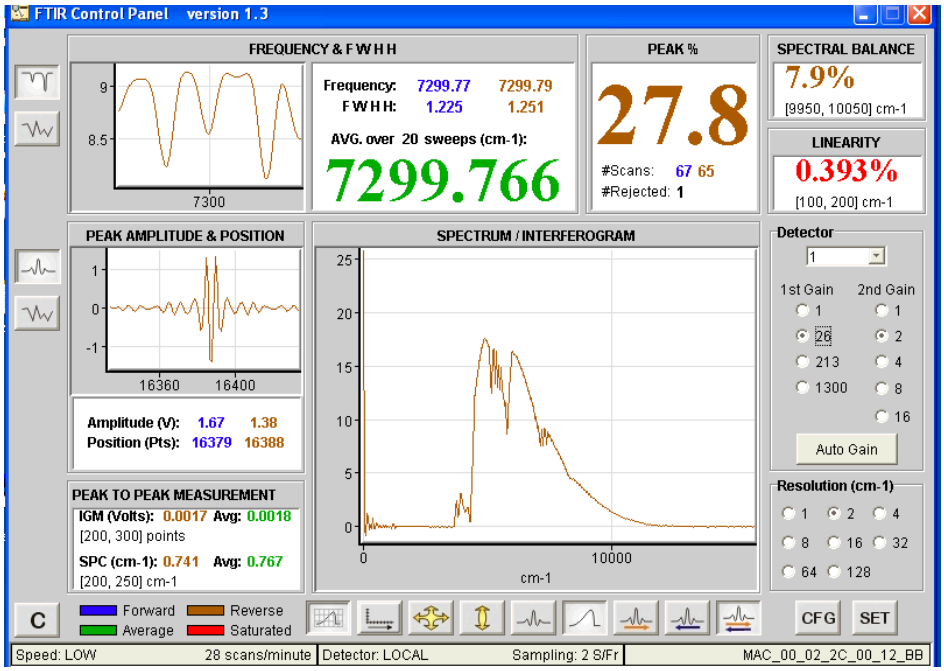
La ganancia y alineación de la celda es correcta

La fibra óptica está en óptimas condiciones

Estabilidad del interferómetro

Se revisa estabilidad del interferómetro. Se tienen en cuenta los diferentes parámetros reportados en el Software de FTIR control panel.

FTIR panel de control



Fuente Software TopNIR