

**MODELO PREDICTIVO PARA LA ESTABILIDAD A LA OXIDACIÓN DE LA  
GASOLINA DE LA GERENCIA REFINERÍA BARRANCABERMEJA (GRB)**

**DAVID JOSÉ SANDOVAL HERNÁNDEZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2017**

**MODELO PREDICTIVO PARA LA ESTABILIDAD A LA OXIDACIÓN DE LA  
GASOLINA DE LA GERENCIA REFINERÍA BARRANCABERMEJA (GRB)**

**DAVID JOSÉ SANDOVAL HERNÁNDEZ**

**Trabajo de grado para la Maestría de Aplicación en Ingeniería Química**

**Director:**

**GIOVANNI MORALES MEDINA**

**Doctor en Ingeniería Química**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2017**

## CONTENIDO

	<b>Pág.</b>
INTRODUCCION .....	17
1. FUNDAMENTOS TEORICOS.....	19
1.1 GENERALIDADES DE LA GASOLINA .....	19
1.2 PROCESO DE PREPARACION DE LA GASOLINA MOTOR REGULAR Y EXTRA EN LA GRB.....	20
1.3 ESPECIFICACIONES DE CALIDAD DE LA GASOLINA EXTRA Y REGULAR .....	21
1.4 MECANISMOS DE OXIDACION DE LA GASOLINA.....	22
1.4.1 Concepto de estabilidad de los combustibles .....	22
1.4.2 Mecanismo de oxidación.....	24
1.4.3 Métodos de análisis de laboratorio .....	25
1.5 LA ESPECTROSCOPIA INFRARROJA .....	26
1.6 PRICIPIOS DE QUIMIOMETRIA .....	28
1.6.1 Construcción del modelo multivariante .....	28
1.6.2 Análisis de componentes principales .....	30
1.6.3 Regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS).....	32
1.6.4 Programa estadístico .....	33
1.7 OBJETIVOS.....	34
1.7.1. Objetivo General .....	34
1.7.2 Objetivos Específicos.....	34
2. METODOLOGÍA .....	35
2.1 PREPARACION DE MUESTRAS .....	36
2.2 ADQUISICIÓN DE ESPECTROS .....	36
2.3 APLICACIÓN DEL ANALISIS PIANO .....	36

2.4 CONSTRUCCIÓN DEL MODELO DE PREDICCIÓN .....	37
3. ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	38
3.1 RESULTADOS OBTENIDOS DE ESTABILIDAD .....	38
3.2 ANALISIS DE LOS RESULTADOS CON EL PIANO .....	41
3.3 ESPECTRO IR.....	44
3.4 CONSTRUCCIÓN DEL MODELO DE PREDICCIÓN .....	52
4. LOGROS OBTENIDOS CON EL PROYECTO DE GRADO .....	63
5. CONCLUSIONES .....	64
6. RECOMENDACIONES .....	65
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	66
BIBLIOGRAFÍA.....	69
ANEXOS.....	72

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Diagrama de preparación de las gasolinas en la GRB .....	21
Figura 2. Proceso de estabilidad de un combustible.....	23
Figura 3. Mecanismo de oxidación de los combustibles. ....	25
Figura 4. Pretratamientos Utilizados en IR .....	30
Figura 5. (a). Diagrama que muestra dos componentes principales, CP1 y CP2 para las variables $X_1$ y $X_2$ . (b) Puntos referidos a los ejes de las componentes principales. ● indica puntos de datos y ° indica la proyección sobre los ejes. ....	31
Figura 6. Definición del espacio de componentes principales en un conjunto de datos definido por tres variables ( $x_1, x_2, x_3$ ) .....	32
Figura 7. Esquema de la metodología .....	35
Figura 8. Histograma de las muestras de gasolinas .....	39
Figura 9. Relación de estabilidad a la oxidación vs porcentaje de dosificación de la nafta craqueada de la UOP2.....	41
Figura 10. Contenido de Olefinas por grupos. ....	43
Figura 11. Tendencia de la Estabilidad a la oxidación vs Contenido de Olefinas. .	44
Figura 12. Rango espectral total de las muestras.....	45
Figura 13. Comparación de componentes de preparación dentro del rango espectral de $1630\text{cm}^{-1} - 1670\text{cm}^{-1}$ .....	46
Figura 14. Comparación de componentes de preparación dentro del rango espectral de $1600\text{cm}^{-1} - 1630\text{cm}^{-1}$ .....	47
Figura 15. Comparación de componentes de preparación dentro del rango espectral de $2500\text{cm}^{-1} - 2700\text{cm}^{-1}$ .....	48
Figura 16. Comportamiento de la muestra fresca y oxidada en el rango de $3200$ a $3800\text{cm}^{-1}$ .....	50

Figura 17. Comportamiento de la muestra fresca y oxidada en el rango de 1600 a 1750cm <sup>-1</sup> .....	51
Figura 18. Productos de la etapa de finalización del mecanismo de oxidación .....	51
Figura 19. Espectros de todas las muestras con tratamiento espectral.....	52
Figura 20. Representación de muestras (scores) .....	53
Figura 21. Resultados del PCA sin inclusión de las muestras atípicas con PC 7 ..	54
Figura 22. Grafica de Scores para el PCA sin inclusión de muestras atípicas iniciales. ....	55
Figura 23. Grafica de loadings de los dos primeros componentes principales. ....	55
Figura 24. Gráfico de predicho vs referencia. (Proceso de calibración en azul y proceso de validación en rojo) .....	57
Figura 25. Varianza explicada Vs Número de factores en el método PLS.....	57
Figura 26. Coeficientes de regresión .....	59
Figura 27. Comparación entre el modelo de predicción de la estabilidad a la oxidación y la repetibilidad y reproducibilidad según la norma ASTM D 525.....	62

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
Tabla 1. Algunos requisitos de calidad de la gasolina regular y extra.....	22
Tabla 2. Regiones de absorción en el infrarrojo.....	27
Tabla 3. Resultados de estabilidad a la oxidación del ruteo de nafta craqueada ..	38
Tabla 4. Estabilidad a la oxidación de muestras sintéticas con adición de la corriente de UOP2. ....	40
Tabla 5. Determinación de contenido de olefinas Vs estabilidad.....	43
Tabla 6. Relación de muestras frescas y oxidadas para análisis espectral .....	49
Tabla 7. Comparación entre el modelo de predicción de la estabilidad a la oxidación y la repetibilidad y reproducibilidad según la norma ASTM D 525.....	59

## LISTA DE ANEXOS

	<b>Pág.</b>
ANEXO A. Resumen de frecuencias de grupo para grupo orgánico funcionales. .72	
ANEXO B. Detalles del equipo de laboratorio para la prueba ASTM D 525. ....73	

## **DEDICATORIA**

Primero que todo quiero agradecer a Dios, por darme la fortaleza, sabiduría para guiarme por el camino para desarrollar de mi tesis.

A mi querida esposa, mi hijo y mi madre, que me ayudaron y me comprendieron durante el tiempo que me distancie para sacar adelante mi tesis. Gracias por todo su apoyo, los amo demasiado.

A mi familia y amigos, que me apoyaron dando voces de aliento para salir adelante con este proyecto.

## **AGRADECIMIENTOS**

Este trabajo de investigación fue realizado bajo la dirección de los profesores Liliana Castro y Giovanni Morales, a quienes agradezco profundamente el tiempo que me dedicaron de forma incansable para sacar adelante este proyecto del cual logramos tener resultados exitosos.

A los ingenieros Orlando Diaz, Ernesto Gomez y Angela Corrales, que nos apoyaron para hacer posible el desarrollo de este programa de maestría.

A mis amigos Juan Carlos Gutiérrez, Alvaro Núñez, Alexis Rodriguez, Albeiro Alarcón, John Fernando Gonzalez, y personal de laboratorio, que siempre me dedicaron el tiempo para explicarme los conceptos de las técnicas de espectroscopia, cromatografía y el comportamiento químico de la oxidación.

A mis compañeros del departamento de materias primas y personal de las plantas de proceso, que me suministraron los recursos para el desarrollo del trabajo de investigación.

A mis amigos Oscar Echeverría y Aldemar Figueroa, por darme herramientas para comprender los aspectos de análisis quimiométricos.

A mis profesores, que nos dedicaron su tiempo para aprender los diferentes temas que son muy útiles para tener las herramientas para dar solución a situaciones en nuestro trabajo.

## ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS

ASTM:	American Society for Testing and Materiales (Sociedad Americana de Pruebas y Materiales)
GRB:	Gerencia Refinería de Barrancabermeja
IR:	Infrared (Infrarrojo)
FFC:	Fluid Catalytic Cracking (Cracking catalítico fluido)
GME:	Gasolina motor extra
GMR:	Gasolina motor regular
RON:	Research Octane Number (Numero octano investigación).
PIANO:	Parafinas, Isoparafinas, Aromáticos, Naftenos, Olefinas
PC:	Principal Component (Componente Principal)
PCA:	Principal Component Analysis (Análisis de componentes principales)
PLS:	Partial Least Squares (Mínimos Cuadrados Parciales)
R <sup>2</sup> :	Coeficiente de determinación
RMSE:	Root Mean Square Error (Raíz cuadrada media de error)
RMSEC:	Root Mean Square Error of Calibration (Raíz cuadrada media de error de calibración)
RMSEP:	Root Mean Square Error of Prediction (Raíz cuadrada media de error de Predicción)

## RESUMEN

**TITULO:** Modelo predictivo para la estabilidad a la oxidación de la gasolina de la gerencia refinería Barrancabermeja (GRB)\*

**AUTOR:** David José Sandoval Hernández\*\*

**PALABRAS CLAVES:** Gasolina, Olefinas, Estabilidad, Oxidación, Infrarrojo, PLS.

### RESUMEN:

En la presente tesis se desarrolló mediante técnicas quimiométricas la determinación de la estabilidad a la oxidación que es un parámetro de calidad de la gasolina motor regular y extra de la GRB. La gasolina es una mezcla de hidrocarburos que se utiliza en motores de combustión interna. La estabilidad a la oxidación es obtenida aplicando el método ASTM D 525, es un método dispendioso y demorado. Una baja estabilidad genera gomas en la gasolina afectando el buen funcionamiento del motor. Para el estudio fueron analizadas muestras de los componentes de preparación, GMR, GME, oxidadas y por último se realizaron unas muestras sintéticas en laboratorio. Las muestras se caracterizaron mediante el método PIANO y se tomó el espectro infrarrojo, con ello se logró identificar el comportamiento del mecanismo de oxidación de la gasolina.

El análisis del PIANO permitió conocer el impacto que tiene el contenido de olefinas en la estabilidad a la oxidación. Se encontraron dos zonas al revisar su tendencia, la primera zona tiene una pendiente negativa y la segunda zona una tendencia estable. Se comprendió la importancia de los procesos de hidrotratamiento para mejorar la estabilidad a la oxidación y de igual forma como afecta los componentes obtenidos en el craqueo catalítico.

Se construyó el modelo de predicción dentro de los rangos espectrales de 1600-1750  $\text{cm}^{-1}$  y 2500-3800  $\text{cm}^{-1}$  que fueron determinados mediante la interpretación de los espectros de las muestras tomadas; fue necesario aplicar tratamientos espectrales, el uso de la técnica PCA para identificar muestras atípicas y PLS con el cual se identificaron las variables con mayor peso, obteniendo un coeficiente de regresión  $R^2$  de 0,93. Permitiendo disminuir el tiempo de respuesta para obtener un dato, así tener una herramienta útil y practica para ajustar rápidamente el proceso de preparación de gasolina.

---

\* Proyecto de grado

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química Maestría en Ingeniería Química. Director Giovanni Morales Medina, Doctor en Ingeniería Química

## ABSTRACT

**TITLE:** Predictive model for the oxidation stability of gasoline in the Barrancabermeja refinery management (GRB)\*

**AUTHOR:** David José Sandoval Hernández\*\*

**KEYWORDS:** Gasoline, Olefins, Stability, Oxidation, Infrared, PLS.

### Description

In this thesis, the determination of oxidation stability was developed by chemo-metrics, which is a parameter of GRB regular and extra motor fuel quality. Gasoline is a mixture of hydrocarbons that is used in internal combustion engines. Stability to the oxidation is obtained applying the method ASTM D 525, it is an expensive and delayed method. Low stability generates rubber in the gasoline affecting the proper functioning of engine. For the study, samples of the preparation, GMR, GME, oxidized components were analyzed and finally synthetic samples were made in the laboratory. The samples were characterized by the PIANO method and the infrared spectrum was taken, thereby identifying the behavior of the gasoline oxidation mechanism.

The PIANO analysis allowed to know the impact that the content of olefins has on the stability to oxidation. Two zones were found when reviewing their trend, the first zone has a negative slope and the second zone a stable trend. The importance of hydro treating processes to improve oxidation stability was understood, as well as how it affects the components obtained in catalytic cracking.

The prediction model was constructed within the spectral ranges of 1600-1750  $\text{cm}^{-1}$  and 2500-3800  $\text{cm}^{-1}$  that were determined by interpreting the spectra of the samples taken; it was necessary to apply spectral treatments, the use of the PCA technique to identify atypical samples and PLS with which the variables with greater weight were identified, obtaining a regression coefficient  $R^2$  of 0.93. Allowing to reduce the response time to obtain a data, thus having a useful and practical tool to quickly adjust the process of preparation of gasoline.

---

\* Project of grade

\*\* Physicochemical Faculty of Engineering. School of Engineering Chemical. Master of Chemical Engineering Director Giovanni Morales Medina, Doctor in Chemical Engineering

## INTRODUCCIÓN

El incremento del consumo de combustibles en Colombia ha motivado a que la Gerencia Refinería de Barrancabermeja (GRB) aplique estándares de mayor exigencia para la optimización de sus procesos. Entre los combustibles más apreciados se encuentra la gasolina, la cual junto con el diésel son los productos con mayor demanda; el mercado nacional consume ca. 64,3 kbpd de gasolina motor y ca. 3,3 kbpd de gasolina extra [1]. La producción diaria de gasolina de la GRB debe cumplir con la demanda nacional, y parámetros de calidad según resolución 0447 de 2003 [2]. Dentro de los parámetros de calidad para la gasolina tenemos la estabilidad a la oxidación, la cual de cumplir con un parámetro superior a 240 minutos indicando el tiempo que se puede mantener almacenada sin tener cambios en sus características físico-químicas, ya que al estar en contacto con el oxígeno se generan gomas. Estos compuestos normalmente causan efectos no deseados, tales como la deposición en filtros de automóviles y líneas de distribución que conllevan al desgaste del motor [3].

La estabilidad a la oxidación de una gasolina puede ser determinar mediante una prueba de laboratorio según la norma ASTM D-525 [4]; la muestra de gasolina debe reportar como mínimo 240 minutos en esta prueba para que exhiba una estabilidad adecuada a la oxidación. La aplicación de esta prueba implica tiempos largos de laboratorio, por lo cual, contar con un modelo matemático para poder determinar el comportamiento de la estabilidad a la oxidación reduciría los tiempos para las tomas de decisiones a nivel de la operación industrial de preparación de gasolinas; el modelo matemático corresponde a una herramienta que reporta valores en tiempo real que puede evitar reprocesos de gasolinas fuera de especificación.

El análisis a través de espectroscopia infrarroja cercana es una prueba analítica que permite la caracterización de las corrientes en tiempo real (ca. 10 minutos).

Este documento se enfoca en analizar los compuestos que son capaces de reaccionar lentamente, a temperatura ambiente, con el oxígeno en el aire que afectan la estabilidad a la oxidación de la gasolina regular y extra, formando productos de oxidación que son responsables de la generación de gomas, que originan problemas en el sistema de combustión del vehículo, y se presenta desde el tanque hasta la cámara de combustión. En consecuencia, es necesario predecir el comportamiento de la mezcla de gasolina para evitar estas situaciones, y lograr mejorar la calidad de la gasolina. Se analizará la influencia de los productos hidrotratados, el uso de la técnica espectroscopia infrarroja (IR) como instrumento predictivo y métodos de quimiometría determinando los cambios que están presentes en cada preparación de gasolina. También se revisará el impacto que tiene la nafta craqueada de la UOP1 y UOP2 en la estabilidad a la oxidación.

# 1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

## 1.1 GENERALIDADES DE LA GASOLINA

La gasolina es la principal fuente de energía que utilizan los vehículos de combustión interna con encendido por chispa en nuestro planeta, como es el caso de motos, tractores y automóviles. Esto permite que las personas realicen desplazamiento de un lugar a otro de forma cómoda y rápida. La principal materia prima para la producción de la gasolina corresponde al petróleo, por lo cual las refinerías a nivel mundial invierten recursos económicos en la mejora de los procesos de producción de este combustible. En Colombia el consumo de gasolina se acerca a los 68 kbd entre gasolina corriente y extra [1], la cual es suplida en su mayoría por las refinerías de Ecopetrol.

La gasolina es una mezcla de hidrocarburos compuesta por olefinas, parafinas, naftenos y aromáticos (C4-C12), entre otras sustancias [3]. Esta mezcla conduce a tener un intervalo de destilación entre 30 y 220°C [3]. En una refinería las gasolinas se producen en las unidades de destilación de crudo y en las unidades de craqueo catalítico fluidizado; en estas últimas unidades se obtienen gasolinas con alto contenido de olefinas y elevada capacidad antidetonante. Usualmente, la gasolina generada en refinerías es sometida al proceso de hidrotratamiento con el objetivo de eliminar ciertas impurezas; en especial, se pretende eliminar los compuestos de azufre, que son corrosivos y provocan ensuciamiento en los motores, contribuyendo a su desgaste; asimismo, los compuestos azufrados generan emisiones perjudiciales para el ambiente [1].

Las diferentes gasolinas generadas en una refinería son mezcladas para producir una corriente de gasolina con las especificaciones de calidad exigidas por el comercio. Cada corriente de gasolina tiene sus propiedades particulares, por lo cual el éxito en la elaboración de una gasolina comercial depende de las proporciones utilizadas y de los resultados de análisis de laboratorio.

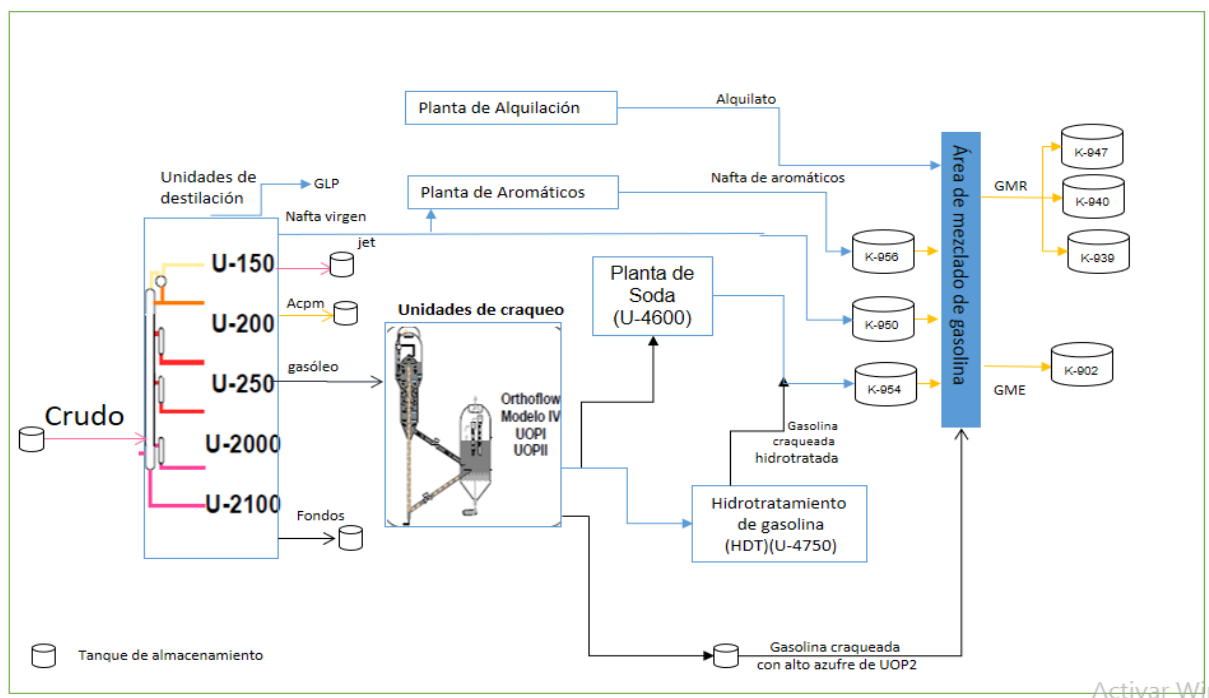
## **1.2 PROCESO DE PREPARACIÓN DE LA GASOLINA MOTOR REGULAR Y EXTRA EN LA GRB**

La producción de gasolina diaria de la GRB generalmente varía entre el 25% y el 35% de la carga de crudo de la Refinería. La GRB entrega dos tipos de gasolina, la gasolina motor regular (**GMR**) y la gasolina motor extra (**GME**), que se obtiene luego de mezclar varios tipos de naftas con diferentes parámetros de calidad que son llamados componentes de preparación. Estos componentes de preparación son la nafta virgen, nafta craqueada, nafta de aromáticos, nafta craqueada hidrotratada y alquilato. La nafta virgen se produce en el proceso de destilación primaria; la nafta virgen se caracteriza por presentar una estabilidad a la oxidación mayor a 800 minutos según la prueba ASTM D 525 (*vide* sección 1.4.3). Por otro lado, la nafta craqueada es obtenida luego del proceso de ruptura catalítica, y a diferencia de la nafta virgen, presenta una estabilidad menor de 70 minutos según la prueba ASTM D 525 (*vide* sección 1.4.3).

El 78% de las naftas craqueadas son tratadas en la planta de hidrotratamiento para mejorar la estabilidad a la oxidación, permitiendo aumentar el tiempo de la prueba en un rango entre 600 y 1200 minutos por aumento de compuestos saturados. El otro 22% de las naftas son agregadas directamente a la preparación en el área de mezclado de la gasolina. Por otra parte, la nafta de aromáticos se obtiene de la mezcla de varias corrientes con contenidos de benceno, tolueno, xileno y

orthoxileno. La nafta de aromáticos tiene una estabilidad mayor a 240 minutos según la prueba ASTM D 525 (*vide* sección 1.4.3). Por último, está el alquilato que es obtenido a partir del proceso de la planta de alquilación. Este componente es utilizado para preparación de la GME. En la **figura 1** se observa el proceso de preparación de gasolinas en la GRB.

**Figura 1. Diagrama de preparación de las gasolinas en la GRB**



Fuente: Tomando la información de los manuales de la Gerencia Refinería Barrancabermeja, 2016.

### 1.3 ESPECIFICACIONES DE CALIDAD DE LA GASOLINA EXTRA Y REGULAR

La refinería de Barrancabermeja suministra GMR y GME al país según los requisitos de calidad que están definidos en la resolución 0447 del 2003 del ministerio de minas [2] (tabla 1). Según la tabla 1 el requisito de estabilidad a la oxidación debe superar el valor de 240 minutos según la prueba ASTM D525; este requisito es

importante ya que permite predecir el tiempo en el que la gasolina comienza a generar gomas que afectan la eficiencia del motor.

**Tabla 1. Algunos requisitos de calidad de la gasolina regular y extra.**

Característica	Unidad	Especificación	Métodos ASTM
Índice Antidetonante, mínimo (1)			D2699 y D2700
Gasolina corriente		84	
Gasolina extra		89	
RVP	kPa (psia)	65 (9.3)	D4953
Azufre, máximo	% en masa	0.03	D4294 o D2622
Contenido de Gomas, máximo	mg/100 mL	5	D381
Estabilidad a la oxidación, mínimo	Minutos	240	D525

## 1.4 MECANISMOS DE OXIDACIÓN DE LA GASOLINA

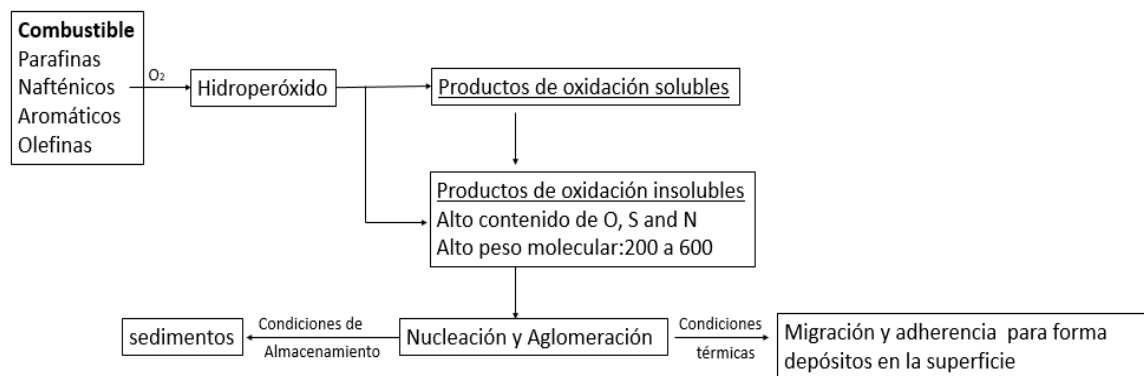
Este estudio permite identificar cómo se comportan los combustibles a los cambios en sus condiciones fisicoquímicas, es por ello que se definen los siguientes aspectos.

**1.4.1 Concepto de estabilidad de los combustibles.** La estabilidad del combustible implica los fenómenos relacionados con la resistencia general de un combustible a cambiar, como se puede ver en la figura 2. Encontrando dos expresiones en la literatura: estabilidad al almacenamiento y estabilidad térmica.

El primero es la capacidad de un combustible a ser almacenado durante largos períodos de tiempo sin presentar cambios o deterioro apreciable en condiciones

ambientales. Por otro lado, la estabilidad térmica se define como la capacidad de un combustible a sufrir estrés a una alta temperatura para períodos cortos de tiempo, sin deterioro apreciable. Estos cambios o degradaciones afectan el color, desarrollando goma soluble y / o insoluble, aparición de partículas seguido de sedimentos y depósitos, generación de coque y materiales de incrustación, cambio en las propiedades físico-químicas globales, modificación de la composición de combustible, y las propiedades de combustión [3].

**Figura 2. Proceso de estabilidad de un combustible.**



Fuente: Pradelle, Florian , Sergio L. Braga, Ana Rosa F A. Martins, Franck Turkovics, y Renata N C. Pradelle, 2015

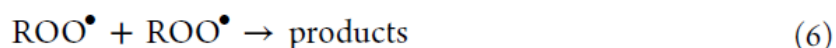
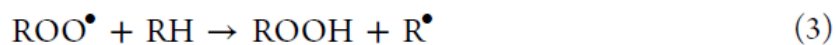
La formación de goma es sinónimo del proceso de la estabilidad de almacenamiento, que comienza en la producción y continúa durante todo el transporte y almacenamiento. Por la formación de materiales de alto peso molecular polimérico, este proceso aumenta la densidad del combustible y las temperaturas de destilación. Debido a que las olefinas son altamente reactivas. Estos productos forman depósitos a lo largo del sistema de combustible del vehículo, generando deposición de gomas en el carburador y las válvulas de admisión, por ello disminuye el desempeño del motor dando como resultado una inadecuada mezcla de aire / combustible y el consumo de combustible deficiente [5].

Pereira *et al* 2005 [5]. Evaluó la composición de las gomas en mezclas de etanol y gasolina en Brasil. Obteniendo como resultado macromoléculas con alto contenido de oxígeno y de carbono. **El oxígeno presente en la estructura podría estar asociado con grupos cetona, grupos carbonilo y grupos O-H de alcoholes.** Por medio del espectro infrarrojo identificaron grandes bandas de O-H estiramiento de alcoholes con un enlace de hidrógeno ( $\approx 3400 \text{ cm}^{-1}$ ), lo que indica asociaciones poliméricas. Las bandas asociadas con el estiramiento de C-H ( $\approx 2962, 2930, \text{ y } 2870 \text{ cm}^{-1}$ ) también fueron importantes. Las bandas a  $1655 \text{ y } 1500 \text{ cm}^{-1}$  indica una deformación axial de enlaces C-C dentro del anillo y las bandas a  $1457 \text{ y } 1378 \text{ cm}^{-1}$  eran deformaciones simétricos angulares  $\beta\text{-CH}_2$  y  $\text{CH}_3\text{-}\beta$ , respectivamente. La banda de alargamiento del carbonilo a  $1708 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$  y las bandas de  $1167 \text{ y } 1000 \text{ cm}^{-1}$  indican deformación asimétrica axial de C-O-C.

**1.4.2 Mecanismo de oxidación.** Los mecanismos de oxidación implican una serie de procesos de la cadena de radicales libres. Las olefinas reaccionan parcial o totalmente a través de la adición de radicales de peróxido al doble enlace.

Cuando hay bajas temperaturas, la reacción que tiene lugar es la adición de peróxido al doble enlace (control cinético). Pero, cuando la reacción se produce a temperaturas muy altas y una concentración de peróxido bajo, la remoción de alílicos de hidrógeno se lleva a cabo (control termodinámico). Las reacciones pueden promoverse por la presencia de iones metálicos de transición, agua, microorganismos, y la luz, que catalizan la descomposición de hidroperóxidos en especies radicalarias. Una vez establecida la reacción en cadena, una fuente adicional de radicales alquilo puede ser la descomposición de hidroperóxido y los radicales peróxidos. Estos radicales pueden reaccionar a través de la abstracción de hidrógeno para formar productos oxigenados, tales como cetonas y aldehídos. En la **figura 6** puede observar las etapas de la reacción de los combustibles.

### Figura 3. Mecanismo de oxidación de los combustibles.



Fuente: Pradelle, Florian , Sergio L. Braga, Ana Rosa F A. Martins, Franck Turkovics, y Renata N C. Pradelle, 2015

Donde **RH** es un compuesto orgánico insaturado, tal como olefinas, **R•** es un radical libre, **ROO•** Se asocia a un radical de peróxido, y **ROOH** es el hidroperóxido asociado. En la reacción 1, un radical libre se forma a partir del hidrocarburo insaturado durante la reacción de iniciación. En la propagación de las reacciones 2 y 3, el radical libre reacciona con el oxígeno para producir un radical libre de peróxido, que, a su vez, reacciona con un hidrocarburo insaturado, por el que se produce un radical libre más, además de un hidroperóxido. La repetición de estas dos reacciones y la continua oxidación hasta que la cadena se termina con una de las reacciones 4, 5, o 6.

**1.4.3 Métodos de análisis de laboratorio.** Para el desarrollo de este trabajo de grado se tendrán en cuenta los siguientes métodos que mencionamos a continuación.

**Estabilidad térmica.** Este método de ensayo se realizó bajo la norma **ASTM D 525** cubre la determinación de la estabilidad de la gasolina sólo en forma final, bajo condiciones de oxidación acelerada.

La muestra se oxida en un recipiente a presión, llenado inicialmente entre 15 a 25 ° C con presión de oxígeno a 690 a 705 kPa y se calienta a una temperatura entre 98 y 102 ° C. La presión se graba continuamente o se lee a intervalos establecidos hasta que se alcanza el punto de ruptura. El tiempo requerido para que la muestra alcance este punto es el periodo de inducción observado a la temperatura de ensayo, a partir de la cual se puede calcular el periodo de inducción a 100 ° C [4]. Los detalles del equipo de laboratorio utilizado para la medición del tiempo de estabilidad pueden ser analizados en la figura del Anexo B.

**Densidad API.** La densidad de las muestras se determinó usando un densímetro digital DMA 4500 (Anton Paar) a temperatura ambiente (20°C) de acuerdo con la norma ASTM D4052 [6].

**Cromatografía de gases.** Es una técnica que permite identificar componentes volátiles individuales en una mezcla. Encontrando el contenido por grupo de hidrocarburos de parafinas, insaturados, aromáticos, naftenos y olefinas que hay presente en la muestra. Se puede expresar en porcentaje en volumen, peso y mol. Para el estudio se basó en la norma ASTM D 6729 [7] que permite determinar compuestos entre C4-C12 rango de las gasolinas. Su resultado puede demorar alrededor de 4 horas.

## 1.5 LA ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Inicia cuando en el año de 1800 el señor William Herschel dejó pasar la luz solar por un prisma y evidenció la presencia de una luz rojiza demostrando una luz invisible más allá del color rojo. Pero el primero avance del rayo cercano al infrarrojo se dio hasta 1881 cuando Abney y Festing trabajaron en intervalos espectrales de 700 a 1200 nm. Con la aparición de los espectrofotómetros en la década de los 50

da inicio a las aplicaciones analíticas asignando los primeros grupos funcionales a diferentes rangos de onda. En la década de los 60 se enfoca su estudio en la parte agroalimenticia. Luego con los avances de la electrónica y la óptica en la década de los 70 se consiguieron equipos más rápidos y con mejor reproducibilidad [8]. La región del rayo infrarrojo se puede dividir en tres zonas que están comprendidas de la siguiente forma como se aprecia en la tabla 2.

**Tabla 2. Regiones de absorción en el infrarrojo**

Región Infrarroja	Longitud de onda	Número de onda, (cm <sup>-1</sup> )	Transición característica
Cercana (NIR)	780 a 2500 nm	12800 a 4000	Sobretonos y combinaciones
Medio(MIR)	2,5 a 50 μm	4000 a 200	Vibraciones fundamentales
Lejano(FIR)	50 a 1000 μm	200 a 10	Rotaciones

Fuente: GARCÍA, P.A. 2014.

La radiación infrarroja ocasiona cambios en el momento dipolar dando como consecuencia estados vibracionales y rotacionales de las moléculas sobre las cuales incide.

En el caso de las especies homonucleares como el hidrogeno, oxígeno y nitrógeno su momento dipolar no es alterado por esta razón no absorben el infrarrojo [10].

En el Anexo A se encuentra las frecuencias de grupo para algunos grupos funcionales más comunes.

A nivel industrial el uso de la tecnología IR aporta ventajas en el control de calidad de los productos ya que no es una técnica destructiva, la preparación de la muestra es muy sencilla y la respuesta del análisis es rápida, su costo de análisis es bajo y su operación es fácil de realizar.

## 1.6 PRINCIPIOS DE QUIMIOMETRÍA

Los avances tecnológicos de nuestros procesos permiten disponer un mayor número de datos. Convertir estos datos en información útil requiere el uso de herramientas matemáticas y estadísticas, que han dado lugar a una disciplina denominada Quimiometría que fue definida en 1975 y se da por la dificultad de describir y modelar sistemas químicos mediante la estadística univariada tradicional [11].

La quimiometría reúne técnicas de estudio como son el pretratamiento de datos, el desarrollo de técnicas para reducción de variables, agrupaciones de muestras en función de su similitud y también métodos de clasificación. El PLS es una técnica cuantitativa de regresión lineal que permite predecir una variable que será descrito a detalle más adelante.

**1.6.1 Construcción del modelo multivariante.** La construcción del modelo en base a las mediciones espectrales de un conjunto de muestras de interés se realizará según la norma ASTM E-1655 [9].

**Selección de muestras:** Se debe contar con un número de muestras suficientes para la creación y validación del modelo. Las muestras utilizadas para el desarrollo del modelo de calibración deben ser representativas de la variabilidad que pueda darse durante el proceso para obtener un modelo robusto [9].

Serán seleccionadas diferentes tipos de muestras de las corrientes de proceso que conforman los componentes de la preparación y el producto final, se realizaran muestras sintéticas en laboratorio para lograr el objetivo de cubrir todo el rango de nuestro proceso. Así, las muestras, además de cubrir todo el intervalo de la propiedad a determinar, han de incorporar la variabilidad debida a otras variables del proceso.

**Determinación del parámetro a modelar mediante el método de referencia:**

Se establece el método analítico el cual debe ser confiable y preciso para tener un buen resultado en el modelo.

**Toma de la señal analítica:** En este caso se requiere la adquisición de los datos espectrales obtenidos por medio del espectro del IR. Todas las muestras se deben tomar con el mismo equipo para asegurar su confiabilidad.

**Pretratamiento de los datos:** Cuando se utilizan datos espectrales es conveniente realizar una serie de tratamientos a estas señales ya sea por ruido o por el proceso de registro para minimizar las contribuciones espectrales no deseadas. Dentro de los cuales se encuentra el **suavizado espectral** que busca reducir matemáticamente el ruido aleatorio. En nuestro caso aplicaremos el de Savitzky-Golay, el uso de las derivadas soluciona problemas de solapamiento de las señales y los desplazamientos de la línea base. La primera derivada elimina desplazamientos de línea base constantes, la **segunda derivada** elimina desplazamientos que varían linealmente con la longitud de onda. Por otro lado, tenemos la aplicación de la **variable normal estándar** que es utilizada para la eliminación de scattering, por su efectividad en la corrección de variaciones espectrales por efectos multiplicativos que se pueden confundir con los cambios de concentración [12]. Otra herramienta usada en nuestro desarrollo para el modelo es el análisis cualitativo dentro de los cuales encontramos el análisis de componentes principales (PCA). En la figura 2 se puede encontrar los tipos de pretratamientos que puede utilizar.

**Figura 4. Pretratamientos Utilizados en IR**

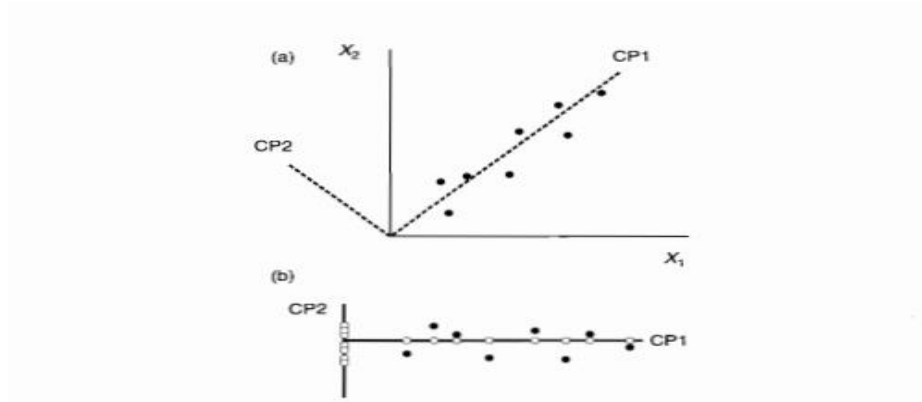


Fuente: GARCÍA, P.A., 2014.

**Desarrollo y validación del modelo:** Se aplican técnicas de regresión lineal, cuando se obtiene el modelo se mide su capacidad predictiva con la validación cruzada que usa muestras utilizadas en el modelo. Si no se tiene el resultado esperado debe ser recalculado el modelo. Cuando se calibre el modelo y este validado se puede pasar a determinar muestras nuevas.

**1.6.2 Análisis de componentes principales.** Es una técnica para reducir la cantidad de datos cuando está presente la correlación, no es útil cuando estas variables no están correlacionadas. Esta técnica genera una nueva variable, la cual trata de recoger en el primer componente principal la máxima variación en el conjunto de datos, y la segunda componente reúne la siguiente mayor variación y así sucesivamente. Los componentes principales forman ángulos rectos unos de otros, propiedad que se conoce como la ortogonalidad (figura 5).[13]

**Figura 5. (a).** Diagrama que muestra dos componentes principales, CP1 y CP2 para las variables  $X_1$  y  $X_2$ . **(b)** Puntos referidos a los ejes de las componentes principales. ● indica puntos de datos y ○ indica la proyección sobre los ejes.



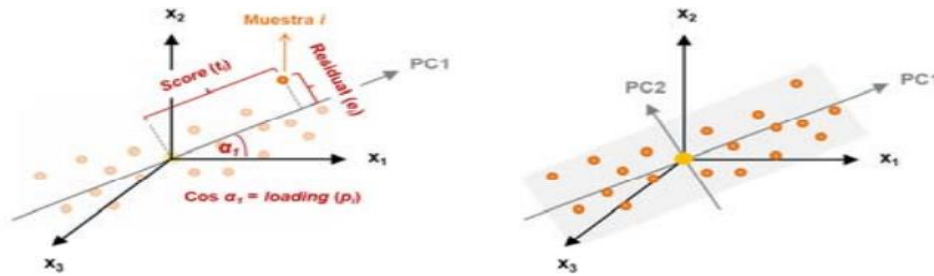
Fuente: Miller, J. y Miller, J. 2002

Este metodo es cualitativo. Para determinar cada componente principal se parte de una matriz de datos espectrales  $X$  ( $M \times N$ ) y que se descompone en sus PCs por medio de la siguiente ecuación:

$$X = TP^t + E \quad (1)$$

Donde  $T$  representa la matriz de scores de los PCs ( $M \times A$ ), los scores son las nuevas intensidades de las nuevas variables  $A$ ,  $P$  representa la matriz de loadings ( $A \times N$ ) que describen las nuevas variables  $A$  en términos de variables originales y  $E$  es la matriz de residuales del modelo que corresponde a los datos originales no explicada por el modelo como apreciamos en la **Figura 6**.

**Figura 6. Definición del espacio de componentes principales en un conjunto de datos definido por tres variables ( $x_1, x_2, x_3$ )**



Fuente: GARCÍA, P.A., 2014.

En la ecuación (2) se puede ver la matriz resultante de escoger  $a$  componentes:

$$X = T_1 P_1^t + T_2 P_2^t \dots T_a P_a^t + E \quad (2)$$

La aplicación de hottelling  $T^2$  nos ayuda a realizar la discriminación entre muestras extremas y outliers. El uso de la elipse de hottelling  $T^2$  nos permite establecer las muestras que son diferentes y también es usado para descartar datos innecesarios para la construcción del modelo.[12]

**1.6.3 Regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS).** Método estadístico basado en la reducción de variables, y es utilizado para determinar propiedades a partir del espectro IR por medio de PLS [12]. La descomposición matriz espectral (3) se realiza simultáneamente con la matriz de la propiedad (4) a determinar:

$$X = TP^T + E = \sum t_a p_a^T + E \quad (3)$$

$$Y = UQ^T + F = \sum u_a q_a^T + F \quad (4)$$

Donde  $X$  es la matriz de datos espectrales y  $Y$  la matriz de la propiedad a determinar,  $T$  y  $U$  son las matrices de scores,  $P$  y  $Q$  las matrices de loadings y  $E$  y  $F$  las matrices de residuales.

Las variables originales X y Y son relacionados mediante los scores de cada una de las nuevas variables latentes, según:

$$u_a = b_a t_a \quad (5)$$

Donde,  $b_a$  es el coeficiente de regresión para cada variable latente que se obtiene por medio de la siguiente normalización:

$$b_a = \frac{u_a^T t_a}{t_a^T t_a} \quad (6)$$

Los coeficientes  $b_a$  hallados para cada componente se agrupan en una matriz diagonal B, que contiene los coeficientes de regresión de los scores U y T de las matrices Y y X, respectivamente. Finalmente, la matriz Y se puede calcular mediante:

$$Y = TBQ^T + F \quad (7)$$

**1.6.4 Programa estadístico.** Se utilizará el programa Unscrambler versión 10.3 que esta licenciado para su uso en la Universidad Industrial de Santander con el cual se realizará la construcción del modelo predictivo. Cuenta con herramientas para el pretratamiento de datos, determinación de análisis de componentes principales y PLS permitiendo al estudiante obtener conclusiones de los procesos.

## **1.7 OBJETIVOS**

**1.7.1. Objetivo General.** Proponer un modelo predictivo para la estabilidad a la oxidación de la gasolina producida en la Gerencia Refinería de Barrancabermeja (GRB) por medio de los resultados de la espectroscopia infrarroja y cálculos quimiométricos.

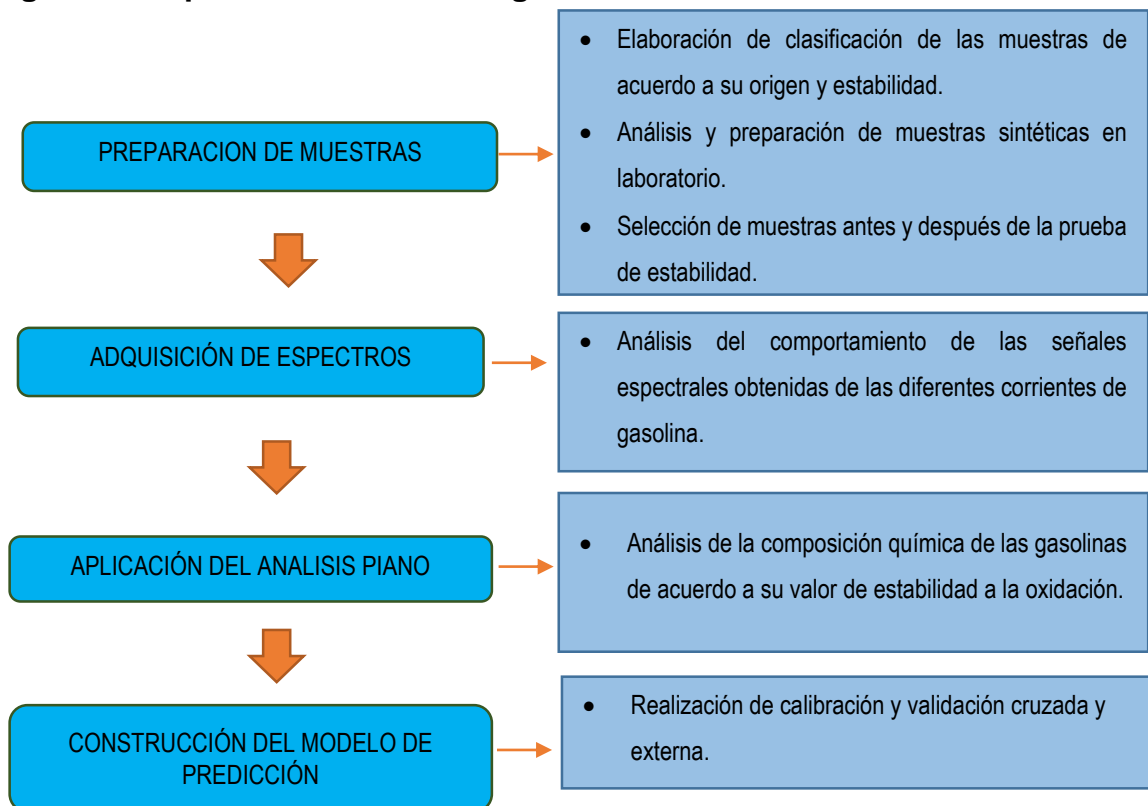
### **1.7.2 Objetivos Específicos**

- Aplicar y analizar ensayos de caracterización por espectroscopia infrarroja y PIANO a las gasolinas más representativas de la GRB.
- Relacionar los ensayos de caracterización de las gasolinas con la influencia en la estabilidad a la oxidación según la prueba ASTM D 525.
- Calibrar y validar un modelo quimiométrico basado en los espectros infrarrojos de las gasolinas para la predicción de los resultados de la prueba ASTM D 525.

## 2. METODOLOGÍA

La metodología seguida para consecución de los objetivos propuestos se ilustra en la **figura 7**. Las actividades envuelven la toma de muestras y preparación de muestras en laboratorio, así como la medición del espectro IR y la aplicación de la norma **ASTM D 6729** para determinar el porcentaje de olefinas, parafinas, isoparafinas, nafténicos y aromáticos (método PIANO) estos análisis fueron desarrollados en el laboratorio de la GRB. El programa utilizado para el desarrollo estadístico fue el software comercial de Unscrambler licenciado para la UIS y Ecopetrol.

**Figura 7. Esquema de la metodología**



## 2.1 PREPARACIÓN DE MUESTRAS

Diferentes muestras de gasolina fueron recolectadas durante una ventana de 3 meses de operación; un total de **89** muestras, fueron recolectadas de la siguiente manera, **60** muestras de gasolina producto, **10** muestras de las corrientes de preparación (componentes), **6** bajo el proceso de oxidación acelerada (Norma ASTM D525) y la preparación de **13** muestras sintéticas en laboratorio; las muestras sintéticas se elaboraron usando las corrientes de las unidades de craqueo de la UOP 2 y UOP1 en un porcentaje entre 10 y 45 %v.

## 2.2 ADQUISICIÓN DE ESPECTROS

Los espectros de infrarrojo IR fueron tomados con el equipo de línea *ABB* modelo *FPLA2000*, utilizando una acumulación de 32 barridos en un rango de 300 a 6000  $\text{cm}^{-1}$  a 25 °C. Para la medición de los espectros IR se siguió la norma EN 14078 que incluye la selección de condiciones experimentales óptimas de adquisición espectral y tratamientos previos de acondicionamiento de las muestras.

## 2.3 APLICACIÓN DEL ANÁLISIS PIANO

El análisis PIANO fue aplicado por medio de la cromatografía de gases empleando el equipo **HP 5880**, con lo cual se calcularon las composiciones de cada una de las muestras (parafínicos, isoparafínicos, aromáticos, naftenos y olefínicos), según la norma **ASTM D 6729**.

## 2.4 CONSTRUCCIÓN DEL MODELO DE PREDICCIÓN

Las variables predictoras utilizadas para el modelo quimiométrico correspondieron a los datos de las absorbancias presentadas en los diferentes números de onda de los espectros IR. Los datos fueron sometidos a los diferentes pretratamientos incluyendo suavizado, segunda derivada y la variable normal estándar; los pretratamientos buscan la eliminación de posibles errores que se presentaron en la medición y el solapamiento de bandas. El análisis de componentes principales (PCA) fue aplicado a los datos con pretratamiento; asimismo el método de agrupamiento *k-mean* fue utilizado para determinar muestras con características similares. Con los anteriores métodos, las diferentes regiones de los espectros de las muestras relacionadas con los alquenos y ácidos carboxílicos fueron identificados.

La regresión PLS fue aplicada a los diferentes rangos para determinar la estabilidad a la oxidación, medida según el tiempo que transcurre para que la presión del sistema durante la prueba disminuya de 690 kpa (ASTM D 525). La validación de los modelos PLS fue efectuada mediante el método de la validación cruzada; los parámetros estadísticos como son el RMSEP, RMSEC y  $R^2$  fueron determinados para determinar los desempeños de las regresiones.

### 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este capítulo podemos encontrar los resultados obtenidos luego de realizar los pasos establecidos en la metodología.

#### 3.1 RESULTADOS OBTENIDOS DE ESTABILIDAD

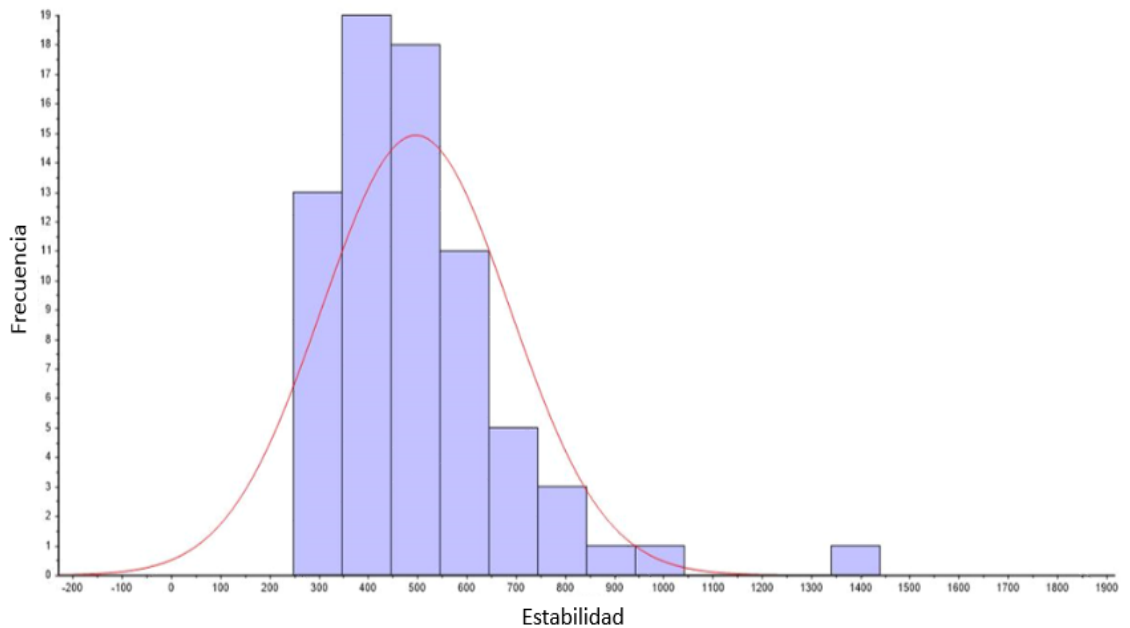
La estabilidad medida en tiempo según la norma ASTM D525 para las muestras de las naftas craqueadas e hidrotratadas analizadas en el presente documento, puede ser analizadas en la **tabla 3**. Según está tabla, las muestras de nafta craqueada (UOP2, UOP1 y Orthoflow) son las que reportan los menores tiempos de estabilidad a la oxidación. Por otro lado, la muestra de salida de HDT presenta la mayor estabilidad a la oxidación; la nafta de esta muestra corresponde al efluente del proceso de HDT, con lo cual la nafta craqueada hidrotratada aumenta su estabilidad a la oxidación (Pasa de 71 minutos a 1020 minutos).

**Tabla 3. Resultados de estabilidad a la oxidación del ruteo de nafta craqueada**

Planta	Muestra	Estabilidad [min]
UOP2	4340-2	79
Orthoflow	T-555	72
Carga HDT	4750-12	71
UOP1	Nuop1	68
Planta soda	U-4607	61
Salida HDT	SHDT	1020
Tanque	K-954	354

Para el caso de las **60** muestras que corresponden a la gasolina motor regular y extra lista para el despacho, los resultados de la prueba de estabilidad reportaron tiempos de oxidación superiores a 240 minutos, como se relaciona en la **figura 8**. Según el histograma de la **figura 8** es posible apreciar que ninguna de las **60** muestras presenta valores por debajo de 240 minutos. El valor esperado para los tiempos en la prueba de oxidación fue de 496 minutos (valor con mayor frecuencia); asimismo el histograma presenta una desviación estándar de 191,13 minutos. Las **13** muestras sintéticas fueron preparadas para analizar los valores de estabilidad con tiempos inferiores a 240 minutos.

**Figura 8. Histograma de las muestras de gasolinas**

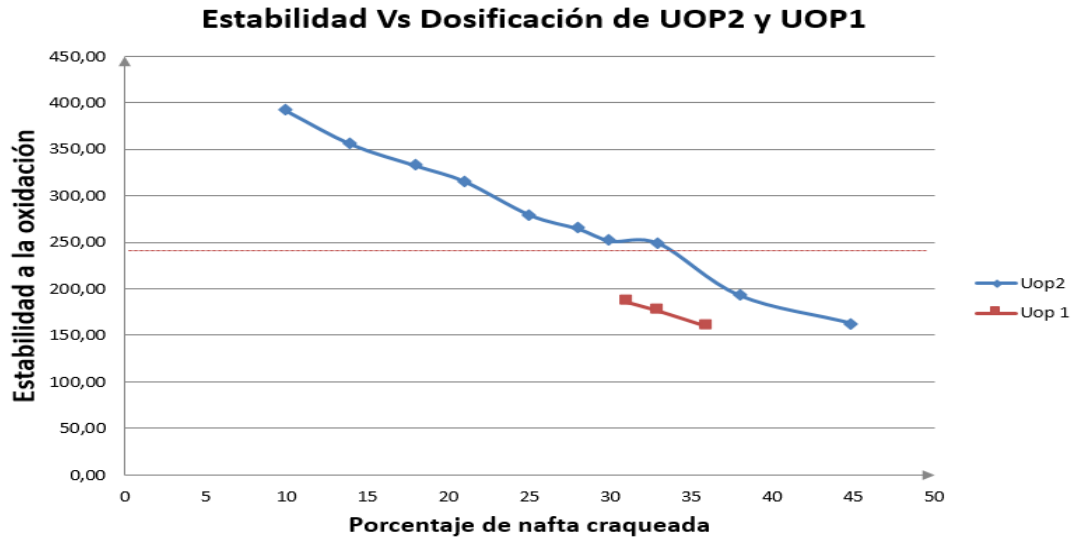


La **tabla 4** presenta la composición de las mezclas sintéticas utilizando nafta de la UOP2, así como los resultados de estabilidad; la **figura 9** presenta gráficamente los valores de estabilidad presentados en la **tabla 4**. De la **figura 9** es posible inferir que un aumento en la composición de la nafta craqueada producida en UOP2 influye en la disminución de la estabilidad a la oxidación, lo cual sugiere la presencia de cantidades apreciables de olefinas [3]. También, la estabilidad a la oxidación de la nafta craqueada depende de las cargas utilizadas de las unidades de ruptura catalítica; los resultados de la prueba de estabilidad para 3 muestras sintéticas preparadas utilizando nafta craqueada de la UOP1, reportan valores bajos de tiempo de oxidación en comparación con las muestras sintéticas derivadas de la nafta de la UOP2. Según un análisis de las cargas que reciben estas unidades, a diferencia de la UOP1, la alimentación para la UOP2 incluye gasóleo hidrotratado. Presumiblemente, la mayor estabilidad de las preparaciones derivadas de la nafta de UOP2 se debe a la mayor cantidad de compuestos saturados en la carga a esta unidad.

**Tabla 4. Estabilidad a la oxidación de muestras sintéticas con adición de la corriente de UOP2.**

	K-954 [%]	k-950 [%]	UOP2 [%]	Estabilidad a la oxidación
<b>Mezcla 1</b>	0.68	0.22	0.1	<b>391</b>
<b>Mezcla 2</b>	0.6456	0.2095	0.14	<b>355</b>
<b>Mezcla 3</b>	0.6181	0.2	0.1818	<b>332</b>
<b>Mezcla 4</b>	0.5913	0.1913	0.2173	<b>315</b>
<b>Mezcla 5</b>	0.5666	0.1833	0.25	<b>279</b>
<b>Mezcla 6</b>	0.544	0.176	0.28	<b>264</b>
<b>Mezcla 7</b>	0.5231	0.1692	0.3077	<b>251</b>
<b>Mezcla 8</b>	0.5037	0.1629	0.3333	<b>248</b>
<b>Mezcla 9</b>	0.4689	0.1517	0.3793	<b>192</b>
<b>Mezcla 10</b>	0.4121	0.1333	0.4545	<b>162</b>

**Figura 9. Relación de estabilidad a la oxidación vs porcentaje de dosificación de la nafta craqueada de la UOP2.**



### 3.2 ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS CON EL PIANO

Se analizaron las muestras de componentes, GMR y GME mediante cromatografía de gases mediante la norma **ASTM D6729** (determina contenido de parafinas, isoparafinas, aromáticos, naftenos y olefinas) y sus resultados se muestran en la **tabla 5**. Asimismo, la **figura 10** ilustra los resultados del contenido de olefinas para cada muestra agrupada según su naturaleza; según esta figura las naftas con menor contenidos de olefinas corresponden a los tanques K-950 y K-956 ya que su origen primordialmente es aromático; por otra parte las gasolinas craqueadas presentan el mayor porcentaje de olefinas excepto la muestra denominada salida de HDT ya que una proporción de las olefinas son saturadas durante el proceso de hidrotratamiento; es importante mencionar que la nafta craqueada de la UOP2 exhibe el menor contenido de olefinas –exceptuando la nafta de salida de HDT, ya que esta fue sometida a un proceso de saturación– también la nafta craqueada de

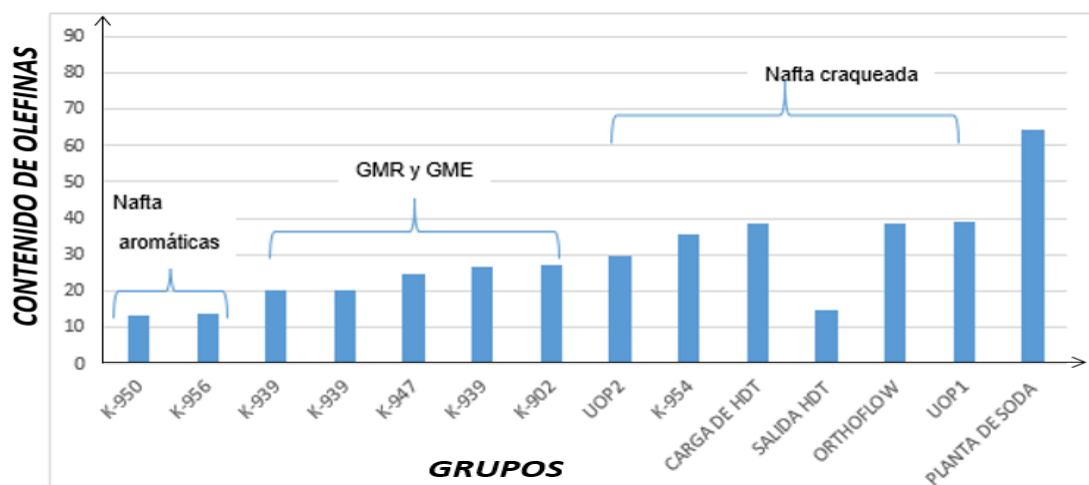
la planta de soda presento el mayor contenido de olefinas ya que es originada en un proceso de destilación flash de las naftas craqueadas. El grupo de las “gasolina regular y extra” posee un valor de intermedio de olefinas entre las naftas craqueadas y aromáticas; estas gasolinas cuentan con visto bueno para la venta en estaciones de servicio.

Complementariamente la **figura 11** presenta la tendencia del tiempo a la oxidación según la prueba ASTM D 525 (estabilidad a la oxidación) respecto al contenido de olefinas. De esta figura el comportamiento a la estabilidad a la oxidación presenta dos zonas con diferente pendiente; en la primera zona con porcentaje de olefinas hasta 38%w, las muestras disminuyen su estabilidad a la oxidación con una pendiente de -28,3 min/%w, presentando un contenido de olefinas para cumplimiento de la norma en un valor ca. 32%w (línea roja). Esta tendencia de relación inversa entre el tiempo de oxidación y el contenido de olefinas es mencionada en lo reportado por **Arunas al [14]**. La estimación obtenida en esta zona es de carácter cualitativo ya que el coeficiente de determinación ( $R^2=0,8$ ) sugiere la inclusión de más factores para la determinación del periodo de oxidación; una estimación adecuada puede ser alcanzada ajustando regresiones a partir de los espectros infrarrojos. La segunda zona se presenta en porcentajes superiores al 38%w, mostrando una tendencia estable (pendiente= 0) de la estabilidad a la oxidación; presumiblemente, la cinética de reacción se independiza del contenido de olefinas; la velocidad de la propagación iguala el proceso de formación de radicales para la formación de gomas **[3]**.

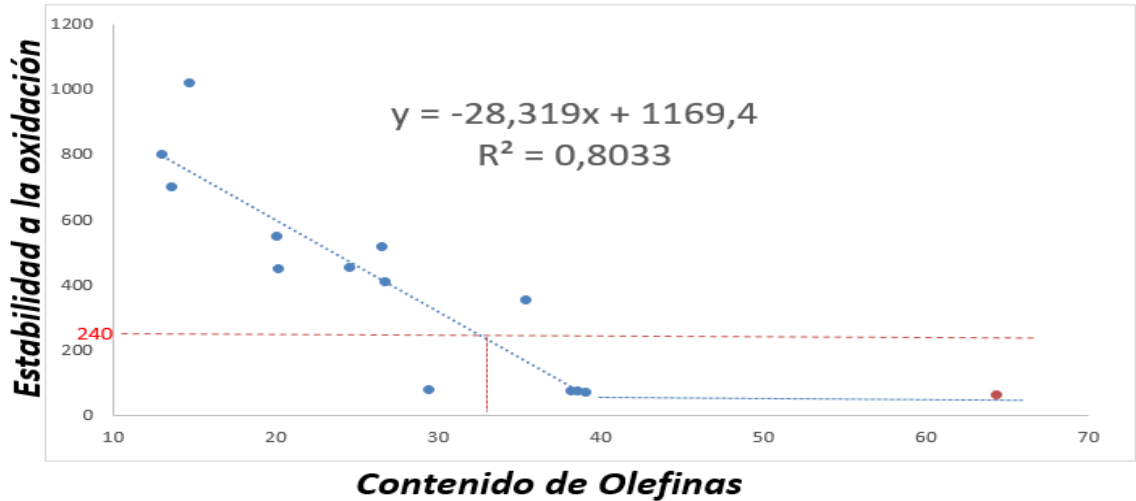
**Tabla 5. Determinación de contenido de olefinas Vs estabilidad**

Planta de proceso o tanque de almacenamiento	Especie	Muestra	Estabilidad [min]	Olefinas [%peso]
K-950	Nafta virgen	K950250217	800	13.104
K-956	Nafta Aromáticos	K956250217	700	13.704
K-939	GMR	K939230217	548	20.178
K-939	GMR	K939260217	449	20.247
K-947	GMR	K947100201	451	24.66
K-939	GMR	K9391102	516	26.654
K-902	GME	K902260217	407	26.884
UOP2	Nafta craqueada	4340211	78	29.53
K-954	Nafta craqueada	K954250217	354	35.527
CARGA DE HDT	Nafta craqueada	4750150103	71	38.295
SALIDA HDT	Nafta craqueada hidrogenada	47501211	1020	14.807
ORTHOFLOW	Nafta craqueada	T55411	72	38.698
UOP1	Nafta craqueada	2750416	68	39.132
PLANTA DE SODA	Nafta craqueada	D4607010317	61	64.464

**Figura 10. Contenido de Olefinas por grupos.**



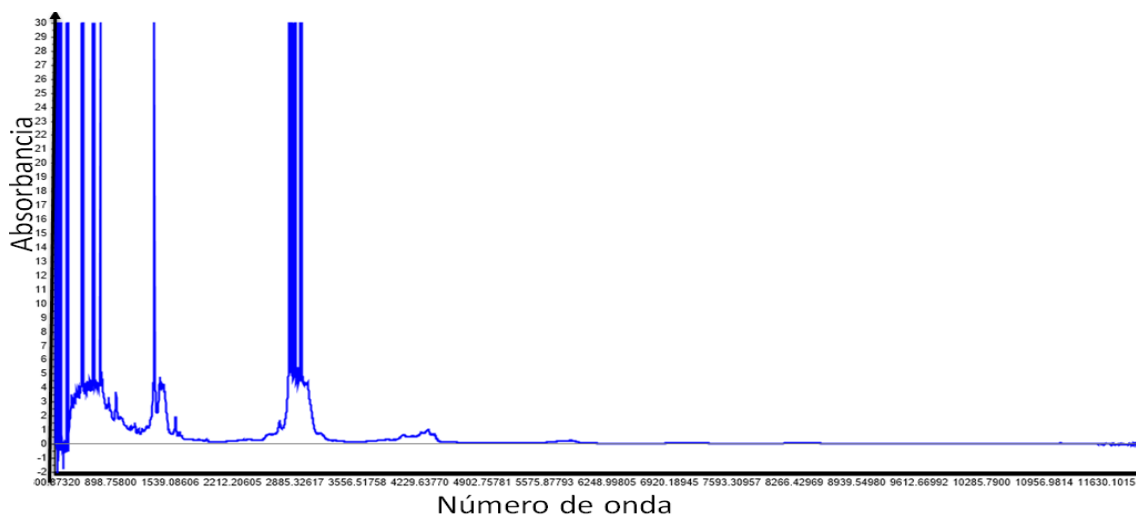
**Figura 11. Tendencia de la Estabilidad a la oxidación vs Contenido de Olefinas.**



### 3.3 ESPECTRO IR

En el **Figura 12** se pueden visualizar los espectros IR de todas las muestras analizadas en la presente investigación. Los espectros fueron establecidos dentro de un rango de número de onda entre  $900\text{cm}^{-1}$  y  $6000\text{cm}^{-1}$ . Las tendencias mostradas en estos espectros coinciden con los reportes de la literatura abierta en las zonas en donde se utilizan para el análisis; es importante mencionar que no se encontraron reportes en donde se analizaron rango amplio de número de onda, como los analizados en la presente investigación. Las zonas de la **figura 12** con absorbancias elevadas será omitidas para las diferentes interpretaciones dadas en los párrafos siguientes; posiblemente, las zonas de absorbancias elevadas fueron ocasionadas por errores instrumentales.

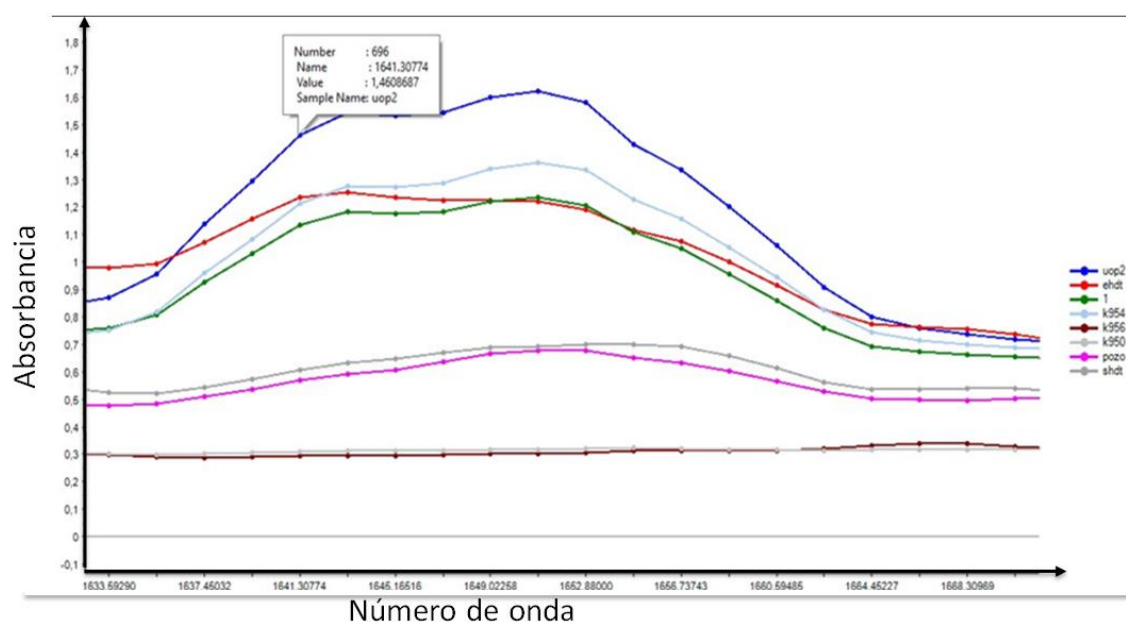
**Figura 12. Rango espectral total de las muestras.**



Las diferentes corrientes usadas para la preparación de gasolina comercial en la GRB pueden ser utilizados para determinar los rangos del espectro responsables de la estabilidad a la oxidación. Las corrientes utilizadas en esta preparación son nafta craqueada de UOP2 (uop2), la entrada a HDT (ehdt), nafta craqueada en el tanque k-954 (k954), nafta de aromáticos (k956), nafta virgen (k950), pozos colorados (pozo), salida de HDT (shdt) y una GMR con visto Bueno para la venta (1). La **figura 13** exhibe el rango entre  $1633\text{cm}^{-1}$  y  $1670\text{cm}^{-1}$ , en el cual es posible apreciar diferentes tendencias en la absorbancia, sugiriendo una diferencia importante en la naturaleza de las corrientes; según diferentes referencias, esta zona es indicativa de componentes olefínicos [15] (**Anexo A**), –en las corrientes analizadas se encuentran principalmente en las naftas craqueadas de UOP2, entrada a HDT, y K-954- mostrando altas absorbancias. Por otra parte, las muestras con baja cantidad de olefinas (K-950, K-956, pozos y Salida de HDT) muestran absorbancias bajas en este rango de IR. También es posible apreciar que la muestra GMR y GME tienen una tendencia intermedia referente a las gasolinas con cantidad importante de olefinas y las gasolinas con mayor cantidad de componentes saturadas. Lo anterior sugiere la influencia de la cantidad de olefinas en la

estabilidad a la oxidación en concordancia en lo encontrado en la literatura [3,14]; con lo anterior este rango del espectro IR puede ser utilizado para desarrollar modelos de regresión.

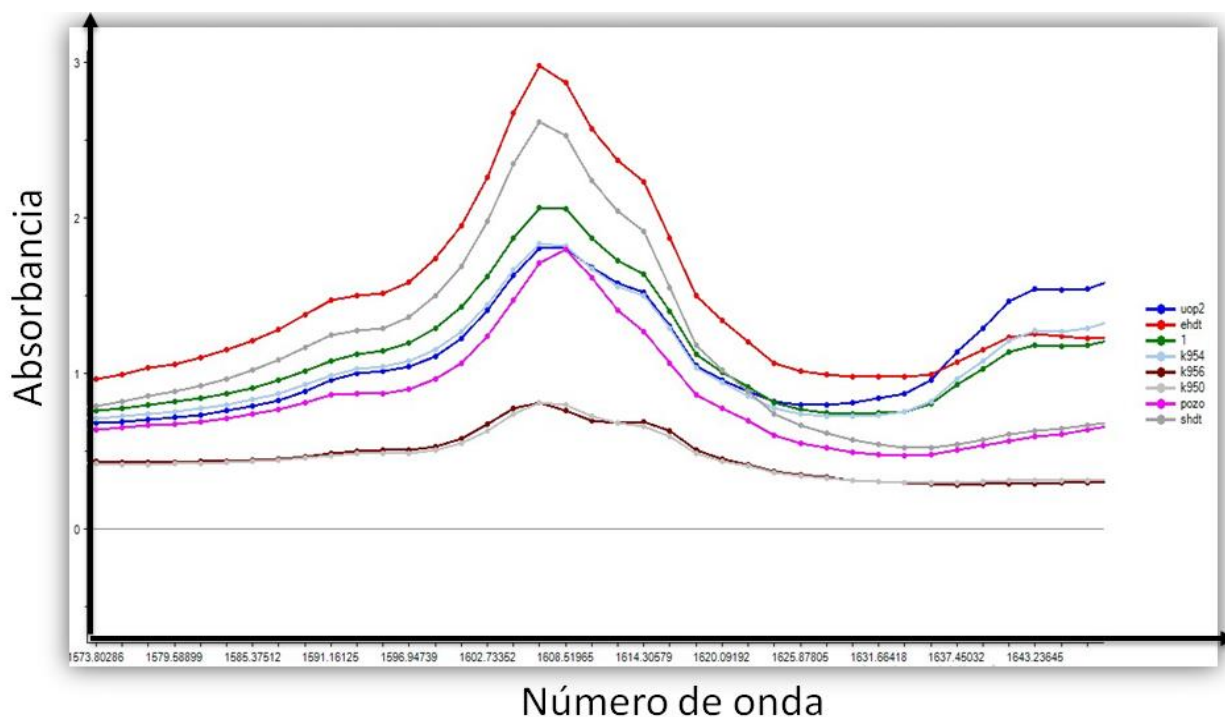
**Figura 13. Comparación de componentes de preparación dentro del rango espectral de  $1630\text{cm}^{-1}$  –  $1670\text{cm}^{-1}$**



Asimismo, el análisis de otras regiones del espectro mostró cambios significativos en las tendencias de las absorbanzas para las muestras analizadas. En la **figura 14** se presenta la región del espectro entre  $1600\text{cm}^{-1}$  y  $1630\text{cm}^{-1}$ . Las diferentes tendencias mostradas sugieren la presencia de compuestos dienos. La muestra con mayor presencia de dienos corresponde a la muestra de EHDT (En el análisis PIANO el contenido de Diolefinas es de 7 %w). Según su origen esta muestra contiene nafta craqueada de la UOP1, la cual, según resultados de este documento, presenta menor estabilidad a la oxidación (*vide supra*); con lo anterior la nafta

producida en la UOP1 muestra una composición importante de compuestos dienos. Por otra parte, las muestras de nafta virgen k-950 y nafta de aromáticos k-956 muestran un bajo aporte de compuestos dienos, dada su naturaleza aromática. También en este rango la gasolina motor con Visto Bueno exhibe valores de absorbancia intermedios, por lo cual este rango también es candidato para la construcción del modelo de regresión.

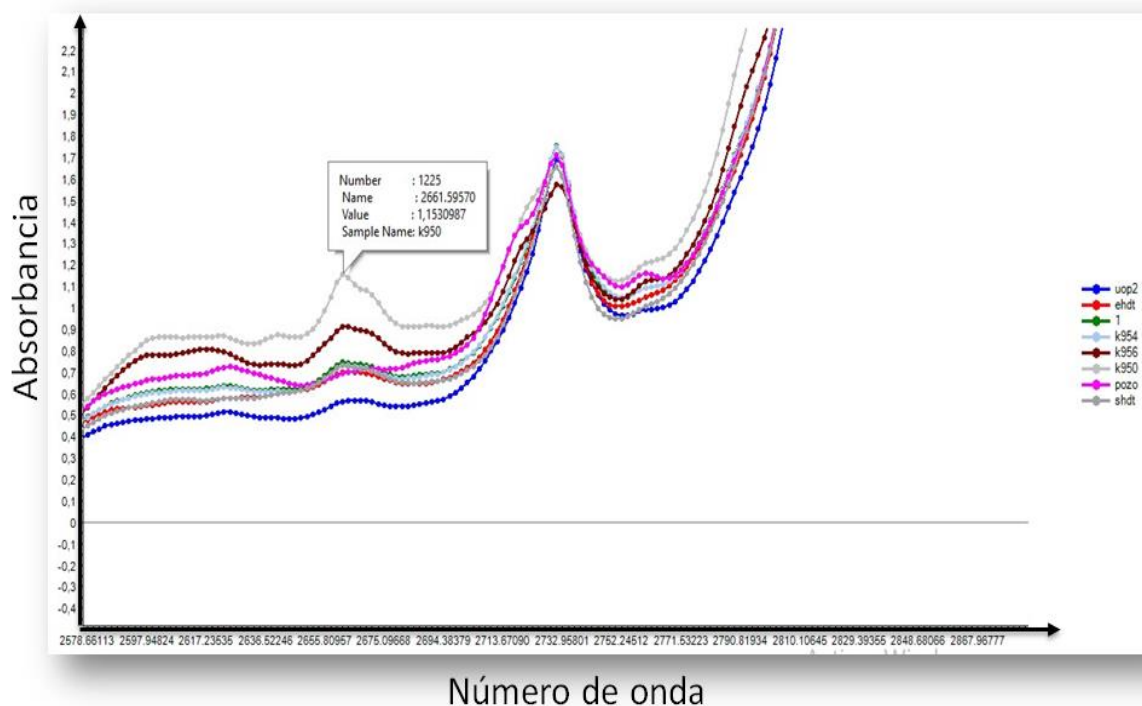
**Figura 14. Comparación de componentes de preparación dentro del rango espectral de  $1600\text{cm}^{-1}$  –  $1630\text{cm}^{-1}$**



Complementariamente en la **figura 15** muestra la tendencia de absorbancias en el rango de onda entre  $2500\text{cm}^{-1}$  y  $2700\text{cm}^{-1}$ ; en este rango de absorbancia los ácidos carboxílicos presentan una contribución importante. Según el mecanismo propuesto por Pradelle *et al.* 2015 los radicales de acidos carboxilicos interviene en las etapas de propagacion y terminacion para la produccion de gomas en las gasolinas,

resultantes del proceso de oxidación. Según la **figura 15** las muestras con mayor contenido de ácidos son la K-950 y K-956, sugiriendo la presencia de ácidos aromáticos. Por otro lado, la muestra de la UOP2 y la EHDT presentaron bajos valores de absorbancia debido a las reacciones implicadas en su proceso de producción. Asimismo, la muestra de GMR se encontró en una posición intermedia en el rango analizado por lo cual se tendrá en cuenta para la construcción del modelo quimiométrico.

**Figura 15. Comparación de componentes de preparación dentro del rango espectral de  $2500\text{cm}^{-1}$  –  $2700\text{cm}^{-1}$**



Para comparar las composiciones resultantes del tratamiento a la oxidación (ASTM D 525) los residuos de 6 muestras de gasolina producto con visto bueno fueron analizados utilizando espectroscopia infrarroja. Las **figuras 16 y 17** presentan los espectros infrarrojos para seis muestras con visto bueno y sus respectivos residuos

resultante del test de estabilidad. La nomenclatura utilizada para identificar los diferentes espectros de las **figuras 16 y 17** es explicada en la **tabla 6**. De acuerdo con la **figura 16** los espectros de los residuos de las muestras oxidadas presentan una mayor absorbancia; Según Czarnock *al* [16] y Pradelle *al* [3] esta absorbancia es ocasionada por la presencia de grupos carboxilo y grupos éster resultantes del proceso de oxidación (**Figura 18**). Asimismo, la **figura 17** indica que las muestras oxidadas poseen mayor absorbancia entre 1645-1750  $\text{cm}^{-1}$  región característica del grupo carbonilo, concordando con otro posible producto de oxidación (**Figura 18**).

**Tabla 6. Relación de muestras frescas y oxidadas para análisis espectral**

TANQUE	FECHA	IDENTIFICACION	ESPECTRO	ESTABILIDAD
k-939	13/03/2017	Fresca1	AAA0320	467
k-939	10/03/2017	Fresca 2	AAA0321	775
k-940	11/03/2017	Fresca 3	AAA0323	767
k-940	11/03/2017	Oxidada 3	AAA0324	Oxidada
K-902	11/03/2017	Fresca 4	GE0325	588
K-902	11/03/2017	Oxidada 4	AAA0326	Oxidada
k-947	10/03/2017	Fresca 5	AAA0327	744
k-947	10/03/2017	Oxidada 5	AAA0328	Oxidada
k-947	11/03/2017	Fresca 6	AAA0329	496
k-947	11/03/2017	Oxidada 6	AAA0330	Oxidada
k-939	10/03/2017	Oxidada 2	AAA0332	Oxidada
k-939	13/03/2017	Oxidada1	AAA0333	Oxidada

Figura 16. Comportamiento de la muestra fresca y oxidada en el rango de 3200 a 3800cm<sup>-1</sup>

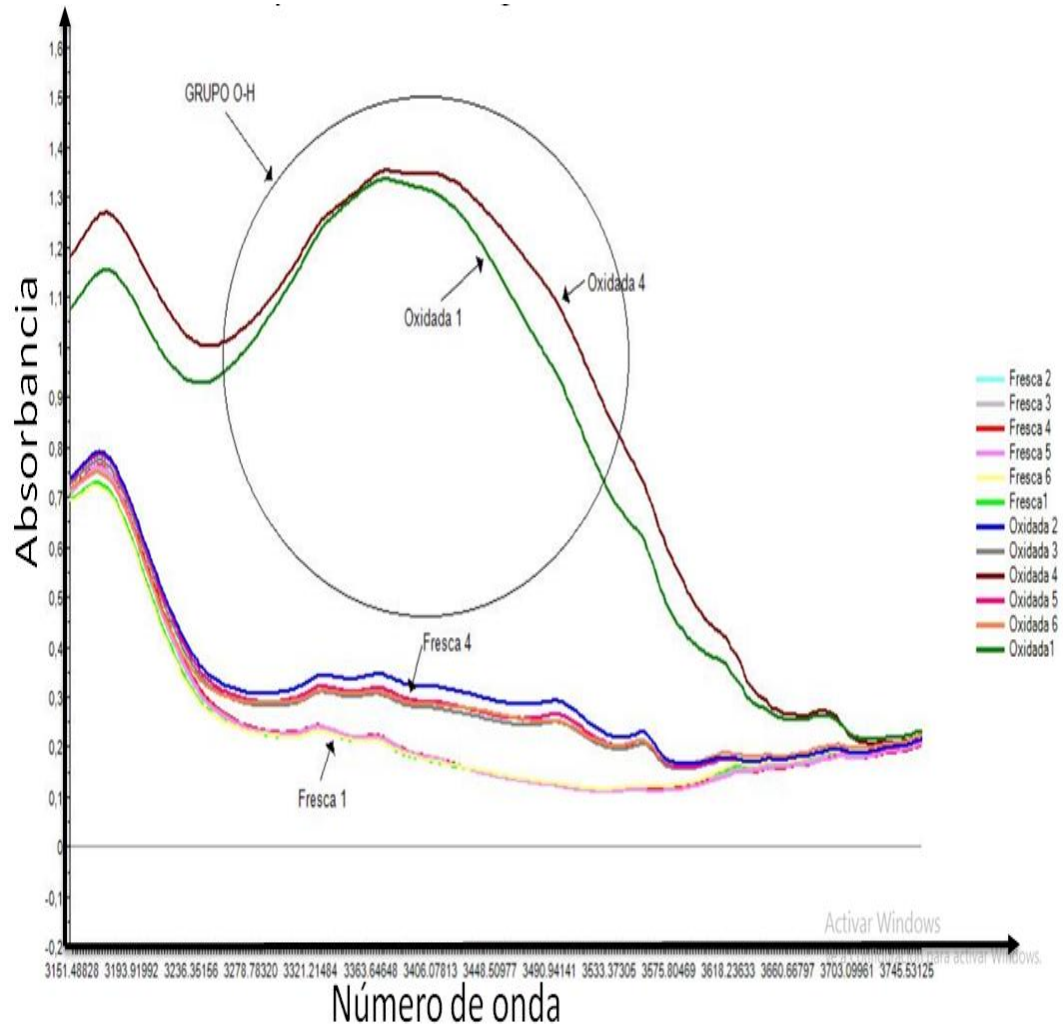


Figura 17. Comportamiento de la muestra fresca y oxidada en el rango de 1600 a 1750cm<sup>-1</sup>

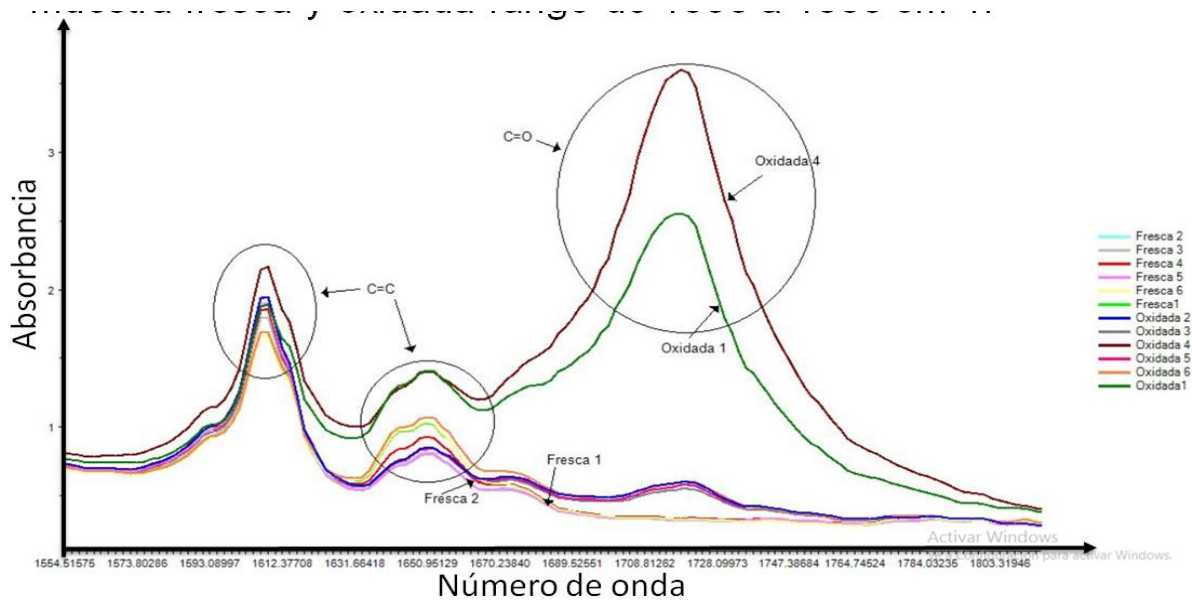
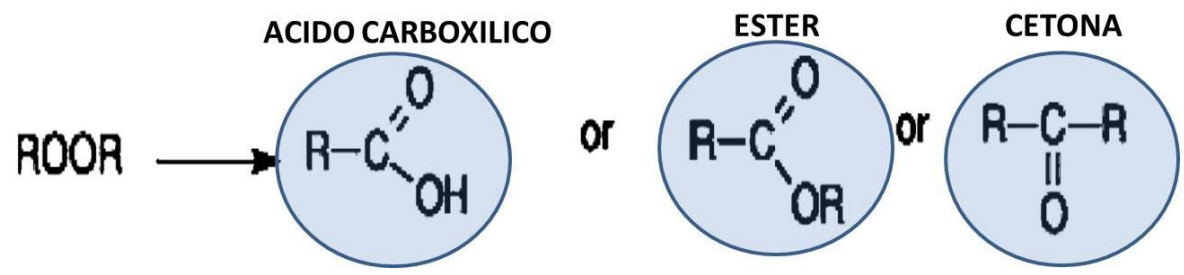


Figura 18. Productos de la etapa de finalización del mecanismo de oxidación

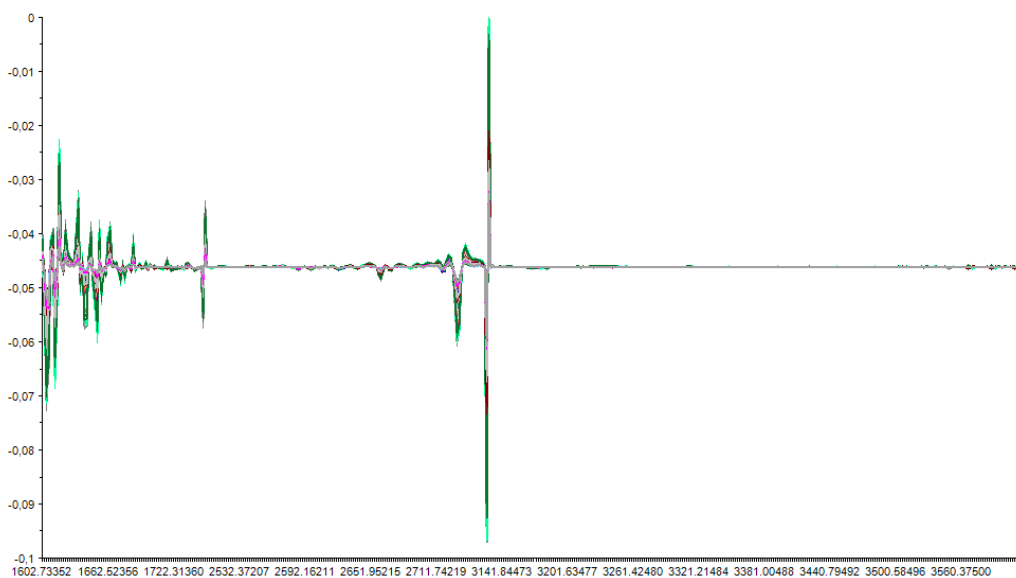


Fuente: Pradelle, Florian , Sergio L. Braga, Ana Rosa F A. Martins, Franck Turkovics, y Renata N C. Pradelle, 2015

### 3.4 CONSTRUCCIÓN DEL MODELO DE PREDICCIÓN

En el desarrollo del modelo se utilizó el programa Unscrambler versión 10.3. El procedimiento descrito en la metodología se incluyeron todos los espectros, según la matriz de entrada construida con las absorbancias de los espectros, tomando las columnas como los números de onda y las filas como las muestras de gasolinas. Los rangos de onda utilizados para el análisis quimiométrico fueron de 1600 a 1750 y 2500 a 3800  $\text{cm}^{-1}$  (*vide supra*); la matriz fue sometida a los pretratamientos mencionados en la metodología, resultando una transformación de los espectros según la **figura 19**.

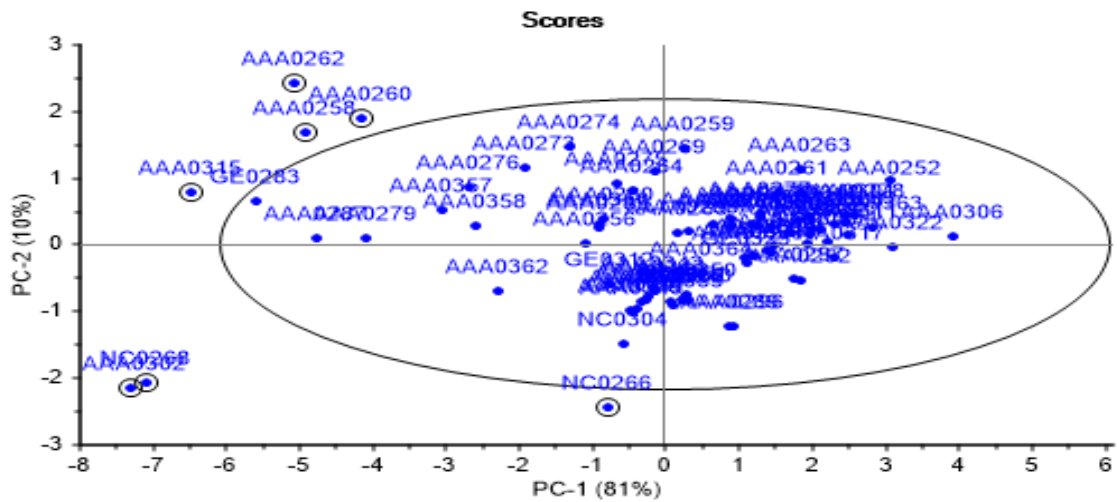
**Figura 19. Espectros de todas las muestras con tratamiento espectral**



La **figura 20** muestra la gráfica de los scores para los dos componentes principales (PCA); según esta figura, 7 muestras pueden ser asumidas como datos atípicos debido a que se encuentran fuera de la elipse  $T^2$  al 95% de confianza. Además, estas muestras están alejadas del grupo, con lo cual se procede a descartarlas;

desde el punto de vista operacional estas corrientes obtenidas del proceso de craqueo catalítico son tratadas en la unidad HDT antes de ser incluidas en la preparación de la gasolina comercial, con la cual los modelos de predicción de estabilidad a la oxidación para la gasolina comercial pueden omitir la inclusión de estas muestras dentro de la calibración de la regresión.

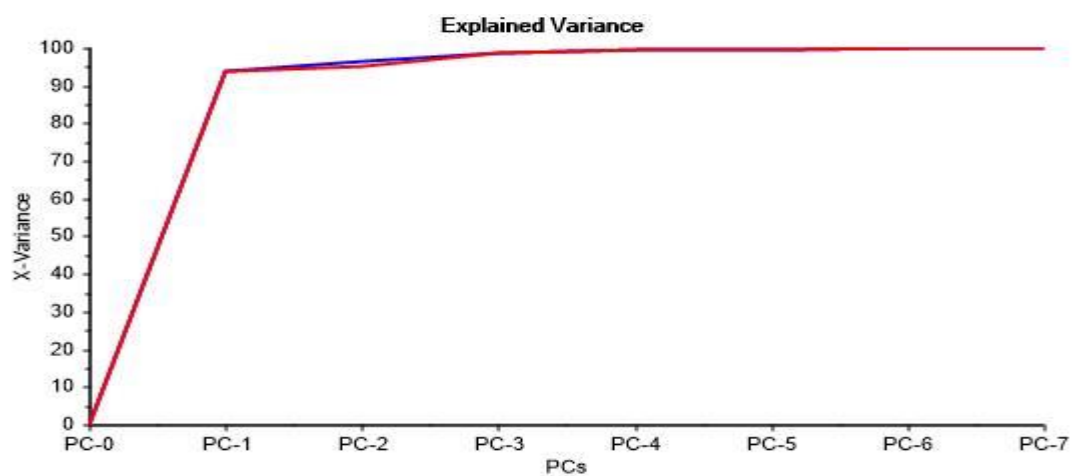
**Figura 20. Representación de muestras (scores)**



La aplicación de un nuevo PCA sin estas muestras alcanza un mejor desempeño, logrando una reproducción de la varianza del 94% solo con el primer componente principal (**Figura 21**). La gráfica de los scores de este nuevo PCA para los dos primeros componentes principales presenta muestras atípicas moderadas según la **figura 22**. Estas muestras atípicas moderadas corresponden a gasolina sintética preparadas en laboratorio para la exploración de rangos de estabilidad por debajo de 240 minutos; a pesar de estar por fuera de la elipse de **T2** estas muestras tiene poca influencia en la reproducción de la varianza (**figura 21**), por lo cual se decide continuar con ellas para la generación del modelo de predicción. De acuerdo a la figura de los *loadings* (**figura 23**) las muestras atípicas moderadas se presentan

debido a su contribución en los números de onda 1618 y 3130 $\text{cm}^{-1}$ ; en estos números de onda las muestras se caracterizan por su contenido apreciable de alquenos (1618 $\text{cm}^{-1}$ ) y de ácidos carboxílicos (3130 $\text{cm}^{-1}$ ), ocasionado por un alto contenido de nafta craqueada para su preparación.

**Figura 21. Resultados del PCA sin inclusión de las muestras atípicas con PC 7**

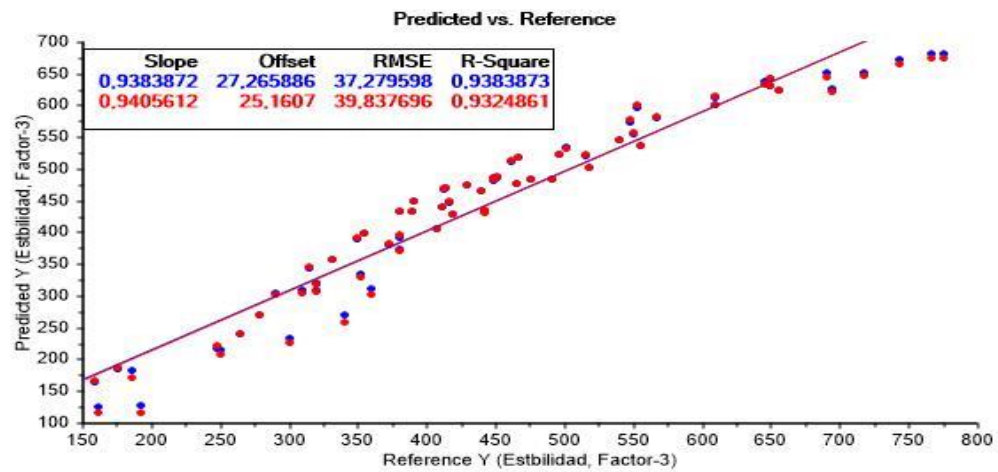




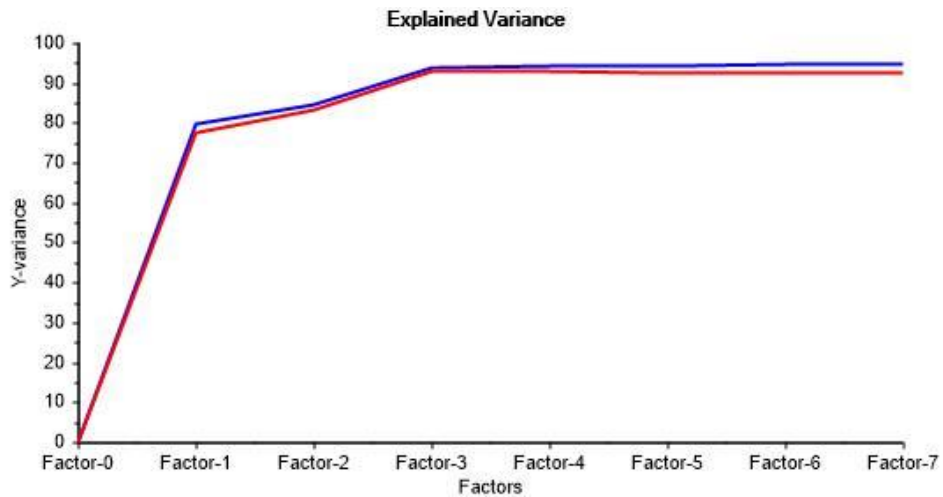
Utilizando el método de regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS) a la matriz de absorbancias con pretratamiento, se propuso un modelo para la predicción de la estabilidad a la oxidación de la gasolina (tiempo reportado por la prueba ASTM D525). El coeficiente de correlación ( $R^2$ ) para la regresión obtenida fue de 0,93 (**figura 24**), utilizando 3 factores resultantes de la combinación lineal de las variables originales según la **figura 25**. La regresión obtenida se muestra en la **ecuación 8** y la comparación de los coeficientes de la regresión se puede observar en la **figura 26**. En la **ecuación 8** las variables independientes  $\mathcal{A}_x$  hacen referencia al valor de la absorbancia exhibida por el número de onda  $x$  del espectro IR pretratado en la muestra correspondiente. De acuerdo a esta figura, los coeficientes correspondientes a las absorbancias en los números de onda 1629, 1631, 1633, y  $1643\text{cm}^{-1}$  conducen a una disminución en el tiempo de estabilidad a la oxidación con el aumento en la concentración de alquenos. De otro lado, el signo de los números de onda referentes a los grupos carboxilos, carbonilos y ésteres (1699,  $1733, 2758\text{cm}^{-1}$ ) significa que un aumento en la concentración de estos compuestos en las muestras frescas conduce a un aumento en el tiempo de estabilidad en la oxidación; lo anterior sugiere una revisión al mecanismo de oxidación, con lo cual la presencia de compuestos oxidados en las muestras frescas favorecería el equilibrio hacia los reactivos (principio de L'chatellier); pruebas adicionales referentes a la influencia del contenido de compuestos carbonilo, carboxilo y éster en la estabilidad a la oxidación de muestras frescas son requeridas para la verificación del anterior supuesto. Asimismo, los valores de los coeficientes sugieren que el contenido de los compuestos insaturados reporta una influencia del 73% en la predicción del tiempo de la estabilidad a la oxidación, mientras que el 25% de influencia corresponde a las absorbancias de los números de onda referente a los grupos de aldehídos, ácidos carboxílicos y ésteres ( $1699, 1733, 2758\text{cm}^{-1}$ ).

$$Y(\text{min}) = -119423,3\mathcal{A}_{1629} - 129705,7\mathcal{A}_{1631} - 228469,2\mathcal{A}_{1633} - 147966,5\mathcal{A}_{1643} + 65801\mathcal{A}_{1699} + 129577,7\mathcal{A}_{1733} + 15345,88\mathcal{A}_{2758} - 18234,328 \quad (8)$$

**Figura 24. Gráfico de predicho vs referencia. (Proceso de calibración en azul y proceso de validación en rojo)**



**Figura 25. Varianza explicada Vs Número de factores en el método PLS**



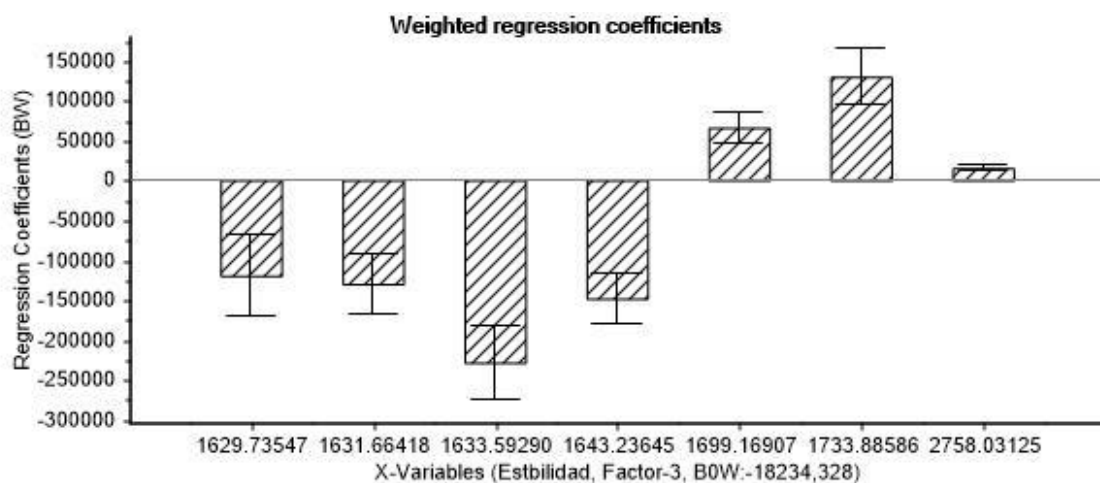
En la **figura 24**, el valor obtenido de RMSEC hace referencia a que la predicción tendrá un intervalo de confianza de más menos 37 minutos; el proceso de validación mostró consistencia con el proceso de calibración al presentar un RMSECV de 39 minutos. Los estadísticos mostrados por el método de regresión PLS para la calibración y validación soportan la aplicación del modelo para la predicción de la

estabilidad a la oxidación a nivel cuantitativo. Es importante mencionar que el desempeño logrado por el modelo quimiométrico propuesto en el presente documento soporta el uso de espectro infrarrojo para la predicción de la estabilidad a la oxidación, en contra posición a lo obtenido por Andziulis quien reporta desempeños bajos de esta propiedad para amplios rangos de gasolinas; presumiblemente el bajo desempeño mencionado por Andziulis se debe a la falta de la inclusión del rango referente a los ácidos carboxílicos en la regresión.

Complementariamente el desempeño de la regresión cumple con las exigencias de repetibilidad y reproducibilidad según la norma ASTM D 525. Según esta norma la repetibilidad presenta una tolerancia del 5% del valor obtenido por la prueba y una reproducibilidad del 10% del mismo valor. La tabla 7 presenta los errores absolutos reportados por el modelo de predicción y su comparación con la repetibilidad y reproducibilidad esperadas para la prueba experimental según la norma ASTM D 525. Las celdas sombreadas indican los valores de predicción reportados por el modelo, los cuales cumplieron con los límites de repetibilidad y reproducibilidad. La figura 27 ilustra la comparación entre el modelo de predicción (Barras verticales) y la norma ASTM D 525; la línea de color naranja indica el límite establecido por la reproducibilidad, mientras que la línea inferior azul establece el límite de la repetibilidad. Un análisis visual de esta figura permite inferir que la cantidad de predicciones que cumplen con los límites anteriores es superior al número de predicciones con mayor error reportados por el modelo. El 43% de las predicciones reportaron valores inferiores al límite de repetibilidad, mientras que el 72% de las predicciones obtenidas con el modelo cumplieron con el límite de reproducibilidad; de las predicciones, solo el 28% (19 de las 67 muestras utilizadas para la calibración del modelo) superaron el límite de reproducibilidad especificado por la norma; estas muestras no presentan mayor inconveniente debido a que poseen una alta estabilidad a la oxidación. Es importante mencionar que no se encontraron patrones entre las muestras que explicaran los valores por encima de la reproducibilidad reportados por el modelo. Asimismo, el porcentaje de cumplimiento de la

reproducibilidad soporta la aplicación cuantitativa del modelo generado en el presente trabajo de aplicación, esto en ausencia de modelos del mismo tipo reportados en la literatura abierta; el cumplimiento de la reproducibilidad es, asimismo, soportado por el valor del RMSEC= 37 min reportado por el modelo; este valor utilizado como la desviación estándar de los errores del modelo, indica que el 68% de las muestras cumplen con el valor promedio de la reproducibilidad de 37 min (figura 27). Finalmente, la inclusión de un número mayor de muestras en el modelo propuesto en el presente documento es requerida para ampliar el rango de aplicación y la validez de la regresión obtenida.

**Figura 26. Coeficientes de regresión**



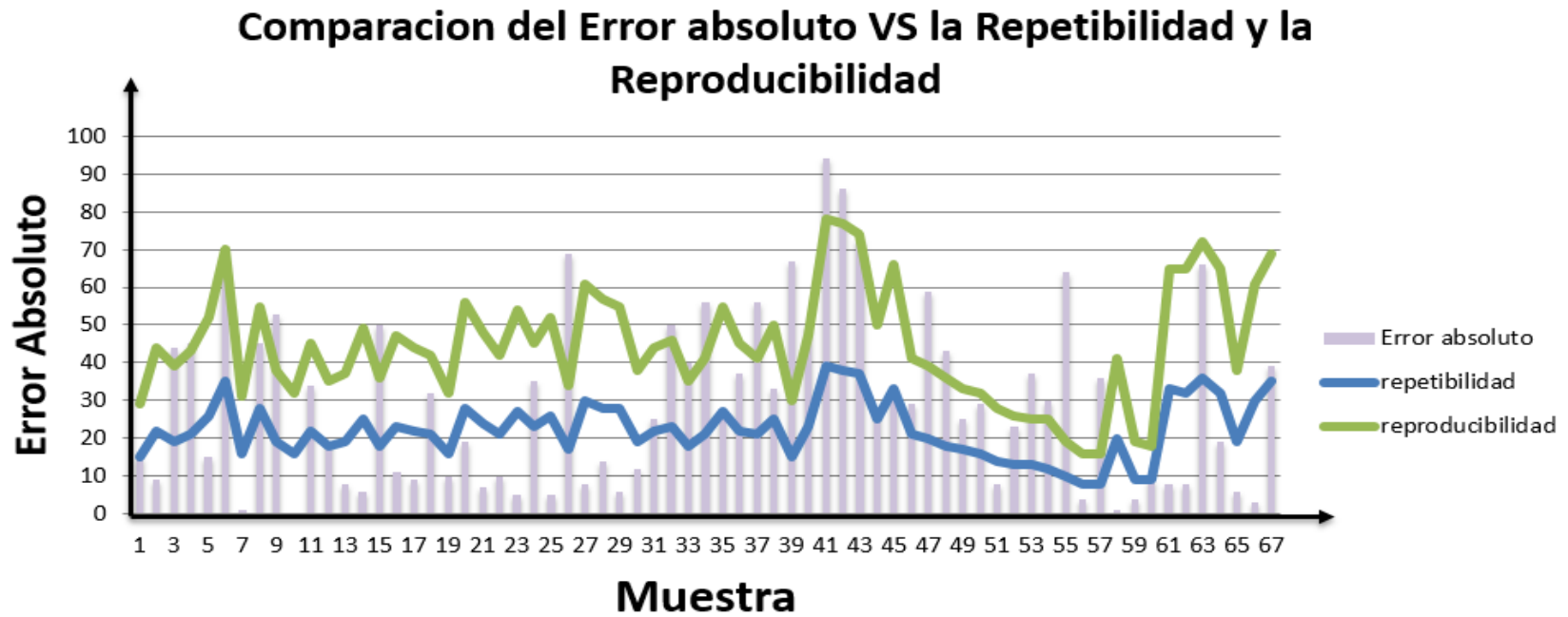
**Tabla 7. Comparación entre el modelo de predicción de la estabilidad a la oxidación y la repetibilidad y reproducibilidad según la norma ASTM D 525**

Muestras	Prueba ASTM D 525	Calibración	Error absoluto	Repetibilidad	Reproducibilidad
1	290	305	15	15	29
2	442	433	9	22	44
3	389	433	44	19	39
4	429	474	45	21	43

Muestras	Prueba ASTM D 525	Calibración	Error absoluto	Repetibilidad	Reproducibilidad
5	518	503	15	26	52
6	695	627	68	35	70
7	310	309	1	16	31
8	553	598	45	28	55
9	380	433	53	19	38
10	320	320	0	16	32
11	449	483	34	22	45
12	352	333	19	18	35
13	373	381	8	19	37
14	491	485	6	25	49
15	360	310	50	18	36
16	465	476	11	23	47
17	442	433	9	22	44
18	416	448	32	21	42
19	320	310	10	16	32
20	556	537	19	28	56
21	476	483	7	24	48
22	419	429	10	21	42
23	540	545	5	27	54
24	451	486	35	23	45
25	516	521	5	26	52
26	340	271	69	17	34
27	609	601	8	30	61
28	567	581	14	28	57
29	550	556	6	28	55
30	380	392	12	19	38
31	439	464	25	22	44
32	462	512	50	23	46
33	350	390	40	18	35
34	413	469	56	21	41
35	548	573	25	27	55
36	449	486	37	22	45
37	414	470	56	21	41
38	502	535	33	25	50

Muestras	Prueba ASTM D 525	Calibración	Error absoluto	Repetibilidad	Reproducibilidad
39	300	233	67	15	30
40	467	517	50	23	47
41	775	681	94	39	78
42	767	681	86	38	77
43	744	671	73	37	74
44	496	524	28	25	50
45	656	623	33	33	66
46	411	440	29	21	41
47	391	450	59	20	39
48	355	398	43	18	36
49	332	357	25	17	33
50	315	344	29	16	32
51	279	271	8	14	28
52	264	241	23	13	26
53	251	214	37	13	25
54	248	218	30	12	25
55	192	128	64	10	19
56	159	163	4	8	16
57	162	126	36	8	16
58	407	406	1	20	41
59	186	182	4	9	19
60	176	185	9	9	18
61	650	642	8	33	65
62	645	637	8	32	65
63	718	652	66	36	72
64	649	630	19	32	65
65	380	374	6	19	38
66	609	612	3	30	61
67	690	651	39	35	69

Figura 27. Comparación entre el modelo de predicción de la estabilidad a la oxidación y la repetibilidad y reproducibilidad según la norma ASTM D 525



***Error Absoluto= Calibración del modelo – Prueba ASTM D 525***

#### **4. LOGROS OBTENIDOS CON EL PROYECTO DE GRADO**

El desarrollo de este proyecto ha expuesto una metodología para el análisis de la estabilidad de las gasolinas utilizando espectros infrarrojos, lo cual permite a la GRB contar con criterios técnicos para la toma de decisiones durante la preparación de las gasolinas comerciales; eventualmente, los resultados del presente proyecto de profundización podrán conducir a una mejora en los procesos de producción de este combustible. Asimismo, el modelo quimiométrico propuesto podrá conducir a la estimación en tiempo real del resultado de la prueba de estabilidad a la oxidación ASTM D 525, con lo cual se podrá direccionar las corrientes de acuerdo a las necesidades de preparación, evitando los reprocesos a los tanques para el logro de los requisitos de la gasolina comercial.

De igual forma, el desarrollo del presente trabajo de profundización puede motivar a la proposición de otros modelos de regresión para la predicción de los tiempos de estabilidad basados en los espectros infrarrojos, lo cual no contaba con soporte en referencias encontradas en la literatura abierta.

## 5. CONCLUSIONES

Los resultados del presente trabajo confirman la relación entre el contenido de olefinas y la estabilidad a la oxidación de las gasolinas. El análisis PIANO de muestras de gasolina sin oxidar fue asociado con los respectivos tiempos de oxidación según la prueba ASTM D 525, con lo cual fue posible proponer un contenido de 32%w de olefinas como valor máximo para que una gasolina generada en la GRB cumpla con el requerimiento de calidad (240 minutos). También, un análisis de los resultados del modelo generado muestra que el 43% y el 72% de las predicciones cumplen con el límite de repetibilidad y reproducibilidad, respectivamente, según la norma ASTM D 525.

De acuerdo al análisis de los espectros infrarrojos IR y a la prueba PIANO fue posible clasificar a las gasolinas generadas en las unidades de craqueo catalítico como las de menor estabilidad a la oxidación mientras que la muestra que proviene del efluente de hidrot ratamiento fue clasificada como la de mayor estabilidad a la oxidación. En la unidad de hidrot ratamiento los compuestos olefínicos son saturados con lo cual tiene un mayor tiempo en la prueba ASTM D 525.

La relación entre el contenido de olefinas, la formación de gomas y los espectros IR de las muestras, condujeron a la proposición de los rangos de números de onda entre  $1600$  a  $1750\text{cm}^{-1}$  y  $2500$  a  $3800\text{cm}^{-1}$  como los indicados para la inferencia de la estabilidad a la oxidación exhibida por una gasolina. El método de regresión PLS aplicado a un conjunto de 67 muestras considerando los rangos de número de onda anteriores reportó un modelo de predicción con una reproducción de la varianza del 93% para el tiempo de oxidación. Los estadísticos de este modelo soportan su aplicación a nivel cuantitativo; sin embargo, la inclusión de un conjunto con mayor número de muestras conllevaría a una validación del modelo.

## 6. RECOMENDACIONES

Se recomienda ampliar el número de muestras en el proceso de calibración del modelo PLS para comprobar la validez de la regresión de la estabilidad a la oxidación propuesta en el presente trabajo.

Pruebas adicionales referentes a la influencia del contenido de compuestos carbonilo, carboxilo y éster sobre la estabilidad a la oxidación, son recomendables para profundizar los resultados del presente trabajo.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] EMPRESA COLOMBIANA DE PETRÓLEOS. Manual de operación de área externa. Refinería de Barrancabermeja. ECOPETROL, 2009.

[2] MINISTERIO DE MINAS Y ENERGÍA Y MINISTERIO DE AMBIENTE Y DESARROLLO SOSTENIBLE. Resolución No. 0447 Bogotá, 2003.

[3] PRADELLE, Florian., BRAGA, Sergio L., MARTINS, Ana Rosa F A., TURKOVICS, Franck., y PRADELLE, Renata N C. Gum Formation in Gasoline and Its Blends. Energy Fuels, 2015. 7753 - 7770 p.

[4] ASTM International. ASTM Standard D525, Standard Test Method for Oxidation Stability of Gasoline (Induction Period Method); ASTM International: West Conshohocken, PA, 2017.

[5] PEREIRA, Rita C C., PASA, Vanya. M D. Effect of Alcohol and Copper Content on the Stability of Automotive Gasoline. 19 ed. Belo Horizonte. Energy Fuels. 2005, 426 - 432 p.

[6] ASTM International. ASTM Standard D4052, Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter; ASTM International: West Conshohocken, PA, 2017

[7] ASTM International. ASTM Standard D6729, Standard Test Method for Determination of Individual Components in Spark Ignition Engine Fuels by 100 Metre Capillary High Resolution Gas Chromatography; ASTM International: West Conshohocken, PA, 2017

- [8] BUENO VELANDIA, Alexis. Caracterización de corrientes de la planta de aromáticos de la GCB mediante espectroscopia NIR y métodos quimiométricos de análisis. Trabajo de grado. Maestría en química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2008.
- [9] ASTM International. ASTM Standard E1655, Standard Practices for Infrared Multivariate Quantitative Analysis<sup>1</sup>; ASTM International: West Conshohocken, PA, 2017.
- [10] GUTIÉRREZ, Anna Peguero. La espectroscopia NIR en la determinación de propiedades físicas y composición química de intermedios de producción y productos acabados. Bellaterra, 2010.
- [11] CASTILLO MARTINEZ, Miguel. Aplicación de la Espectroscopia NIR al Control Analítico de Procesos de la Industria Química. Bellaterra. Universidad Autónoma de Barcelona, 2007.
- [12] GARCÍA, Anna Palou. Desarrollo de nuevas metodologías espectrales para el control analítico de productos y procesos petroquímicos y farmacéuticos. Tesis doctoral. Bellaterra: Universidad Autónoma de Barcelona, 2014.
- [13] Miller, J. y Miller, J. Analisis Multivariante. En Estadística y Quimiometría para Química Analítica. 4a ed. Madrid, Pearson Educación S.A. 2002, 224-228 p.
- [14] ANDZIULIS, Arunas. Long-term oxidation stability of gasoline on account of MIR monitoring. *Transport*, 2006. 21(3): 218-222p.
- [15] SKOOG, Douglas A., CROUCH, Stanley R., HOLLER, F. James. Principios de análisis instrumental. 6ta ed. Cengage Learning, 2008. 447 p.

[16] CZARNOCK, J., Matuszewska, A., & Odziemkowska, M. Autoxidation of Fuels During Storage. Storage Stability of Fuels, 2015.

## BIBLIOGRAFÍA

ANDZIULIS, Arunas. Long-term oxidation stability of gasoline on account of MIR monitoring. *Transport*, 2006. 21(3): 218-222p.

ASTM International. ASTM Standard E1655, Standard Practices for Infrared Multivariate Quantitative Analysis<sup>1</sup>; ASTM International: West Conshohocken, PA, 2017.

ASTM International. ASTM Standard D6729, Standard Test Method for Determination of Individual Components in Spark Ignition Engine Fuels by 100 Metre Capillary High Resolution Gas Chromatography; ASTM International: West Conshohocken, PA, 2017.

ASTM International. ASTM Standard D525, Standard Test Method for Oxidation Stability of Gasoline (Induction Period Method); ASTM International: West Conshohocken, PA, 2017.

ASTM International. ASTM Standard D4052, Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter; ASTM International: West Conshohocken, PA, 2017.

BUENO VELANDIA, Alexis. Caracterización de corrientes de la planta de aromáticos de la GCB mediante espectroscopia NIR y métodos quimiométricos de análisis. Trabajo de grado. Maestría en química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2008.

CASTILLO MARTÍNEZ, Miguel. Aplicación de la Espectroscopia NIR al Control Analítico de Procesos de la Industria Química. Barcelona. Universidad Autónoma de Barcelona, 2007.

CAO, B., Liang, Y., Xu, Y., & Gao, J. Effects of Chemical Components on Stability of FCC Gasoline. *Petroleum Science and Technology*, 26(3),2008. 245-255p.

CZARNOCK, J., Matuszewska, A., & Odziemkowska, M. Autoxidation of Fuels During Storage. *Storage Stability of Fuels*, 2015.

D. Pasa, VANYA. M y PEREIRA, Rita. Effect of mono-olefins and diolefins on the stability of automotive gasoline. 2006 *Fuel*, 85: 1860–1865p.

DRYER, C., LOWRY, C., & Morrell. Mechanism of Gum Formation in Cracked Gasoline - Formation of Peroxide, Aldehyde, and Acid in Storage. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1934. 26(8): 885–888p.

EMPRESA COLOMBIANA DE PETRÓLEOS. Manual de operación de área externa. Refinería de Barrancabermeja. ECOPETROL, 2009.

FERNANDES, Daniella. R., MIRANDA, Jussara. L., & De Andrade, Debora. F. Methods for the determination of conjugated dienes in petroleum products: A review. 2010. *Fuel*, 89(8): 1796–1805p.

GARCÍA, Anna Palou. Desarrollo de nuevas metodologías espectrales para el control analítico de productos y procesos petroquímicos y farmacéuticos. Tesis doctoral. Bellaterra: Universidad Autónoma de Barcelona, 2014.

GUTIÉRREZ, Anna Peguero. La espectroscopia NIR en la determinación de propiedades físicas y composición química de intermedios de producción y productos acabados. Bellaterra, 2010.

M. Jaqueline, M. José y S. Paulo. A PLS regression model using flame spectroscopy emission for determination of octane numbers in gasoline. 2016 *Fuel*, 85: 216-221p.

MILLER, James N. y MILLER, Jane C. Analisis Multivariante. En Estadística y Quimiometría para Química Analítica. 4a ed. Madrid, Pearson Educación S.A. 2002, 224-228 p.

MINISTERIO DE MINAS Y ENERGÍA Y MINISTERIO DE AMBIENTE Y DESARROLLO SOSTENIBLE. Resolución No. 0447 Bogotá, 2003.

PARRA PICON, Sara I. Predicción de la curva de destilación de fondos de vacío de crudos colombianos usando espectroscopia fotoacústica con transformada de fourier en el infrarrojo medio y quimiometría. Trabajo de grado. Título de químico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2012.

PEREIRA, Rita C C., PASA, Vanya. M D. Effect of Alcohol and Copper Content on the Stability of Automotive Gasoline. 19 ed. Belo Horizonte. Energy Fuels. 2005, 426 - 432 p.

PRADELLE, Florian., BRAGA, Sergio L., MARTINS, Ana Rosa F A., TURKOVICS, Franck., y PRADELLE, Renata N C. Gum Formation in Gasoline and Its Blends. Energy Fuels, 2015. 7753 - 7770 p.

SKOOG, Douglas A., CROUCH, Stanley R., HOLLER, F. James. Principios de análisis instrumental. 6ta ed. Cengage Learning, 2008. 447 p.

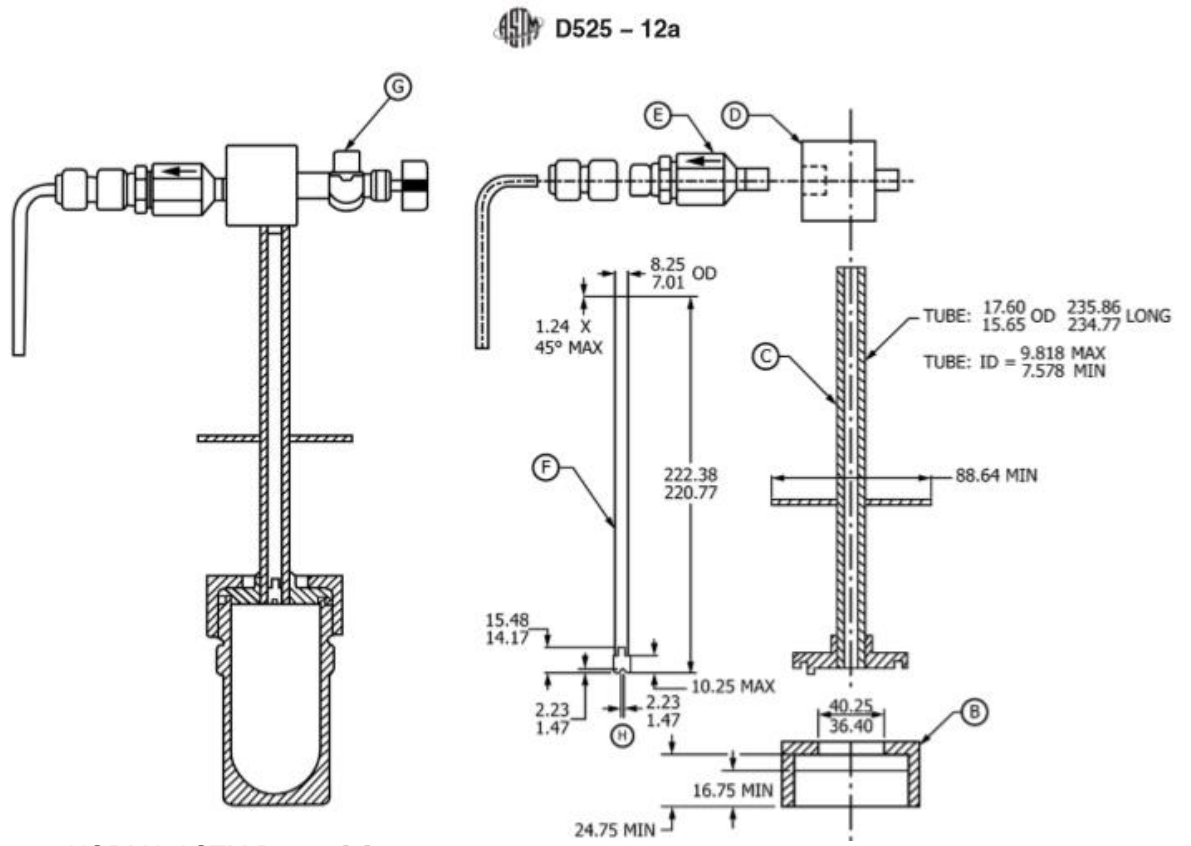
## ANEXOS

### ANEXO A. Resumen de frecuencias de grupo para grupo orgánico funcionales.

Enlace	Tipo de compuesto	Frecuencias, $\text{cm}^{-1}$	Intensidad
C—H	Alcanos	2850–2970	Fuerte
		1340–1470	Fuerte
C—H	Alquenos ( $\text{>C=C<H}$ )	3010–3095	Media
		675–995	Fuerte
C—H	Alquinos ( $\text{—C}\equiv\text{C—H}$ )	3300	Fuerte
C—H	Anillos aromáticos	3010–3100	Media
		690–900	Fuerte
O—H	Alcoholes monoméricos, fenoles	3590–3650	Variable
	Alcoholes con puentes de hidrógeno, fenoles	3200–3600	Variable, a veces amplia
	Ácidos carboxílicos monoméricos	3500–3650	Media
	Ácidos carboxílicos con puentes de hidrógeno	2500–2700	Amplia
N—H	Aminas, amidas	3300–3500	Media
C=C	Alquenos	1610–1680	Variable
	Anillos aromáticos	1500–1600	Variable
C=C	Alquinos	2100–2260	Variable
C—N	Aminas, amidas	1180–1360	Fuerte
C=N	Nitrilos	2210–2280	Fuerte
C—O	Alcoholes, éteres, ácidos carboxílicos, ésteres	1050–1300	Fuerte
C=O	Aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres	1690–1760	Fuerte
NO <sub>2</sub>	Compuestos nitro	1500–1570	Fuerte
		1300–1370	Fuerte

Fuente: Principios de análisis instrumental. 6ta ed. [15]

**ANEXO B. Detalles del equipo de laboratorio para la prueba ASTM D 525.**



Fuente: NORMA ASTM D 525. [4]