

**CONSTRUCCION DE MODELOS DE PREDICCION DE PROPIEDADES FISICO-
QUÍMICAS PARA CARGAS Y PRODUCTOS DE HYDROCRACKING DE
GASOLEOS EMPLEANDO ESPECTROSCOPIA MIR-ATR**

WILSON GERMAN OYOLA NARANJO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2015**

**CONSTRUCCION DE MODELOS DE PREDICCION DE PROPIEDADES FISICO-
QUÍMICAS PARA CARGAS Y PRODUCTOS DE HYDROCRACKING DE
GASOLEOS EMPLEANDO ESPECTROSCOPIA MIR-ATR**

WILSON GERMAN OYOLA NARANJO

**Trabajo de investigación presentado como requisito para optar al título de
Magister en Química**

Director

**ALEXANDER GUZMAN MONSALVE
QUÍMICO, Ph.D**

Codirector

**ENRIQUE MEJÍA OSPINO
QUÍMICO, Ph.D**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2015**

*A Dios por los tesoros que me ha regalado
Y a mi familia, el tesoro más grande . . .*

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo de investigación contó con el apoyo del convenio de cooperación tecnológica 002 de 2011 ICP-UIS.

Quiero agradecer el apoyo que he recibido de parte de los docentes y amigos de la carrera de Química que han aportado a mi formación como profesional y ser humano. Al doctor Alexander Guzmán del Instituto Colombiano del Petróleo por su acompañamiento y dirección durante toda la investigación, así como el apoyo del doctor Enrique Mejía.

Igualmente, mis agradecimientos a los laboratorios y técnicos del ICP por su meritoria colaboración.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	20
1. MARCO REFERENCIAL	23
1.1 HYDROCRACKING	23
1.1.1 Reacciones encontradas en hidro craqueo.	24
1.1.1.1 Remoción de heteroátomos:	24
1.1.1.2 Reacciones de Hidrotratamiento -Hidrogenación (HDN)	25
1.1.1.3 Reacciones de Hidrotratamiento-Hidrogenación (HDO)	25
1.1.1.4 Reacciones de Hidrotratamiento-Hidrogenación de Aromáticos	26
1.1.1.5 Hidroisomerización y craqueo en isoparafinas más livianas	26
1.1.2 Catalizador de hidro craqueo.....	27
1.1.2.1 Configuración de una etapa	28
1.1.2.2 Configuración de una etapa con recirculación	28
1.1.2.3 Configuración de dos etapas	28
1.2 EVALUACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CRUDOS	29
1.2.1 Evaluación Tipo I.	29
1.2.2 Evaluación Tipo II.	29
1.2.3 Evaluación Tipo III.	30
1.3 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA	30
1.3.1 Teoría de absorción IR	30
1.3.2 Regiones Espectrales	33
1.3.3 Reflectancia Total Atenuada (ATR)	34
1.3.3.1 Índice de refracción del cristal ATR y la muestra	35
1.3.3.2 Profundidad de penetración	36
1.3.3.3 Número de reflexiones dentro del cristal ATR	36
1.3.3.4 Calidad del contacto entre la muestra y el cristal	36
1.3.4 Análisis espectral	37
1.4 QUIMIOMETRÍA	39

1.4.1	Etapas del proceso de desarrollo de modelos multivariados	40
1.4.1.1	Selección del conjunto de calibración	40
1.4.1.2	Métodos de referencia.....	41
1.4.1.3	Obtención de la señal analítica	41
1.4.1.4	Pretratamiento de los datos	41
1.4.1.5	Construcción del modelo.....	41
1.4.1.6	Validación del modelo	41
1.4.1.7	Predicción de nuevas muestras	42
1.4.2	Herramientas quimiométricas multivariados	42
1.4.2.1	Regresión lineal multivariada (MLR)	42
1.4.2.2	Análisis en componentes principales (PCA)	44
1.4.2.3	Regresión en componentes principales (PCR)	45
1.4.2.4	Regresión de mínimos cuadrados parciales (PLS).....	46
1.4.3	Evaluación de resultados.....	48
1.5	ESTADO DEL ARTE.....	49
1.5.1	Caracterización de Naftas empleando espectroscopía NIR.....	49
1.5.2	Caracterización de destilados medios	49
1.5.3	Caracterización de crudos	50
1.5.4	Obtención del porcentaje de asfaltenos en fondos de vacío.....	51
1.5.5	Análisis de propiedades de alimento y productos de diferentes procesos de conversión de hidrocarburos	51
2.	PARTE EXPERIMENTAL.....	53
2.1	OBTENCIÓN DE MUESTRAS	53
2.2	MEDICIÓN DE ESPECTROS IR.....	55
2.3	TRATAMIENTO DE LOS ESPECTROS DE ABSORCIÓN	56
2.4	CONSTRUCCIÓN DE MODELOS DE PREDICCIÓN	56
3.	RESULTADOS	57
3.1	ESTABLECIMIENTO DE LOS PARÁMETROS DE MEDICIÓN PARA ESPECTROS MIR-ATR	57
3.2	DETERMINACIÓN DE LA REPETIBILIDAD DE LAS SEÑALES ESPECTRALES OBTENIDAS POR ATR-IR.	62

3.2.1	Baseline offset	62
3.2.2	Linear baseline correction.....	62
3.2.3	Corrección manual.....	63
3.3	Construcción de modelos de predicción.....	65
3.3.1	Construcción de modelos de predicción para muestras de balance.....	65
3.3.1.1	Estimación de la matriz de calibración y predicción.	65
3.3.1.2	Modelos de predicción de muestras de balance.....	70
3.3.5	Construcción de modelos de predicción para muestras de Cargas	81
3.3.5.1	Estimación de la matriz de calibración y predicción.	81
3.3.6	Construcción de modelos de predicción para muestras de Diesel	84
3.3.7.1	Estimación de la matriz de calibración y predicción.	84
3.3.8	Construcción de modelos de predicción para muestras de Kerosene.	87
3.3.8.1	Estimación de la matriz de calibración y predicción.	87
3.3.8.2	Modelos de predicción de muestras de kerosene.	88
3.3.9	Construcción de modelos de predicción para muestras de UCO	90
3.3.9.1	Estimación de la matriz de calibración y predicción.	91
3.3.9.2	Modelos de predicción de muestras de UCO.	91
3.4	REPETIBILIDAD DE PREDICCIÓN.....	94
3.5	MODELOS DE PREDICCIÓN DE PROPIEDADES DE DESTILADOS A PARTIR DEL PRODUCTO HIDROCRAQUEADO.....	95
3.5.1	Modelo PLS2 KERO	96
3.5.2	Modelo PLS2 DIESEL.....	97
3.5.3	Modelo PLS2 UCO	98
4.	CONCLUSIONES.....	100
5.	RECOMENDACIONES	103
	BIBLIOGRAFÍA.....	104
	ANEXOS	108

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Bandas de absorción en espectroscopia NIR	33
Tabla 2. Regiones de absorción infrarroja	34
Tabla 3. Frecuencias de absorción en el NIR	38
Tabla 4. Frecuencias de absorción MIR para fondos de vacío. (Orrego, 2011).....	39
Tabla 5. Identificación de muestras.	53
Tabla 6. Analítica realizada por cada tipo de muestras.	54
Tabla 7. Resultados del diseño experimental.	59
Tabla 8. Identificación de muestras para las matrices Calibración y Validación	74
Tabla 9. Parámetros estadísticos de modelos de calibración de balance.....	78
Tabla 10. Parámetros estadísticos de validación cruzada de balance.....	78
Tabla 11. Parámetros estadísticos de predicción con la matriz validación.	78
Tabla 12. Repetibilidad y reproducibilidad de normas.	79
Tabla 13. Parámetros estadísticos de la calibración de modelos PLS1 para cargas.	83

Tabla 14. Parámetros estadísticos de la validación de modelos PLS1 para cargas.	83
Tabla 15. Parámetros estadísticos de la predicción con modelos PLS1 para cargas.	83
Tabla 16. Parámetros estadísticos de modelos de calibración de Diesel.	86
Tabla 17. Parámetros estadísticos de validación cruzada para Diesel.	86
Tabla 18. Parámetros estadísticos de predicción con la matriz validación.	86
Tabla 19. Parámetros estadísticos de modelos de calibración de Kerosene.	89
Tabla 20. Parámetros estadísticos de validación cruzada de Kerosene.	89
Tabla 21. Parámetros estadísticos de predicción con la matriz validación.	89
Tabla 22. Parámetros estadísticos de modelos de calibración de UCO.	92
Tabla 23. Parámetros estadísticos de validación cruzada de UCO.	92
Tabla 24. Parámetros estadísticos de predicción con la matriz validación.	93
Tabla 25. Resultados de predicción de la muestra HB6 medida 12 veces en cuatro días diferentes.	94
Tabla 26. Parámetros de evaluación de modelo PLS2 Kero en Calibración.....	96
Tabla 27. Parámetros de evaluación de modelo PLS2 Kero en Validación	96

Tabla 28. Parámetros de evaluación de modelo PLS2 Kero en Predicción.....	97
Tabla 29. Parámetros de evaluación de modelo PLS2 Diesel en Calibración	97
Tabla 30. Parámetros de evaluación de modelo PLS2 Diesel en Validación.....	97
Tabla 31. Parámetros de evaluación de modelo PLS2 Diesel en Predicción	98
Tabla 32. Parámetros de evaluación de modelo PLS2 UCO en Calibración	98
Tabla 33. Parámetros de evaluación de modelo PLS2 UCO en Validación.....	98
Tabla 34. Parámetros de evaluación de modelo PLS2 UCO en Predicción	99

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Esquema del proceso catalítico.	27
Figura 2. Perfiles de energía del modelo de oscilador armónico y anarmónico	32
Figura 3. Reflexión total interna y elemento de reflexión interna (IRE) utilizado en el sistema ATR.....	35
Figura 4. Representación gráfica de la expresión matricial de la regresión lineal múltiple.	43
Figura 5. Reducción de dimensionalidad en PCA.....	45
Figura 6. Representación gráfica de la expresión matricial de Análisis de Componentes principales (PCA).....	45
Figura 7. Representación conjunta de las etapas de calibración y validación en el proceso de creación de modelos PCR.....	46
Figura 8. Equipo IR FT-IR VERTEX 70v.....	55
Figura 9. Regiones de repetibilidad de espectro MIR-ATR y esquema del diseño experimental.	57
Figura 10. Rango P3 y generación de línea base.....	58
Figura 11. Espectro MIR ajustado por línea base y normalización.	59

Figura 12. Representación estadística de las tres variables respuesta	60
Figura 13. Superficies de respuesta de los rangos P1, P2 y P3 para resolución 2.	61
Figura 14. Espectros de absorción IR para establecer método de repetibilidad. ...	63
Figura 15. Comparación de espectros corregidos para CV=0.03 y 0.05 para 12 réplicas.	63
Figura 16. Gráfica de Scores para PC1 y PC2 de muestras de balance.	66
Figura 17. Varianza residual para PCs de muestras de balance.	67
Figura 18. Estimación de las matrices de Validación y Calibración para balances.	69
Figura 19. Representación de la influencias de las muestras de balance e identificación de los agrupamientos obtenidos por tres métodos.....	70
Figura 20. Gráficas de relación de densidad e índice de refracción.	71
Figura 21. Relaciones entre propiedades de Balance	72
Figura 22. Gráficas de scores y varianza residual en calibración para la matriz Calibración.....	75
Figura 23. Modelo de predicción PLS2 para la variable Densidad.....	76
Figura 24. Modelo de predicción PLS2 para la variable RTO UCO	77

Figura 25. Comparación del RMSE de los procesos de calibración, validación, predicción, y, repetibilidad y reproducibilidad de normas estándar.....	80
Figura 26. Gráfica de Scores para PC1 y PC2 de muestras de Carga.	81
Figura 27. Modelo PLS1 de calibración y validación de densidad para muestras de carga.....	82
Figura 28. Modelo PLS1 de calibración y validación de densidad para muestras de carga.....	82
Figura 29. Comparación del RMSE de los procesos de calibración, validación, predicción, y, repetibilidad y reproducibilidad de normas estándar.....	84
Figura 30. Análisis de PCA y muestras de calibración para PLS2 (azul) de las muestras de Diesel.	85
Figura 31. Modelo de calibración y validación PLS2 para índice de Cetano.	85
Figura 32. Comparación del RMSE de los procesos de calibración, validación, predicción, y, repetibilidad y reproducibilidad de normas estándar.....	87
Figura 33. Análisis de PCA y muestras de calibración para PLS2 (azul) de las muestras de Kerosene.....	88
Figura 34. Modelo de predicción PLS2 para Índice de Cetano de Kerosene.....	88
Figura 35. Comparación del RMSE de los procesos de calibración, validación, predicción, y, repetibilidad y reproducibilidad de normas estándar.....	90

Figura 36. Análisis de PCA y muestras de calibración para PLS2 (azul) de las muestras de UCO.	91
Figura 37. Modelo de predicción PLS2 para Viscosidad a 100°C de UCO.....	92
Figura 38. Comparación del RMSE de los procesos de calibración, validación, predicción, y, repetibilidad y reproducibilidad de normas estándar.....	93
Figura 39. Diagrama de proceso de HCK.	95

GLOSARIO

ASTM:	American Society for Testing and Materials.
ATR:	Attenuated Total Reflectance (Reflectancia Total Atenuada)
DIESEL:	Diesel.
FT:	Transformada de Furier.
GRB:	Gerencia Refinería de Barrancabermeja.
HCK:	Hydro Cracking (hidrocraqueo)
KERO:	Keroseno
MIR	Infrarrojo medio
PCA:	Principal Component Analisys (Análisis de Componentes Principales)
PLS:	Partial Least Squares (Mínimos Cuadrados Parciales)
R ² :	Coeficiente de determinación
RMSEC:	Root Mean Square Error of Calibration (Raíz cuadrada media del error de calibración)
RMSEP:	Root Mean Square Error of Prediction (Raíz cuadrada media del error de Predicción)
RMSEV:	Root Mean Square Error of Validation (Raíz cuadrada media del error de Validación)
SEC:	Standard Error of Calibration (Error Estándar de Calibración)
SEP:	Standard Error of Prediction (Error Estándar de Predicción)
SEV:	Standard Error of Validation (Error Estándar de Validación)
UCO:	Aceite no Convertido
VGO:	Gasóleo de Vacío

RESUMEN

TÍTULO: CONSTRUCCIÓN DE MODELOS DE PREDICCIÓN DE PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS PARA CARGAS Y PRODUCTOS DE HYDROCRACKING DE GASOLEOS USANDO ESPECTROSCOPIA MIR-ATR*

AUTOR: Wilson Germán Oyola Naranjo.†

PALABRAS CLAVES: HCK, balance, Kero, Diesel, UCO, PLS, PCA, RMSE.

El proceso de Hydrocracking (HCK) de gasóleos de vacío (VGO), es un proceso que se está implementado en las refinerías de Barrancabermeja y Cartagena para la obtención de fracciones livianas de bajo azufre, nitrógeno y carbono aromático. Un estudio sobre las condiciones operacionales del proceso de HCK para alta y mediana conversión se realiza en el ICP, y las muestras resultantes hidrocraqueadas son analizadas como seguimiento al rendimiento apropiado del proceso de HCK. Para mejorar el tiempo de respuesta de los resultados analíticos, se han construido modelos de predicción de propiedades fisicoquímicas tanto de cargas como de sus balances, y, adicionalmente, de los cortes de destilación de algunas de las muestras de balance.

Empleando el software Unscrambler, se realizaron modelos PLS1 y PLS2 para cinco tipos de muestras: Balance, Diesel, Kero y UCO, obtenidas en el proceso de HCK, y las cargas del proceso correspondiente a nueve gasóleos de vacío (370-510° C) de los crudos más representativos de las dietas futuras que llegarán a las dos refinerías y mezclas de éstos con ALC (Aceite liviano de ciclo) REFICAR y HCGO (High Cocker Gas Oil) del mismo crudo, en los cuales se varían la temperatura, la velocidad espacial LHSV y la relación de hidrógeno / carga de alimento; diseñados para evaluar el comportamiento de las cargas y obtención de productos. Para los modelos se evaluaron los parámetros estadísticos en las etapas de calibración, validación y predicción.

Los modelos de predicción permiten la cuantificación de, al menos, 17 de las propiedades fisicoquímicas entre los cinco tipos de muestras, resultando una metodología rápida y confiable para el seguimiento de cargas y productos del proceso de HCK.

* Trabajo de investigación

† Facultad de Ciencias. Posgrado en Química. Directores: Enrique Mejía Ospino (Universidad Industrial de Santander), Alexander Guzmán Monsalve (Ecopetrol S.A.)

SUMMARY

TITLE: PREDICTION MODEL CONSTRUCTION PHYSICAL-CHEMICAL PROPERTIES FOR FEED STOCK AND PRODUCTS OF GASOLEOS FROM HYDROCRACKING USING MIR-ATR SPECTROSCOPY.

AUTHOR: Wilson Germán Oyola Naranjo †

KEY WORDS: HCK, balance product, Kero, Diesel, UCO, PLS, PCA, RMSE.

The process of Hydrocracking (HCK) of vacuum gas oil (VGO) is a process that is implemented in Barrancabermeja and Cartagena refineries for the production of light fractions of low sulfur, nitrogen and aromatic carbon. A study on the operational conditions of the process for high and medium HCK conversion is done in the ICP, and hydrocracked resulting samples are analyzed as follow the appropriate process performance HCK. To improve the response time of analytical results, we have constructed models for predicting physicochemical properties of both feed stock and their balances, and additionally cuts distillation of some of the samples of balance

Using the software The Unscrambler, models PLS1 and PLS2 for five types of samples were performed: Balance, Diesel, Kero and UCO, obtained in the process of HCK, and feed stock the corresponding nine process vacuum gas oils (370-510 ° C) of the crudes most representative future diets that will arrive in the two refineries and blends these with ALC (light cycle oil) and HCGO REFICAR (High Cocker Gas Oil) of the same crude oil, in which there are varied the temperature, the space velocity LHSV and the hydrogen / feed load; it is designed to evaluate the behavior of the feed stock and obtaining products. For the models the statistical parameters were evaluated in the stages of calibration, validation and prediction.

The models of prediction allow the quantification of, at least, 17 of the physicochemical properties between five types of samples, resulting in a quick and reliable methodology for the follow-up of feed stock and products of HCK's process.

* Investigation Work

† Sciences Faculty. Chemistry Undergraduate. Directors: Enrique Mejía Ospino (Universidad Industrial de Santander), Alexander Guzmán Monsalve (Ecopetrol S.A.)

INTRODUCCIÓN

El proceso de Hidrocracking (HCK) es una tecnología de refinación que se encuentra entre los procesos de hidrogenación. La otra tecnología, hidrotratamiento, es también llamada hidrodeshulfurización (HDS) y se emplea para la eliminación de azufre y otros compuestos indeseados en productos del petróleo tales como nafta, gasolina, diesel, kerosene y aceites combustibles. La mayor diferencia entre estos dos procesos son el tiempo, en el cual el alimento o la carga permanece a la temperatura de reacción, y el grado de descomposición de los constituyentes no heteroatómicos.

El HCK de gasóleos de vacío (VGO 370-510°C) busca la obtención de fracciones livianas principalmente nafta, kero y diesel, y es parte del trabajo que se realiza en las refinerías de Barrancabermeja y Cartagena en dos procesos de alta y mediana conversión. Para ello, se estudian las variables operacionales del proceso HCK (temperatura, velocidad espacial y relación de H₂/carga) y se realizan mediciones periódicas para establecer las condiciones de estabilidad tanto de los catalizadores como de las cargas hasta obtener el producto final hidrocraqueado que cumple con el balance de masa del proceso. A este tipo de muestras la llamamos balance y requieren de analítica para evaluar el comportamiento del proceso. Estos balances contienen proporciones de Nafta, Kero, Diesel y UCO que se obtienen por destilación, y son medidas sus propiedades fisicoquímicas.

La aplicación de la espectroscopía IR y la quimiometría en la construcción de modelos de predicción de propiedades del petróleo ha sido ampliamente usada, siendo una herramienta muy útil y rápida para obtener información de procesos, parámetros estructurales, y propiedades fisicoquímicas entre otras. Bueno (2008) y Macho (2002) aplican el espectro NIR para identificación de PIANO en naftas

usando modelos PLS, Zanier-Szydłowski y colaboradores (1999) aplican modelos PLS a espectros NIR de gasóleos hidrotratados alcanzando la predicción del índice de refracción a 20°C, densidad, porcentaje de H, porcentaje en peso de mono, di y tri aromáticos y el índice de cetano. Orrego y colaboradores (2011) emplea mediciones MIR-ATR para la identificación del contenido de asfaltenos en fondos de vacío mediante modelos PLS.

Con base en los trabajos realizados, se propuso la construcción de modelos de predicción de propiedades fisicoquímicas para cargas y productos del proceso de Hydrocracking de gasóleos de vacío y sus productos destilados Kero, Diesel y UCO de manera independiente, y las propiedades de los destilados a partir del producto hidrocraqueado, empleando modelos PLS y PLS2 con sus espectros de absorción MIR-ATR.

Se construyeron modelos de predicción de las propiedades más relevantes, empleando métodos estadísticos y evaluando la calibración y validación con un conjunto de muestras y la predicción con muestras externas, a partir de los espectros de absorción infrarroja media en la región de 4000-650 cm^{-1} , medidos en una celda ATR (Attenuated Total Reflectance). Los espectros son evaluados a partir de los procedimientos de estandarización por línea base y normalización, y estimadas sus regiones de repetibilidad menor a un coeficiente de variación de $\text{CV}=0.05$. Para cada tipo de muestra se hicieron modelos PLS2 y PLS1 aprovechando las relaciones entre las variables de estudio.

Los modelos obtenidos por mínimos cuadrados parciales, mostraron un buen desempeño en la predicción de las principales variables de estudio, y se obtuvo una herramienta de predicción rápida y confiable para las muestras de Balance, Kero,

Diesel, UCO y Cargas de HCK, así como la obtención de propiedades de los productos de destilación a partir del producto hidrocraqueado

1. MARCO DE REFERENCIAS

1.1 HYDROCRACKING

Se entiende por cracking (del inglés “to crack” romper) a los procesos de presión y temperatura que transforman hidrocarburos de alto peso molecular y punto de ebullición elevado en otros de bajos pesos moleculares y temperaturas de ebullición. El hidrocraqueo es un proceso de craqueo catalítico asistido por la presencia de elevada presión parcial de hidrógeno gas (35-200 bar) y altas temperaturas (260 - 425°C), usado en refinerías de petróleo para la conversión de hidrocarburos de alta ebullición en productos de mayor valor y de más baja temperatura de ebullición tales como nafta, kerosene, jet y ACPM. Similar al hidrotratamiento, la función del hidrógeno es la purificación de la corriente del carbón de los heteroátomos de azufre y de nitrógeno. (Jones & Pujado, 2006) (Gary & Handwerk, 1984)

Cualquier heteroátomo de azufre y nitrógeno presente en la carga de alimento son también hidrogenados y forman sulfuro de hidrógeno gaseoso (H_2S) y amoníaco (NH_3) los cuales son subsecuentemente removidos. Como resultado los productos de hidrocraqueo son esencialmente libres de impurezas de azufre y nitrógeno.

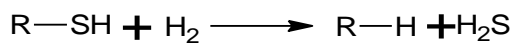
El hidrocraqueo es facilitado normalmente por un catalizador bifuncional capaz de cambiar y de romper cadenas del hidrocarburo así como la adición del hidrógeno a compuestos aromáticos y olefinas para producir naftenos y alcanos.

1.1.1 **Reacciones encontradas en hidrocrqueo.** El proceso de hidrocrqueo involucra principalmente reacciones del tipo hidrogenación en hidrocarburos con remoción de heteroátomos como S, N, O y metales presentes en la carga, adicionalmente, la hidrogenación conlleva a la saturación de olefinas y la reducción de aromáticos. (Magee & Dolbear, 1988)

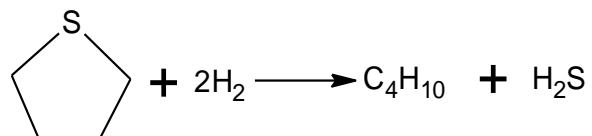
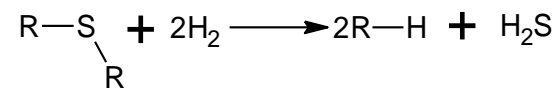
1.1.1.1 **Remoción de heteroátomos:**

- Reacciones de Hidrotratamiento -Hidrodesulfuración (HDS)

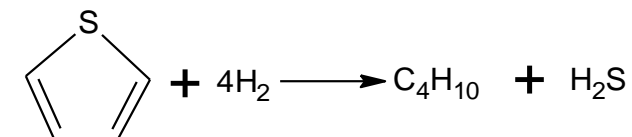
Mercaptanos



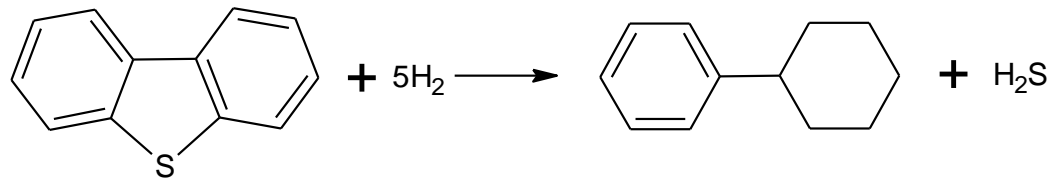
Sulfuros



Tiofeno

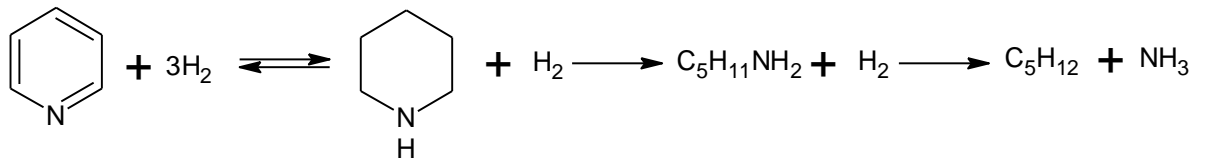


Dibenzotiofeno

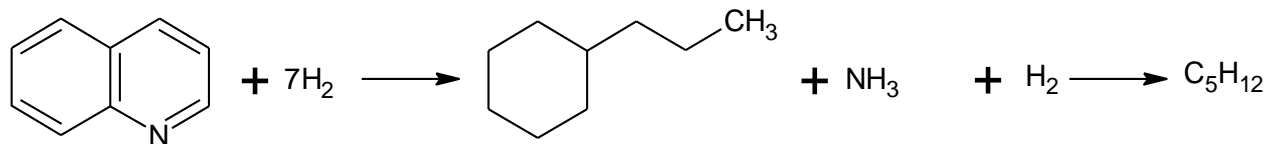
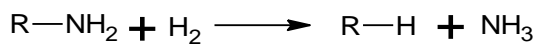


1.1.1.2 Reacciones de Hidrotratamiento -Hidrogenación (HDN)

Piridina



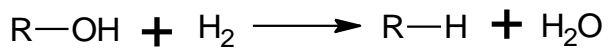
Amina



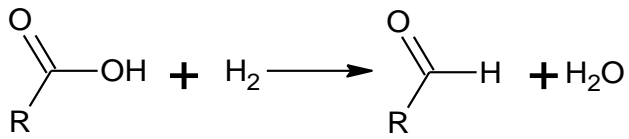
1.1.1.3 Reacciones de Hidrotratamiento-Hidrodesoxigenación (HDO)

- Hidrogenación de enlaces C-O

Alcoholes y fenoles

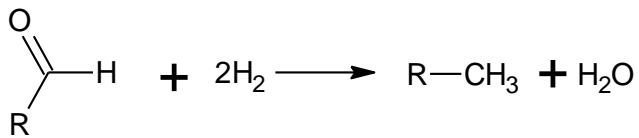


Ácidos



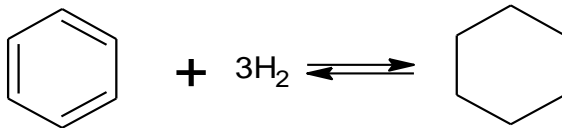
- Hidrogenación de enlace C=O

Aldehídos

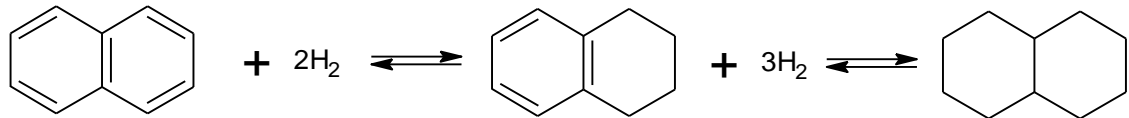


1.1.1.4 Reacciones de Hidrotratamiento-Hidrogenación de Aromáticos

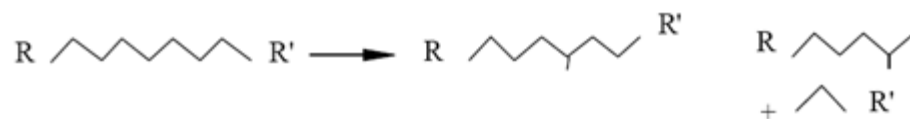
Benceno



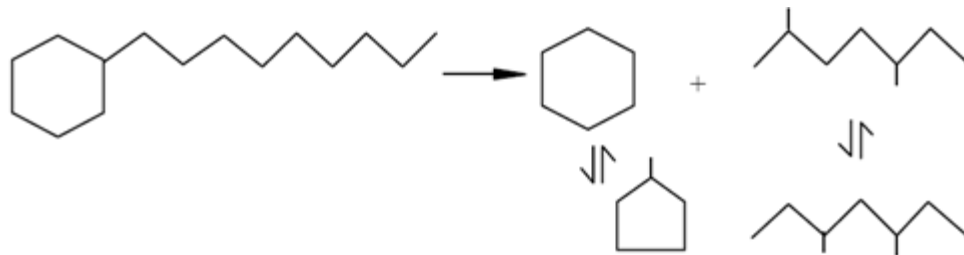
Naftaleno



1.1.1.5 Hidroisomerización y craqueo en isoparafinas más livianas

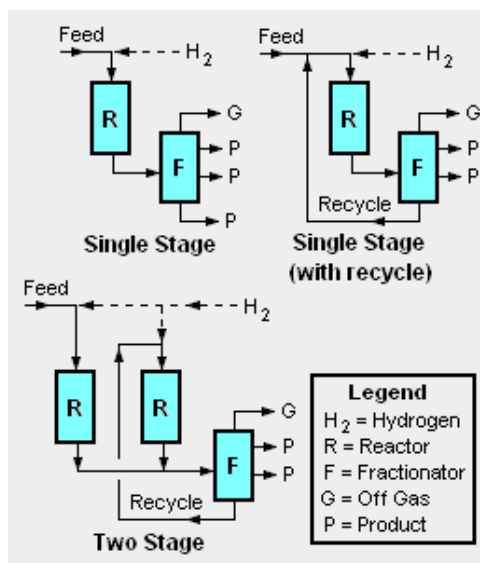


Naftenos monocíclicos son dialquilados y luego isomerizados en isoparafinas livianas y naftenos de bajo peso molecular



1.1.2 Catalizador de hidrocrqueo. Un catalizador consiste generalmente de un soporte en el cual se encuentran finamente disperso un metal cuya función es el aumento de la velocidad de reacción. El catalizador no se consume pero puede verse afectado por contaminación de la superficie inactivándolo. Comercialmente los catalizadores de hidrocrqueo comprenden metales activos en soportes sólidos altamente ácidos. Los metales activos son PD, NiMo o NiW, quienes realizan ambos procesos de reacción de hidrogenación y deshidrogenación. Los soportes más comunes son Zeolitas cristalinas sintéticas y alúmino-silicatos amorfos. (Robinson & Dolbear, 2006)

Figura 1. Esquema del proceso catalítico.



Existen diversas configuraciones para el proceso de hidrocraqueo. Los más comunes se encuentran en la figura 1.

1.1.2.1 Configuración de una etapa. Esta configuración usa solo un reactor y todo el aceite residual no craqueado del fondo del producto de reacción de la torre de fraccionamiento (destilación) no es recirculada para craqueo adicional. En esta configuración el alimento debe ser primero hidrotratado para remover amonio y sulfuro de hidrógeno a menos que el catalizador sea capaz de realizar los dos procesos hidrotratamiento e hidrocraqueo.

1.1.2.2 Configuración de una etapa con recirculación. Es la configuración más comúnmente usada. El aceite residual no craqueado del fondo del producto de reacción de la torre de fraccionamiento es recirculada en el reactor singular para craqueo adicional. Una vez más para esta configuración el alimento debe ser hidrotratado para remover el amonio y el sulfuro de hidrógeno o que el catalizador sea capaz de realizar los dos procesos hidrotratamiento e hidrocraqueo.

1.1.2.3 Configuración de dos etapas. Esta configuración usa dos reactores y el aceite residual del fondo del producto de reacción de la torre de fraccionamiento es recirculada en el segundo reactor para craqueo adicional. Debido a que en el primer reactor ocurren ambos procesos de hidrotratamiento e hidrocraqueo, en el segundo reactor el alimento es virtualmente libre de amonio y sulfuro de hidrógeno. Esto permite el uso de catalizadores de alto desempeño de metales nobles como el paladio y el platino los cuales son susceptibles al envenenamiento por compuestos de azufre y nitrógeno. (Jones & Pujado, 2006)

Entre los hidrocarburos de temperatura de ebullición y peso molecular altos usados como alimento para el proceso de hidrocrackeo catalítico incluyen los comúnmente llamados Atmospheric Gas Oil (AGO) de la unidad de destilación atmosférica, Vacuum Gas Oil (VGO) de la unidad de destilación al vacío, Delayed Coking Gas Oil (DCGO) de la unidad de Delayed Coking y el Light Cycle Oil (LCO) de la unidad De Fluid Catalytic Cracking. (Robinson & Dolbear, 2006)

1.2 EVALUACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CRUDOS

Con base en los requerimientos y necesidades las unidades de destilación del cliente, se establecen tres tipos de evaluación y caracterización de crudos, evaluación tipo I, tipo II y tipo III, siendo la primera una caracterización básica y la última una caracterización detallada de cada una de las fracciones del crudo obtenidas de las unidades de destilación atmosférica y al vacío del Instituto Colombiano del Petróleo (ICP). (Ecopetrol S.A)

1.2.1 Evaluación Tipo I. Este tipo de evaluación se realiza con el objeto de conocer y definir las propiedades fisicoquímicas básicas del crudo. Se pueden definir los rendimientos de las fracciones principales del crudo (gases, nafta, destilados medios, gasóleos de vacío y fondo), mediante un análisis de la destilación simulada realizada por cromatografía de gases.

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

Este tipo de evaluación permite conocer las propiedades de las fracciones obtenidas por destilación, que generan las principales propiedades del crudo, y su potencial para la obtención de productos finales.

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

Los cortes de la evaluación tipo III permiten obtener 11 fracciones del crudo, mejorando el conocimiento de sus características físico químicas. Cada fracción es estudiada empleando análisis específicos dependiendo de la temperatura de corte.

1.3 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

1.3.1 Teoría de absorción IR. A temperatura ambiente la mayoría de las moléculas se encuentra en sus estados vibracionales fundamentales de energía. Los átomos o grupos de átomos participan en la formación de enlaces químicos y se encuentran relacionados unos de otros por frecuencias de vibración que depende de la longitud de enlace y la masa de los átomos del enlace individuales o de los grupos enlazados. Sus amplitudes son de pequeños nanómetros y se incrementan si alguna energía es transferida a la molécula. Esta energía puede ser transferida desde un fotón de una longitud de onda dada (λ), por lo que la energía E_p puede ser dada por

$$E_p = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{Ecuación 1})$$

Donde h es la constante de Planck y c es la velocidad de la luz.

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

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

Donde h es la constante de Planck, ν es el número cuántico vibracional, ν_0 es la frecuencia de vibración fundamental del enlace que produce una banda de absorción en la región del infrarrojo medio y C es la velocidad de la luz. Este modelo permite únicamente las transiciones entre niveles energéticos adyacentes ($\Delta=\pm 1$) y asume que los niveles energéticos se encuentran igualmente espaciados siendo su diferencia en energía siempre la misma. Esta diferencia energética puede ser calculada por la ecuación 3.

$$\Delta E = E_{\nu 2} - E_{\nu 1} = \Delta \nu h \nu_0 \quad (\text{Ecuación 3})$$

Sin embargo, las vibraciones en moléculas poliatómicas implican el movimiento complejo de sus átomos constituyentes. En la práctica, tales vibraciones moleculares tienden a ser anarmónica, es decir, las vibraciones sobre la posición de equilibrio son asimétricas. Esta anarmonicidad permite las transiciones entre estados de energía vibracional no consecutivos, ($\Delta=\pm 2, \pm 3, \dots$), generando las bandas de absorción conocidas como sobretonos las cuales son, aproximadamente, múltiplos de las frecuencias fundamentales de vibración aunque su intensidad es mucho menor. Si bien teóricamente son posibles transiciones entre cualquier par de niveles energéticos, experimentalmente sólo se

observan las bandas de absorción correspondientes a las frecuencias de vibración fundamental en el MIR y a los dos primeros sobretonos en el NIR. Estas bandas de absorción se pueden encontrar en la región infrarroja cercana. Los niveles de energía para la vibración anarmónica se pueden escribir como:

$$E_{vib} = \left(v + \frac{1}{2} \right) h c v_0 - \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 h c v_0 X_e \quad (\text{Ecuación 4})$$

Donde X_e es la constante de la anarmonicidad. La intensidad de los sobretonos y de las bandas de combinación son considerablemente más bajas que las bandas fundamentales. La figura 3 muestra los perfiles de energía del modelo de oscilador armónico y anarmónico. Cuando se trata de componentes orgánicos; en cuanto a petróleos crudos, las bandas más prominentes de NIR son las relacionadas con los grupos O-H, C-H y del N-H. Las bandas de absorción principales de los espectros de NIR se dan en la tabla 4. (Pasquini, 2003)

Figura 2. Perfiles de energía del modelo de oscilador armónico y anarmónico

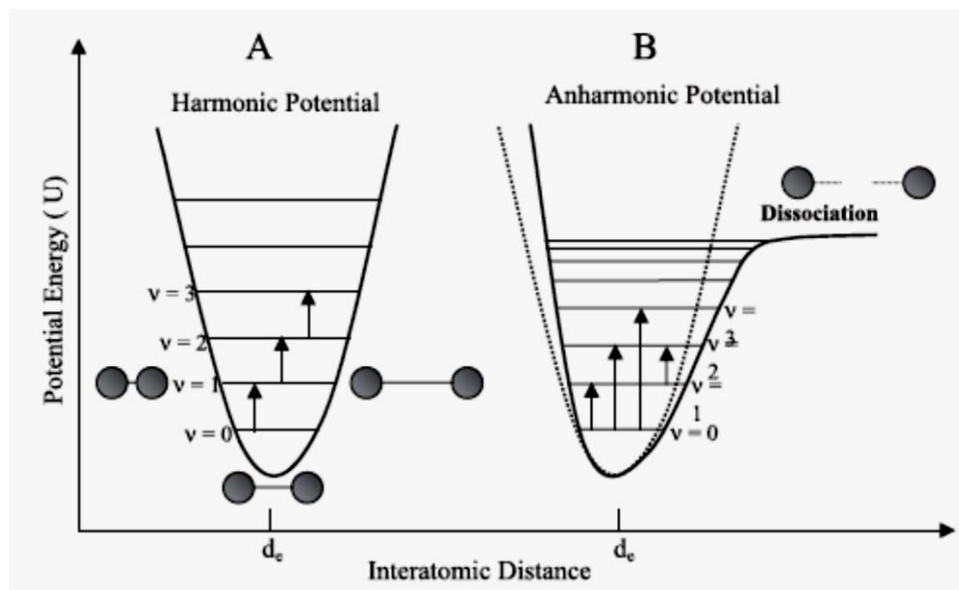


Tabla 1. Bandas de absorción en espectroscopia NIR

BANDAS DE ABSORCIÓN	REGIÓN DE LONGITUD DE ONDA (cm ⁻¹)
O-H Primer sobretono	7150-6900
O-H Combinación	5270-5070
C-H segundo sobretono	8900-8170
C-H Combinación primer sobretono	7400-6900
C-H Primer sobretono	6150-5650
C-H Combinación primer sobretono	5120-4100

Una de las ventajas principales de la espectroscopia infrarroja cercana cuando se trabaja con sistemas coloidales como los petróleos, es la capacidad de adquirir información sobre el estado físico del sistema. Además de la absorción, los espectros en el infrarrojo cercano exhiben una elevación de la línea base, debido a una ligera dispersión producto de los agregados o partículas en la solución.

1.3.2 Regiones Espectrales. Aunque el espectro de infrarrojo se extiende desde 10 a 14300 cm⁻¹ desde un punto de vista funcional se divide en tres zonas: IR lejano, donde se producen las absorciones debido a cambios rotacionales, el IR medio (MIR o simplemente IR), donde tiene lugar las vibraciones fundamentales y el IR cercano (NIR), donde se producen absorciones debidas a sobretonos y combinaciones de las bandas fundamentales. La tabla 2 muestra el rango en el espectro electromagnético al que corresponde cada región IR. (Macho Aparicio, 2002) (UNIVERSIDAD DE LA HABANA, 2005)

Tabla 2. Regiones de absorción infrarroja

Región IR	Longitud de Onda	Número de Onda	Transición característica
Cercano (NIR)	780 – 2500 nm	12800 – 4000	Sobretonos y combinaciones
Medio (MIR)	2,5 – 50 μm	4000 – 200	vibraciones fundamentales
Lejano (FIR)	50 – 1000 μm	200 -10	Rotaciones

1.3.3 Reflectancia Total Atenuada (ATR). El principio de esta medida se basa en el fenómeno de la reflexión total interna y la transmisión de la luz a través de un cristal con un elevado índice de refracción. La radiación penetra (unos μm) más allá de la superficie del cristal donde se produce la reflexión total, en forma de onda evanescente. Si en el lado exterior del cristal se coloca un material absorbente (muestra), la luz que viaja a través del cristal se verá atenuada (por ello el nombre de la técnica) y se puede registrar el espectro de la muestra. (Norris, 1983) (Keller, Mermet, & Otto, 1998)

El ángulo de la luz incidente y la geometría del cristal facilitan que se produzcan sucesivas reflexiones en sus caras internas como muestra la figura 4. El espectro medido tiene una apariencia similar al espectro de transmisión excepto por ciertas variaciones en la intensidad en función de la longitud de onda que se producen.

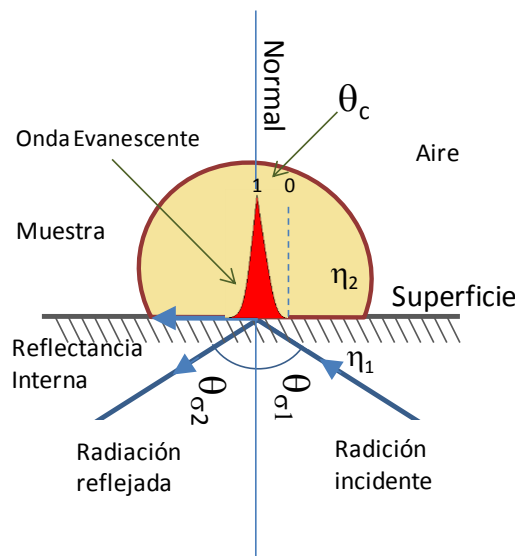
La intensidad de la onda evanescente es sustraída de la intensidad del haz que continúa reflejándose hasta que sale del cristal al detector del equipo IR, y de esta manera genera un espectro IR. (Rodríguez-Saona, Koca, & Harper, 2006) Para un uso adecuado de la celda ATR (figura 3), es necesario tener en cuenta los siguientes factores experimentales y comprender cómo ellos afectan el espectro final.

1.3.3.1 Índice de refracción del cristal ATR y la muestra. Los índices de refracción de la muestra y el cristal gobiernan el fenómeno ATR en virtud de la ecuación 5.

$$\theta_c = \sin^{-1} \left(\frac{n_2}{n_1} \right) \quad (\text{Ecuación 5})$$

Donde n_2 es el índice de refracción de la muestra, n_1 el índice de refracción del cristal y θ_c es el ángulo crítico. Cuando excedemos el ángulo crítico, se puede observar un espectro ATR puro. Si el ángulo crítico no es conocido, observaremos un resultado combinado entre ATR y reflectancia externa. Esto ocurre si el ángulo de incidencia del rayo es muy bajo, si el índice de refracción del cristal es muy bajo, si el índice de refracción de la muestra es muy alto o una combinación de estos tres factores. En la mayoría de los casos este problema no es observado. Una manera de corregir esto es aumentando el ángulo de incidencia a un valor cercano al ángulo crítico.

Figura 3. Reflexión total interna y elemento de reflexión interna (IRE) utilizado en el sistema ATR



1.3.3.2 Profundidad de penetración. Es la distancia requerida para que la amplitud del campo eléctrico caiga e^{-1} de su valor en la superficie y está dada por la ecuación 6.

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi(n_1^2 \sin^2 \theta - n_2^2)^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{Ecuación 6})$$

Donde λ es la longitud de onda y θ el ángulo de incidencia del rayo IR relativo a una perpendicular desde la superficie del cristal. Una profundidad de penetración típica oscila entre 0.5 y 5 μm . Como se muestra en la figura 3, representación del fenómeno ATR, la intensidad de la onda evanescente decae rápidamente desde la superficie del cristal ATR.

1.3.3.3 Número de reflexiones dentro del cristal ATR. En celdas de reflexión simple, el haz se hace incidir una vez con la muestra, mientras en celdas de múltiple reflexión la profundidad efectiva de penetración aumenta y la señal ATR es de mayor intensidad.

1.3.3.4 Calidad del contacto entre la muestra y el cristal. Se refiere al contacto íntimo de la muestra y el cristal ATR para evitar problemas de ruido por la detección de gases atmosféricos y de dispersión de la radiación. En este punto juega un papel importante el estado físico de las muestra. En líquidos es posible garantizar un contacto adecuado con el cristal, mientras que en sólidos o muestras pulverizadas, se requiere de una prensa que acerque lo suficiente la muestra al cristal. (Zhang & Ewing, 2002)

1.3.4 Análisis espectral.

La presencia de bandas de combinación y sobretonos en la región NIR limita la técnica en la identificación cualitativa de grupos funcionales orgánicos e inorgánicos, haciéndose menos atractiva en comparación con las señales obtenidas en la región MIR, donde las bandas de absorción pueden ser fácilmente atribuidas a estructuras específicas. Sin embargo, se han desarrollado tablas de asignación de bandas de absorción a grupos funcionales en la región NIR que pueden ser empleadas como una primera aproximación para el análisis cualitativo. La tabla 6 presenta algunas asignaciones de bandas de absorción a grupos funcionales típicamente presentes en hidrocarburos.

La información presente en un espectro NIR puede ser empleada para predecir la concentración de un componente o para estimar una propiedad física cuando estas reflejan cambios significativos en las características espectrales generadas por la muestra. Para acceder a esta información es necesario recurrir a diversos métodos multivariados de análisis que se encuentran agrupados en una nueva rama de la química analítica llamada Quimiometría, encargada de usar técnicas matemáticas y estadísticas para extraer información relevante de datos analíticos, en este caso de la información espectral obtenida en la región del infrarrojo cercano. (Kerper, 1969)

Tabla 3. Frecuencias de absorción en el NIR

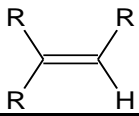
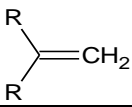
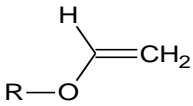

GRUPO FUNCIONAL	FRECUENCIA (cm ⁻¹)
ACETILENOS	9800-9430
	6580-6400
ALCOHOLES	7140-7010
ALCANOS	
-CH ₃	9000-8350
	5850-5660
	4510-4280
-CH ₂ -	9170-8475
	5830-6640
	4420-4070
≡CH	8550-8130
	7000-6800
	5650-5560
CICLOPROPANO	6160-6060
	4500-4400
ALQUENOS	
	6850-6370
	7580-7300
	6140-5980
	4760-4700
	6250-6040
	7580-7410
	6190-5990
	4820-4750
AROMATICOS	
	7660-7330
	6170-5880
CARBONILO	5200-5100
ACIDO CARBOXILICO	7000-6800

Tabla 4. Frecuencias de absorción MIR para fondos de vacío. (Orrego, 2011).

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

1.4 QUIMIOMETRÍA

La definición del término quimiometría es un tema de discusión abierto y no existe un consenso unánime sobre el mismo, a pesar de que su uso es frecuente en publicaciones científicas y sociedades investigativas.

Svante Wold empleó la palabra “Chemometrics” en 1972 para describir la disciplina de extraer información química relevante partiendo de un sistema químico experimental. En 1995 trató de redefinir su significado: “la quimiometría formula cómo extraer información química relevante a partir de un conjunto de medidas químicas; como representar, visualizar e interpretar dicha información , y por último, cómo hacer útil esta información” (Wold, 1995). Otra definición se

puede encontrar en el libro de Massart et al: “la quimiometría es la parte de la química que se sirve de las matemáticas, estadística y lógica formal para: diseñar o seleccionar procedimientos experimentales óptimos; proporcionar información química relevante a partir del análisis de señales analíticas y, finalmente, adquirir conocimiento de los sistemas químicos”. (Massart, Vandeginste, Buydens, De Jong, Lewi, & Smeyers-Verbeke, 1998)

La quimiometría abarca una gran cantidad de herramientas de análisis, útiles en áreas tales como: el tratamiento de señales, la calibración multivariable, la resolución y modelado de datos, el reconocimiento de pautas y la monitorización y el control de procesos.

1.4.1 Etapas del proceso de desarrollo de modelos multivariables. Un modelo multivariable es aquel en el cual se relacionan un conjunto de variables (por ejemplo, un espectro NIR) con propiedades de uno o varios analitos de una muestra (por ejemplo, la concentración).

El principal objetivo de los métodos multivariables es establecer modelos que sean capaces de predecir propiedades de nuevas muestras. Para que estas predicciones sean fiables se han de establecer modelos robustos, y para ello se deben seguir las etapas que se describen a continuación:

1.4.1.1 Selección del conjunto de calibración. Se selecciona un conjunto limitado de muestras que debe ser representativo de toda la variabilidad química y física que pueda encontrarse dentro de la población no es una etapa trivial, especialmente cuando la variabilidad poblacional es múltiple y diversa, por

ejemplo en productos naturales. Existen numerosos métodos de selección de muestras que buscan la parsimonia en conjuntos de calibración y ésta se consigue no aumentando el conjunto de calibración con nuevas muestras, sino a través de una selección adecuada de las mismas. (Keller, Mermet, & Otto, 1998)

1.4.1.2 Métodos de referencia. A través de ellos se determinan las propiedades de las muestras mediante los métodos analíticos pertinentes, que deben proporcionar valores precisos y exactos, ya que de ellos dependerá la exactitud del modelo multivariable obtenido.

1.4.1.3 Obtención de la señal analítica. Es esta se concentra la información química deseada para la matriz de variables que conformarán el modelo estadístico.

1.4.1.4 Pretratamiento de los datos. En esta etapa se minimizan las contribuciones no deseadas, presentes en la señal analítica, que disminuyen la reproducibilidad y pueden provocar no linealidades u otros efectos que darían lugar a estimaciones menos sólidas.

1.4.1.5 Construcción del modelo. A través de la herramienta quimiométrica elegida, pero buscando siempre seleccionar un modelo que establezca la relación más simple posible entre la propiedad a determinar y la señal analítica.

1.4.1.6 Validación del modelo. Aplicación del modelo establecido a un número de muestras de las que se conoce la propiedad a determinar y que no han sido utilizadas en la etapa de construcción. De esta manera se verifica que el modelo

construido constituye una correcta descripción del conjunto de datos experimentales.

1.4.1.7 Predicción de nuevas muestras. Una vez construido (calibrado) y validado el modelo, éste puede ser aplicado en la predicción de nuevas muestras. (Cruz, Rothenberg, & Westernhuis, 2005)

1.4.2 Herramientas quimiométricas multivariantes

1.4.2.1 Regresión lineal multivariable (MLR). La regresión lineal multivariable se expresa en notación matricial como:

$$Y = XB + E \quad (\text{Ecuación 7})$$

Donde Y es la matriz de datos de referencia de la propiedad analítica que se quiere modelar, X es la matriz de datos espectrales y B es la matriz de parámetros de regresión estimados. Desde un punto de vista formal MLR es la generalización del problema de mínimos cuadrados univariantes o regresión lineal simple ($n=1; p=1$) a un estado multivariable en el cual $p \geq 1$, $n > 1$, donde p es el número de propiedades analíticas estudiadas y n es el número de canales, longitudes de onda o variables independientes.

La solución de mínimos cuadrados a la ecuación anterior viene dada por la expresión:

$$B = (X^T X)^{-1} X^T Y \quad (\text{Ecuación 8})$$

Figura 4. Representación gráfica de la expresión matricial de la regresión lineal múltiple.

$$\begin{matrix} p \\ \boxed{Y} \\ m \end{matrix} = \begin{matrix} n \\ \boxed{X} \\ m \end{matrix} \begin{matrix} p \\ \boxed{B} \\ n \end{matrix} + \begin{matrix} p \\ \boxed{E} \\ m \end{matrix}$$

Donde Y ($m \times p$) es la matriz de valores dependientes, X ($m \times n$) es la matriz de variables independientes, B ($n \times p$) es la matriz de parámetros de regresión y E ($m \times p$) es la matriz de residuales de Y

MLR proporciona los mejores parámetros lineales no sesgados. Sin embargo, este método tiene dos importantes restricciones:

- El número de muestras debe ser superior al número de canales o longitudes de onda empleado.
- La información espectral no debe estar correlacionada ya que la matriz $X^T X$ sería singular y su inversa inestable. Matemáticamente se dice que el problema está mal condicionado (*ill conditioned*).

Al trabajar con espectros MIR nos encontramos con estas dos restricciones, usualmente el número de muestras es inferior al número de longitudes de onda y, además, el espectro MIR está altamente correlacionado debido a sus características bandas de absorción.

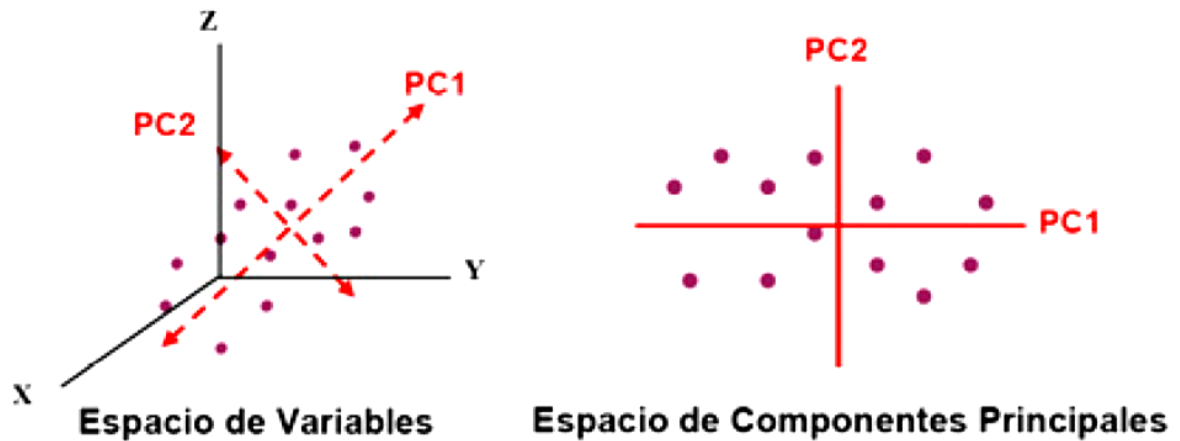
1.4.2.2 Análisis en componentes principales (PCA). PCA recoge la idea de condensar una gran cantidad de datos de partida en unos pocos parámetros representativos (denominados componentes principales, factores latentes o variables latentes) que capturan máxima variabilidad existente entre objetos y variables. Varias revisiones sobre PCA han sido publicadas en diferentes campos.

El objetivo de PCA es encontrar las direcciones, ortogonales entre sí, en las cuales existe la máxima variabilidad espectral. PCA puede ser interpretado como un cambio de un sistema de coordenadas n -dimensional a otro r -dimensional en el cual los nuevos ejes, denominados componentes principales, son perpendiculares entre sí, han sido creados por la combinación lineal de n variables originales y recogen la máxima variabilidad espectral.

Es común usar más de dos variables para representar completamente cualquier sistema. PCA es una técnica que es usada para reducir la dimensionalidad de los datos mientras se preserva toda la información relevante. El primer componente principal generalmente explica la variación más posible en los datos para casos multivariantes. Es común en problemas multivariantes que toda la información relevante no pueda ser representada por el primer PC. Por tanto, se obtienen los PCs de más alto orden. Los PCs son ortogonales una a otro y por tanto cualquier superposición en la varianza obtenida de los PCs es evitada. El porcentaje de varianza capturada por los subsecuentes PCs continuamente disminuye con el incremento en el número de PC.

La figura 5 representa la reducción de la dimensionalidad llevada a cabo por el análisis de componentes principales (PCA) desde un espacio de tres variables a uno de dos componentes principales.

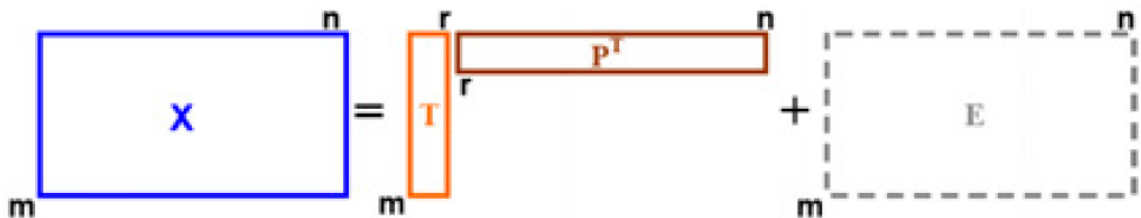
Figura 5. Reducción de dimensionalidad en PCA



Matemáticamente, la matriz de datos X se descompone en el producto de dos matrices, T (matriz de scores) y P (matriz de loadings), mas una matriz E de residuales de X .

$$X = TP^T + E \quad (\text{Ecuación 9})$$

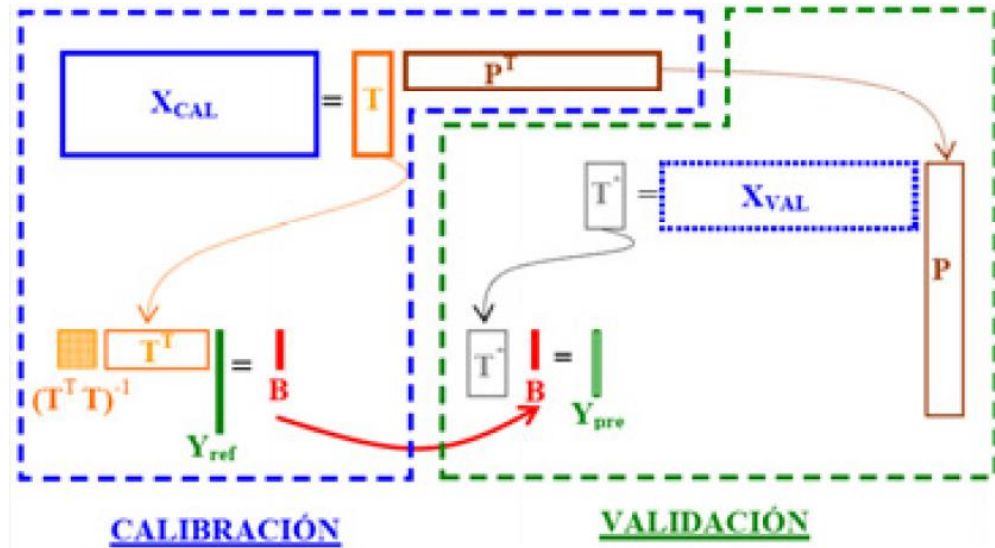
Figura 6. Representación gráfica de la expresión matricial de Análisis de Componentes principales (PCA).



1.4.2.3 Regresión en componentes principales (PCR). Las propiedades de los métodos PCA y MLR se aúnan en la regresión en componentes principales (PCR). Por un lado, la descomposición de la matriz espectral X en componentes principales permite reducir el número de variables y elimina los efectos de colinealidad entre variables. Por otra parte, la regresión lineal múltiple entre la

matriz de scores obtenidos y los datos analíticos de referencia proporciona una solución de mínimos cuadrados.

Figura 7. Representación conjunta de las etapas de calibración y validación en el proceso de creación de modelos PCR.



1.4.2.4 Regresión de mínimos cuadrados parciales (PLS). La regresión entre un gran conjunto de datos (matriz X) y una respuesta (vector y) es a menudo imposible por los métodos de mínimos cuadrados ordinarios, debido a una marcada correlación e información redundante en el conjunto de datos. Este problema es de gran importancia en el conjunto de datos espectrales, la solución consiste en descomponer la matriz X por PCA, y realizar la regresión entre los 47 vectores score que resultan y la respuesta. Tal descomposición PCA seguida de regresión se denomina *Regresión de Componentes Principales* (PCR). La regresión PLS es un método de regresión multivariante alternativo. En la descomposición PCA y PCR los vectores de puntuación (scores) y de carga (loadings) son los que mejor describen la varianza de la matriz X . En la descomposición PLS los vectores de puntuación y de carga son los que tienen la

más alta covarianza con el vector de respuesta y . La descomposición PLS es seguida por una regresión entre los vectores de puntuación y de respuesta.

PLS fue desarrollado entre 1975 y 1982 por Herman Wold y colaboradores y desde entonces, este modelo ha sido ampliamente estudiado, aplicado, contrastado y divulgado. El algoritmo PLS-NIPALS puede ser utilizado para extraer de forma secuencial los factores PLS. La estructura básica del algoritmo es similar a la del algoritmo NIPALS-PCA con las excepciones de que en lugar de utilizar un vector columna X para iniciar el algoritmo, éste se inicia con el vector de la variable respuesta y . de esta manera, en el cálculo de los scores T se han utilizado tanto la matriz X como el vector y . además, en el algoritmo PLS-NIPALS se introduce una nueva etapa en la cual se calcula, para cada factor, la relación interna existente entre el score calculado para la X y para la Y .

La parte más importante de cualquier método de regresión es su uso y habilidad para predecir muestras nuevas. La matriz de regresores B que se utiliza en la expresión general $Y=XB$ tiene la expresión general:

$$\mathbf{B} = \mathbf{W}(\mathbf{P}^T \mathbf{W})^{-1} \quad (\text{Ecuación 10})$$

Para obtener la mejor estimación de la matriz B , el modelo PLS debe ser calibrado con muestras que abarquen toda la variación existente en y y que, al mismo tiempo, sean representativas de las futuras muestras a determinar. El número óptimo de muestras a utilizar en el conjunto de calibración vendrá determinado por la variabilidad y complejidad que presente la variable respuesta. PLSR ha sido usado en varias disciplinas tales como química, economía, medicina, psicología y farmacéutica donde los modelos de predicción lineal, especialmente con un gran

número de predictores, es necesario. El análisis con PLS puede ser usado por ciertas condiciones donde otros métodos podrían no trabajar, como en problemas de colinealidad, error en la medición de datos anómalos, pequeño grupo de muestras, PLS puede ser seguramente usado para desarrollar un buen modelo predictivo.

1.4.3 Evaluación de resultados. Tanto si se emplea PCR como PLS es necesario algún sistema que, a demás de saber si una curva de calibración proporciona una capacidad predictiva apropiada, permita evaluar la conveniencia de utilizar más o menos componentes principales en una determinada calibración. Para ello se emplea la comparación del RMSE, error cuadrático medio, (Root Mean Square Error), frente al número de componentes principales tanto para calibración RMSEC, como para validación RMSEP al añadir un nuevo componente al modelo y el análisis de la ganancia en varianza.

El RMSE puede ser considerado como el error medio obtenido en el proceso de modelado y está expresado en las mismas unidades que los datos de referencia.

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (\bar{Y}_{PLS} - Y_{REF})^2}{m}} \quad (\text{Ecuación 11})$$

Donde, Y_{REF} son los valores de referencia, \bar{Y}_{PLS} son los valores predichos por el modelo PLS y, m es el número de muestras empleadas en el proceso.

Otros estadísticos básicos empleados para determinar la bondad del modelo y su habilidad predictiva son los obtenidos a través del análisis de residuales (estadístico-t), el coeficiente de determinación entre los valores de referencia y los predichos por el modelo (R^2) y el RSE, error estándar relativo (Relative Standard

Error), calculado tanto para calibración RSEC, como para validación externa RSEP. (Bueno, 2008)

$$RSE(\%) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (\bar{Y}_{PLS} - Y_{REF})^2}{\sum_{i=1}^m (\bar{Y}_{REF})^2}} \times 100 \text{ (Ecuación 12)}$$

1.5 ESTADO DEL ARTE

Diferentes tipos de aplicaciones quimiométricas han sido desarrolladas en la industria del petróleo gracias a su velocidad de respuesta, a su capacidad de predicción, como herramienta de optimización y control de procesos, en la predicción de parámetros físico-químicos y estructurales, y en la identificación de compuestos y productos, convirtiéndose en una herramienta necesaria para la investigación en nuevas tecnologías y procesos.

Los siguientes trabajos muestran la viabilidad del uso de técnicas quimiométricas aplicadas a productos del petróleo con espectros de absorción infrarroja.

1.5.1 Caracterización de Naftas empleando espectroscopía NIR. Bueno y Macho emplean mediciones NIR para la determinación del contenido de parafinas, isoparafinas, naftenos y aromáticos (PIANO) como una alternativa a la cromatografía de gases resaltando la rapidez, versatilidad para el análisis en línea y bajos costos de análisis, por medio de modelos PLS-1. (Bueno, 2008) (Macho Aparicio, 2002)

1.5.2 Caracterización de destilados medios. Zanier-Szydowski et al, Blanco et al y Falla et al, emplearon espectroscopía FT-NIR para la determinación de propiedades físico-químicas para gasóleos hidrotratados, bitúmenes y crudos respectivamente, obteniendo acceso al análisis simultáneo en línea como fuera de

ella, mostrando resultados en índice de refracción a 20 °C, densidad, el porcentaje en peso de hidrógeno, porcentaje de carbono aromático, el porcentaje en peso de mono-, di- y tri- aromáticos y el total de productos aromáticos y el número de cetano de destilados medios mucho más rápido que los métodos de análisis convencionales, con modelos de predicción PLS. (Zanier-Szydowski, Quignard, Baco, Biguerd, Carpo, & Wahl, 1999) (MarcadorDePosición2) (Blanco, Maspoch, Villarroya, Peralt, González, & Torres, 2000) (Falla, Larini, Le Roux, Quina, Moro, & Nascimento, 2006)

Chung empleó espectroscopía infrarroja NIR y MIR para determinación de propiedades en la destilación del queroseno por medio de modelos por PLS, para lo que establecieron que la espectroscopía NIR presentaba mejores rendimientos durante la calibración comparada con MIR. (Chung, Choi, & Ku, 1999)

1.5.3 Caracterización de crudos. Falla evaluó la espectroscopía NIR como una alternativa en la predicción de SimDist (destilación simulada) y el contenido de sal en el petróleo crudo empleando la técnica de redes neuronales obteniendo una metodología de predicción con bastante precisión a la curva SimDist. (Falla, Larini, Le Roux, Quina, Moro, & Nascimento, 2006)

Lamus, Aske y Hannisdal obtuvieron modelos de predicción empleando la espectroscopía vibracional para obtener el contenido SARA (% Saturados, % Aromáticos, % Resinas y % Asfaltenos) en crudos pesados, en combinación con técnicas de análisis multivariable PCA y PSL, y la cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC) como uso alternativo a las normas para el análisis SARA ASTM D2007-03 (para maltenos) por cromatografía en columna abierta y ASTM

D6560-R05 (para asfaltenos). (Lamus, 2010) (Aske & Kallevik, 2001) (Hannisdal, Hemmingsen, & Sjöblom, 2005)

Vargas emplea espectroscopía fotoacústica en la región MIR para predecir el análisis SARA en fondos de vacío usando PCA y PLS para los modelos con una alta predicción en tiempos menores a 5 minutos, sin preparación de la muestra sólida, compleja y opaca.

1.5.4 Obtención del porcentaje de asfaltenos en fondos de vacío. Orrego et al, estudiaron modelos basados en la espectroscopía MIR-ATR para obtener el contenido de asfaltenos en fondos de vacío, empleando modelos de regresión PLS con resultados bastante buenos representados en RMSEC y RMSEP de 1.354 y 1.24 respectivamente, y, permitiendo además, deducir que las correlaciones presentan relación con respecto a características estructurales. (Orrego, Guzmán, Molina, & Mejía, 2011)

1.5.5 Análisis de propiedades de alimento y productos de diferentes procesos de conversión de hidrocarburos. La patente EP0304232B1 presenta un método para la determinación de las propiedades de el alimento, las propiedades del producto y el rendimiento del producto en procesos de conversión o separación de hidrocarburos usando análisis por espectroscopía NIR y correlaciones de éstas con las propiedades deseadas, ya sea en línea y en tiempo real y por la incorporación en procesos de control. Algunas de las propiedades que puedes ser determinadas son: RON y MON, número de cetano, densidad y viscosidad.

Orrego et al, construyen modelos de predicción PLS-R usando espectroscopía NIR para monitorear la calidad de los productos hidroprocesados de destilados pesados, y obtuvieron siete modelos validados para la predicción de densidad, contenido de nitrógeno y azufre y el porcentaje en peso de cuatro fracciones de destilación (IBP-235°C, 235-280°C, 280-343°C y 343+°C). (Orrego, Mejía, Carbognani, Lopez, & Pereira, 2011).

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 OBTENCIÓN DE MUESTRAS

Se obtuvieron 165 muestras distribuidas en 57 muestras de Balance, 51 muestras de Carga, 18 muestras de Kero, 21 muestras de Diesel y 17 muestras de UCO. Se obtuvieron también muestras de Nafta, sin embargo, por su baja repetibilidad debida a la evaporación de la muestra durante la toma de espectro, no se incluyó entre las muestras aptas para ser empleada con celda ATR. La tabla 5 muestra la identificación de las muestras. Como ejemplo: una muestra correspondiente al VGO G fue cargada al proceso HCK y se obtuvo una muestra de balance número 3, su identificación será GB3.

Tabla 5. Identificación de muestras.

1R DÍGITO	2R DÍGITO	3R DÍGITO
CRUDO	TIPO DE MUESTRA	# DE BALANCE Y MEZCLA DE CARGAS
E		NÚMERO BALANCE
F		
G	B= BALANCE	C= + ALC
H	K= KERO	O= + ALC + HCGO
I	D= DIESEL	1= MEZCLA ALC
J	U= UCO	2= MEZCLAS HCGO
L	C= CARGA	
M		

La tabla 6 muestra los análisis que se realizaron a cada una de los tipos de muestras.

Teniendo en cuenta que la etapa más importante de la validación de los modelos es la de predicción, se estableció una cantidad mínima de muestras para la

calibración y validación y una matriz para la predicción por validación externa. En cada etapa de calibración se establecieron las variables que permitían encontrar modelos ajustables para la predicción de muestras nuevas.

Tabla 6. Analítica realizada por cada tipo de muestras.

REFERENCIAS	NORMA	CARGA	BALANCE	KERO	DIESEL	UCO
Destilación Simulada	ASTM D-2887	X	X	X	X	X
Azufre	ASTM D-5453	X	X	X	X	X
Densidad digital	ASTM D-4052	X	X	X	X	X
Gravedad API	ASTM D-4052	X	X	X	X	X
Índice de Refracción a 20°C		X	X	X	X	X
Numero de bromo	ASTM D-1159	X	X			X
Punto de fluidez	ASTM D-97		X			X
Viscosidad a 50°C	ASTM D-445	X	X	X	X	X
Viscosidad a 100°C	ASTM D-445	X	X	X	X	X
Tipo de carbón aromático SHELL	SHELL	X	X			X
Número de cetano	ASTM D-613			X	X	
Punto de Anilina	ASTM D-611	X		X	X	X
Análisis SAR		X				X
Carbón residual	ASTM D-4530	X	X			X
Nitrógeno total	ASTM D-4269	X	X			X
Nitrógeno básico	UOP 269	X	X			X
Análisis ICP-MS Fe, Ni, V, Si, Na	AWWA3120	X	X		X	X

Los parámetros a modelar serán:

Densidad

Gravedad API

Azufre

Viscosidad a 50 y 100°C

Índice de cetano

Tipo de Carbono aromático (mono, di, tri y tetra aromáticos)

SAR

Rendimiento de nafta

Rendimiento de kero

Rendimiento de Diesel

Rendimiento de UCO

Punto de anilina.

Punto de fluidez.

Índice de refracción.

2.2 MEDICIÓN DE ESPECTROS IR.

Se empleó el espectrómetro FT-IR VERTEX 70v de la marca BRUKER, equipado con una celda ATR con cristal de diamante de reflexión simple de índice de refracción 2,4 y un detector que permite cubrir las regiones del infrarrojo medio en el rango de 4000 a 650 cm^{-1} , del Laboratorio de Espectroscopía del ICP. Para la construcción los modelos se empleó el software Unscrambler 9.7. El espectrofotómetro FT-IR VERTEX 70v incluye procedimientos para la determinación del desempeño y verificar el desplazamiento del número de onda y la Repetibilidad del espectro de absorción.

Figura 8. Equipo IR FT-IR VERTEX 70v.



2.3 TRATAMIENTO DE LOS ESPECTROS DE ABSORCIÓN

Cada muestra analizada por triplicado fue promediada y ajustada su línea base con base en el método propuesto en la sección 4.2, posteriormente, se normalizó con respecto a su máximo de absorción en 2898 cm^{-1} .

2.4 CONSTRUCCIÓN DE MODELOS DE PREDICCIÓN

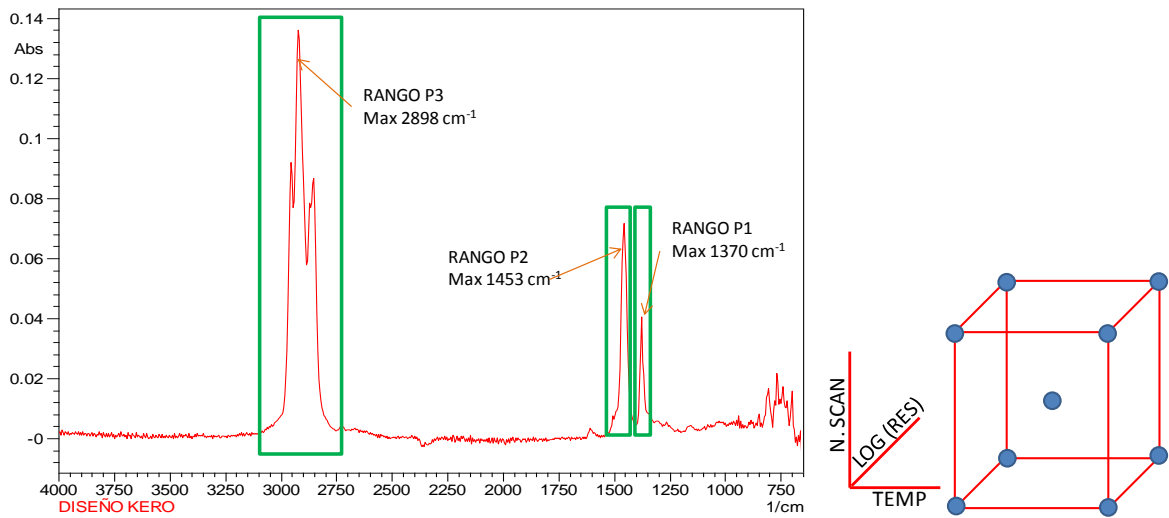
Se procedió a la construcción de modelos de predicción PLS y PLS2 de acuerdo a los resultados presentados en la sección 4.

3. RESULTADOS

3.1 ESTABLECIMIENTO DE LOS PARÁMETROS DE MEDICIÓN PARA ESPECTROS MIR-ATR

Teniendo en cuenta que la celda ATR es de ajuste de temperatura, y que existen muestras en estado semisólido a temperatura ambiente, se propuso un diseño de experimentos con tres variables y dos niveles (2^3 factorial full) a condiciones de 10 a 30 número de scans, resolución 2-8 y temperatura de 30-50°C en el rango 4000cm^{-1} - 650cm^{-1} , luego, se estableció un diseño de experimentos para verificar las mejores condiciones para obtener la mayor repetibilidad en el espectro total. Tres regiones de máxima absorción principales en el espectro MIR se analizaron y se estableció como variable respuesta el rango de repetibilidad con una variación del 5% estimada por el número de onda mínimo y el máximo. La figura 9 presenta un espectro de absorción MIR-ATR de una muestra de kerosene empleada para la obtención de los parámetros de medición.

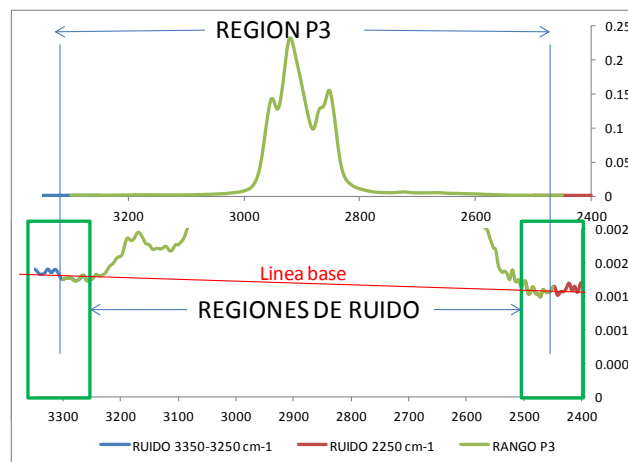
Figura 9. Regiones de repetibilidad de espectro MIR-ATR y esquema del diseño experimental.



Las tres regiones determinan las máximas absorciones de radiación IR del espectro MIR-ATR, por lo tanto, la variable respuesta corresponde a la región del espectro que mantiene la repetibilidad con un máximo coeficiente de variación de 0.05 para cada pico P1, P2 y P3 alrededor de su máximo de absorción. La intención de obtener tres regiones es ampliar el factor de respuesta en el espectro, para hacer coincidir la información simultáneamente en, al menos, estas tres zonas.

Los espectros son ajustados a la línea base de la región P3, correspondiente a 3300 cm^{-1} a 2400 cm^{-1} , y continúan con la misma línea recta desde 1800 cm^{-1} hasta 650 cm^{-1} . Las figuras 2 y 3 muestran los ajustes realizados para la línea base y normalización respectivamente. Este criterio se estableció a partir de la comparación de tres métodos de línea base que se indican en la sección 4.2. Para establecer la absorción IR en los puntos iniciales y finales de los rangos se asigna una región alrededor de los límites y se determina el promedio de sus absorciones. Luego, se resta el espectro de la línea recta formada a través de los límites del rango P3. En 1800 cm^{-1} se realiza el mismo procedimiento pero se continúa con la misma línea recta hasta 650 cm^{-1} .

Figura 10. Rango P3 y generación de línea base.



La figura 11 muestra el espectro de absorción MIR-ATR sin tratamiento, con línea base y normalizado, como el procedimiento de pretratamiento establecido para los espectros y la tabla 7 muestra los resultados para los tres diseños experimentales. La resolución varía entre 2, 4 y 8 pero se ajustó a $\log_2(x)$ para obtener el parámetro intermedio entre 1 y 3.

Figura 11. Espectro MIR ajustado por línea base y normalización.

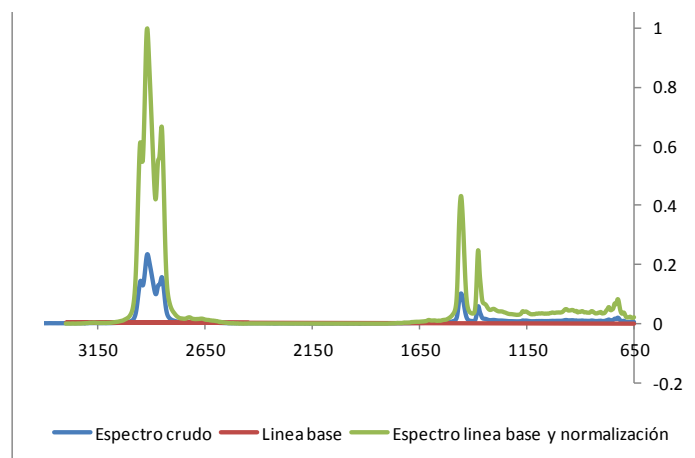


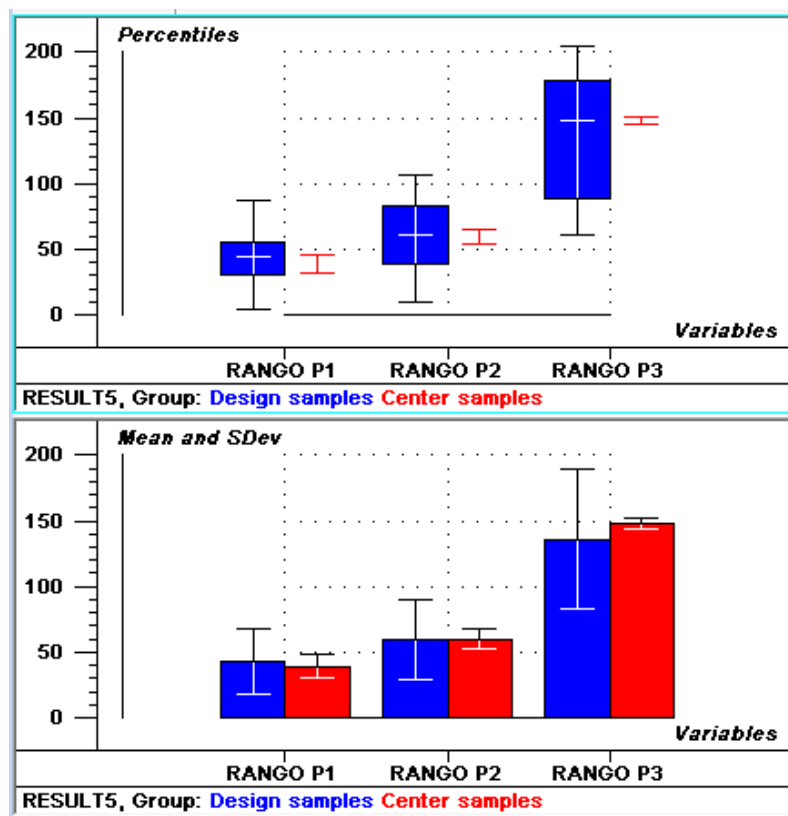
Tabla 7. Resultados del diseño experimental.

RESOLUCIÓN	TEMPERATURA	No. SCAN	No. CELDA P3	No. CELDA P2	No. CELDA P1
1	30	10	191.0	90.0	42.0
3	30	10	61.3	57.3	57.3
1	50	10	184.0	68.0	30.0
3	50	10	64.3	28.3	12.3
1	30	30	205.0	107.0	68.0
3	30	30	121.3	33.3	51.3
1	50	30	160.0	9.0	4.0
3	50	30	78.3	87.3	87.3
2	40	20	150.5	65.5	45.5
2	40	20	145.5	54.5	32.5

Promedio	136.1	60.0	43.0
Ds	52.98	30.39	24.96
Max	205.0	107.0	87.3
Min	61.3	9.0	4.0

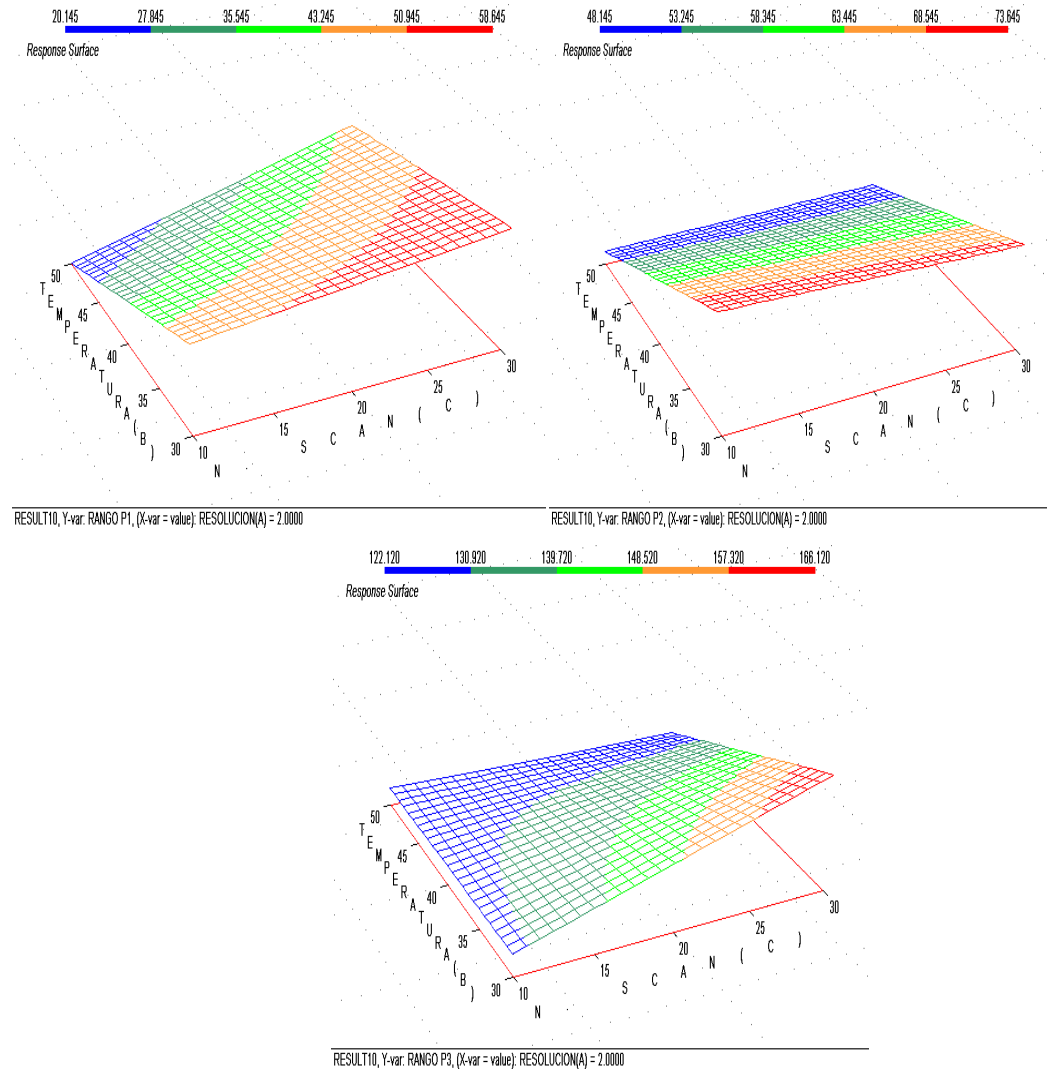
En la figura 12 se muestran parámetros estadísticos de la tabla 7 de resultados del diseño experimental, en la cual, se pueden apreciar los mínimos, máximos, valor promedio de la matriz y los puntos centrales, desviación estándar de la matriz y puntos centrales, percentiles a 75% y 25%. Las figuras muestran que los resultados son aceptables y tienen comportamientos que indican la variabilidad de las respuestas.

Figura 12. Representación estadística de las tres variables respuesta



La figura 13 muestra los resultados para la superficie de respuesta del diseño experimental en el que se aprecian las condiciones más favorables para obtener simultáneamente el mayor rango para una repetibilidad correspondiente al coeficiente de variación de 0.05 en los tres rangos elegidos.

Figura 13. Superficies de respuesta de los rangos P1, P2 y P3 para resolución 2.



Los resultados indican que las mejores condiciones para el rango propuesto de medición de los espectros de absorción MIR-ATR fueron: resolución 2 (equivalente a 4), N. SCAN 30 y temperatura 30. Debido a que la temperatura mínima de la celda ATR es 30°C se establece la temperatura ambiente alrededor de 20°C por condiciones del equipo. Así, teniendo en cuenta el comportamiento de las superficies de respuesta se espera un resultado adecuado para esta temperatura. Las cargas principalmente se encuentran en estado semi-sólido sin embargo, sus

espectros de absorción a temperatura ambiente no presentan diferencia en su repetibilidad.

3.2 DETERMINACIÓN DE LA REPETIBILIDAD DE LAS SEÑALES ESPECTRALES OBTENIDAS POR ATR-IR.

Tres métodos de corrección de línea base fueron comparados para estimar la mejor manera de obtener resultados repetibles en el espectro de absorción IR:

3.2.1 Baseline offset. Esta corrección de línea base corresponde a la resta del espectro de absorción contra el valor mínimo según la ecuación:

$$f(x) = x - \min(X) \quad (\text{Ecuación 13})$$

Donde,

$f(x)$ es el espectro de absorción IR corregido

x es la variable para cada número de onda

$\min(X)$ es el valor mínimo de la matriz espectral.

3.2.2 Linear baseline correction. Esta corrección de línea base corresponde a la resta del espectro de absorción contra una línea recta con pendiente, formada a partir de dos puntos seleccionados en el espectro que se tomarán como cero y que conducen a uno en línea horizontal. La ecuación 2 muestra la transformación.

$$f(x) = x - ym + b \quad (\text{Ecuación 14})$$

Donde,

$f(x)$ es el espectro de absorción IR corregido

x es la variable para cada número de onda

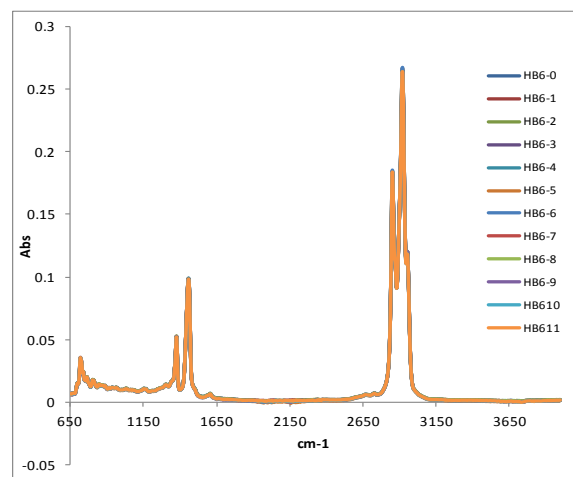
m es el valor de la pendiente de la línea recta obtenida de dos puntos.

y es el número de onda en x .

b es el punto de corte obtenido de los dos puntos seleccionados.

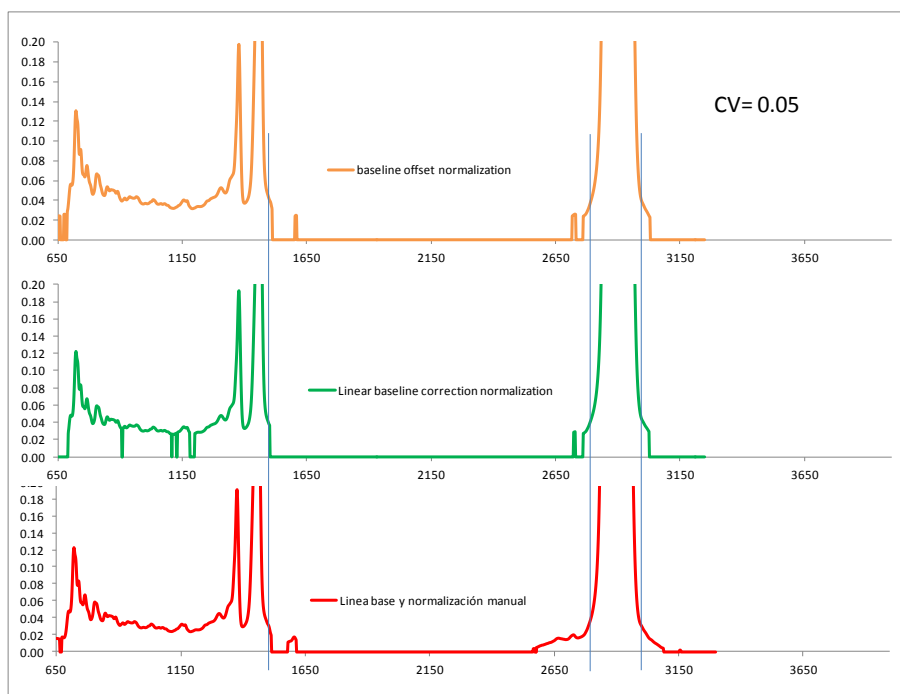
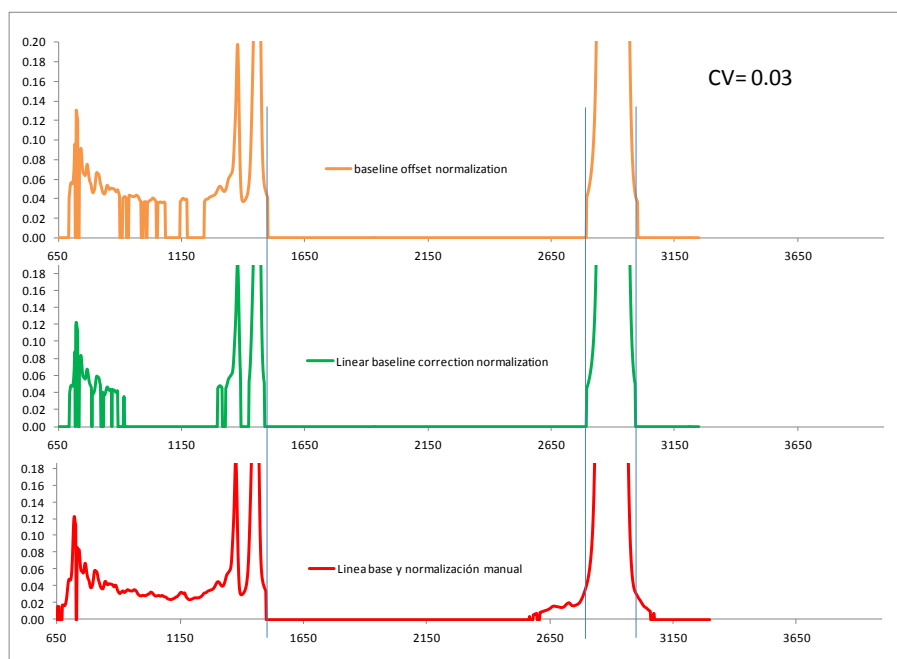
3.2.3 Corrección manual. Esta corrección fue propuesta teniendo en cuenta la variabilidad de los puntos seleccionados con respecto al ruido y a las réplicas para una muestra. El mecanismo se explicó en la sección 4.1. La figura 14 muestra los espectros de repetibilidad

Figura 14. Espectros de absorción IR para establecer método de repetibilidad.



La figura 15 muestra las regiones de repetibilidad para dos coeficientes de variación de 0.03 y 0.05 de 12 espectros tomados en cuatro días diferentes como una muestra con triplicados, en la que se comparan los tres métodos de corrección de línea base.

Figura 15. Comparación de espectros corregidos para CV=0.03 y 0.05 para 12 réplicas.



De la figura 15 se observa la baja repetibilidad para la región de 650-1700 cm^{-1} del método baseline offset y linear baseline correction para un coeficiente de variación de 0.03, mientras que el método propuesto permite obtener repetibilidad en casi la totalidad del rango. Para el rango de 2400-3300 cm^{-1} el método manual permite

estimar mucho más absorciones que dan información adicional a la de los otros métodos, y se mantiene para el CV= 0.05. Las regiones de 1700-2400 cm^{-1} y 3300-4000 cm^{-1} no dan repetibilidad pues no presentan funciones que den absorción en esta región y corresponden a regiones de ruido, por lo que se omiten del espectro IR. Se recomienda entonces el empleo del método propuesto para la corrección de línea base y normalización por el máximo de absorción.

3.3 CONSTRUCCIÓN DE MODELOS DE PREDICCIÓN.

Muestras de VGO 370+ fueron procesadas en las plantas piloto U-820 y U-840 del ICP y sus productos, llamados también balances, fueron obtenidos y algunos de ellos destilados en la unidad U-760 autodest para obtener los productos de destilación. Estas muestras fueron analizadas en los laboratorios de caracterización de crudos y espectroscopía, y sus propiedades serán modeladas a partir del espectro MIR-ATR de productos y cargas.

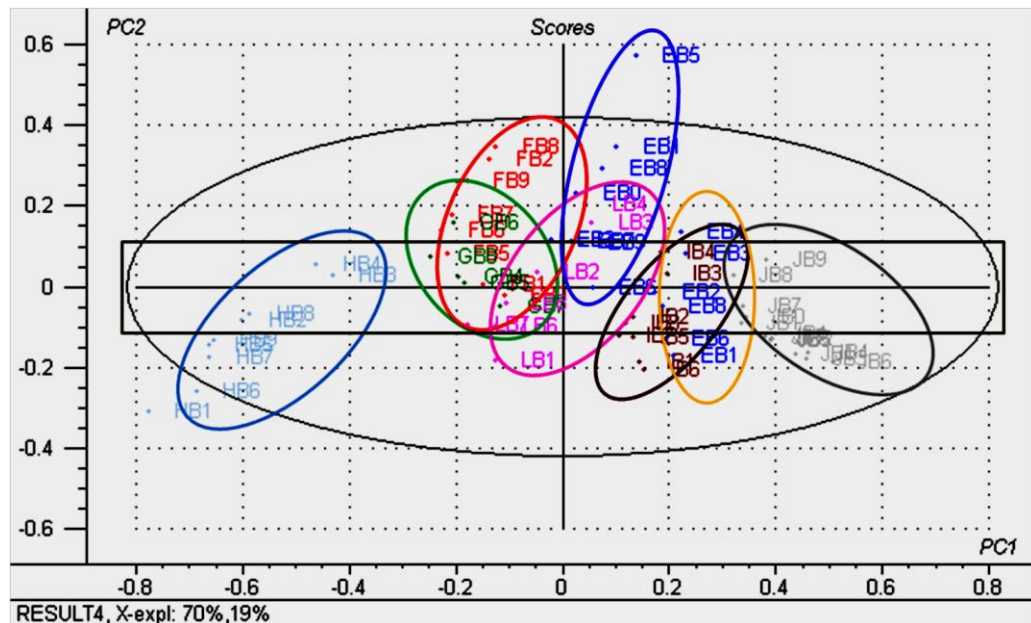
Para la construcción de los modelos de predicción se separaron las muestras por tipo de la siguiente manera: Productos: B balances del proceso de HCK, cortes de destilación K kerosene 150-257°C, D diesel 257-355°C y U aceite no convertido UCO 355°C+, y Cargas VGO 370°C+.

3.3.1 Construcción de modelos de predicción para muestras de balance.

3.3.1.1 Estimación de la matriz de calibración y predicción. Se realizó inicialmente un análisis de componentes principales para establecer la variación entre las muestras de balance a partir del número de PCs mínimo con información superior al 90%, e identificar posibles outliers en el set de muestras.

La figura 16 muestra la gráfica de Scores del PCA para las muestras de balance. Las regiones indicadas en color corresponden a agrupaciones por tipo de carga para las muestras de balance. La elipse general corresponde a la región de comparación de los primeros dos PCs con respecto a la influencia de los tipos de muestra que podrían conducir a outliers. Se aprecian intersecciones en la mayoría de las elipses, lo que implica una conversión de los VGOs hacia la homogenización de las muestras de balance y reducción de las diferencias entre los tipos de carga iniciales, gracias al proceso de HCK. Sólo dos regiones se alejan de la homogeneidad, las muestras del crudo H y J. Estas posiblemente mantienen información de la naturaleza de sus crudos ya que de hecho uno es pesado y el otro liviano.

Figura 16. Gráfica de Scores para PC1 y PC2 de muestras de balance.

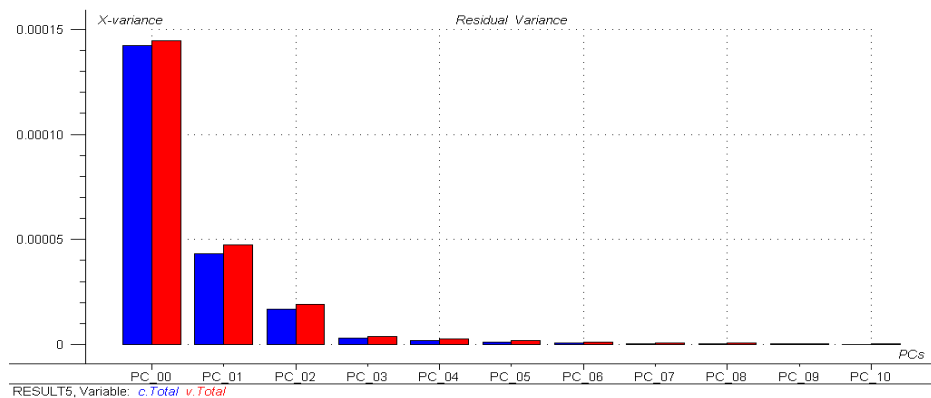


Este análisis PCA de las muestras de balance excluye dos muestras por su elevada varianza residual. Sin embargo, la muestra identificada como EB5 corresponde a la corrida con el VGO E con un nivel de conversión diferente a la de

las otras corridas de balance, por lo que contiene información importante del proceso , por esta razón no es removida.

La figura 17 muestra como la matriz de variables se explica en un 97.9% con sólo 3 PCs y con un máximo de varianza residual de 0.00015. Esto es debido principalmente a la escala del espectro de absorción y las variaciones entre tipos de muestras.

Figura 17. Varianza residual para PCs de muestras de balance.



Para la elección de la matriz de calibración y predicción suele emplearse el agrupamiento por criterios estadísticos. The Unscrambler emplea el algoritmo K-means para el agrupamiento de muestras, basado en la medición de una distancia específica, minimizando la suma de las distancias entre cada muestra y su centro de agrupamiento.

El comportamiento del algoritmo puede ser afinado eligiendo varios modos de computar la distancia entre las muestras. Entre los métodos más empleados para la medición de K de muestras normalizadas esta la distancia Euclidiana. Esta toma

en cuenta la diferencia entre dos muestras, basada en la magnitud de cambios en los niveles de las muestras. Este tipo de distancia usualmente se emplea para la selección de datos que son debidamente normalizadas o sin ningún problema de distribución especial. La distancia por correlación Pearson se calcula a partir de los valores de las muestras y su desviación estándar cuando las muestras son centradas y escaladas. Sin embargo, teniendo en cuenta que la matriz de calibración debería contener tanto información de la naturaleza de los balances como del diseño de las variables operacionales del proceso HCK, y que la figura 16 indica que existen dos grupos de muestras que se asemejan entre sí y se aíslan del grupo central (tipo H y J), por esto, se establece una región que contendrá información suficiente de la matriz general, donde se incluyan aportes de cada agrupación. Esta corresponde al rectángulo marcado en la figura 16 donde se incluyen estos aportes que serán representativos de las cargas y las dietas futuras para las dos refinерías.

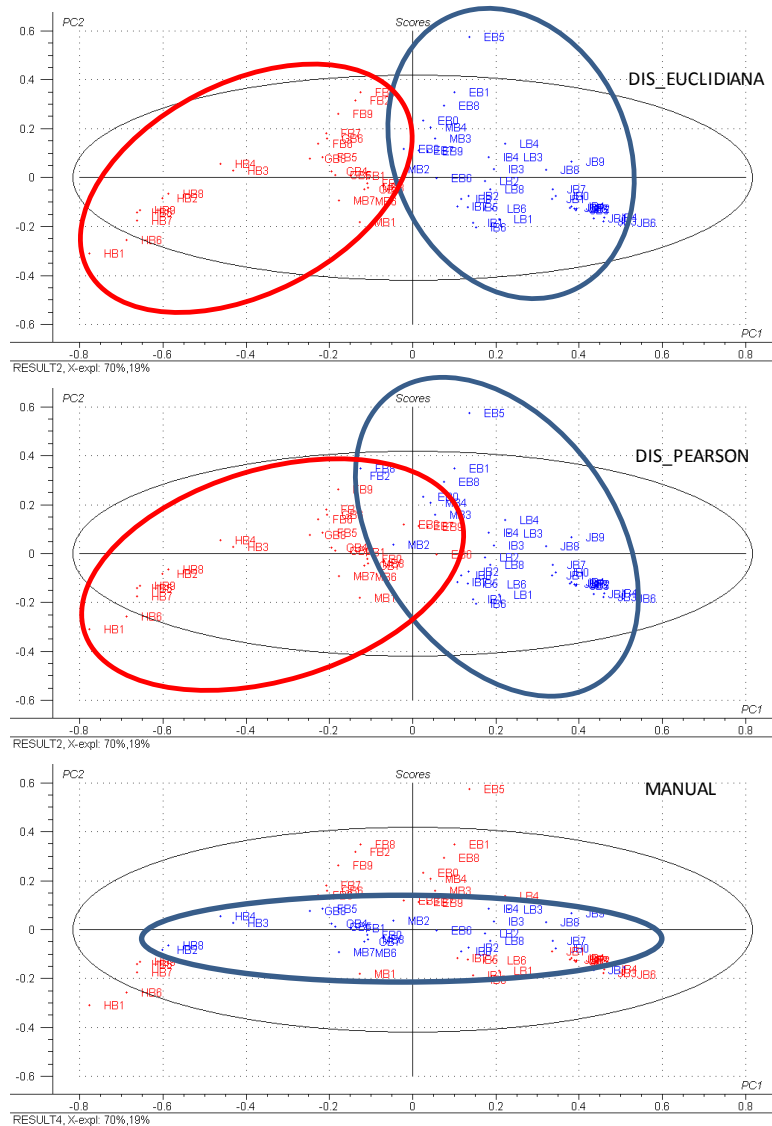
La figura 18 muestra la selección de muestras empleando las dos mediciones de distancia para el algoritmo K-means y la selección manual.

Se obtienen dos matrices correspondientes a las elipses roja y azul en la figura 19 y se observa que la selección por los dos métodos de medición de distancia para el algoritmo K-means no incluyen muestras representativas de los tipos de cargas empleadas. Como una comparación se puede estimar que las agrupaciones están relacionadas con el crudo origen de las cargas y no sería conveniente obtener una matriz de calibración con muestras de origen pesado e intentar predecir muestras de origen liviano. Por esto se estima la selección manual.

Se obtienen dos matrices, una de calibración y la otra para la validación externa. El objetivo es la construcción de modelos de predicción con una matriz y la

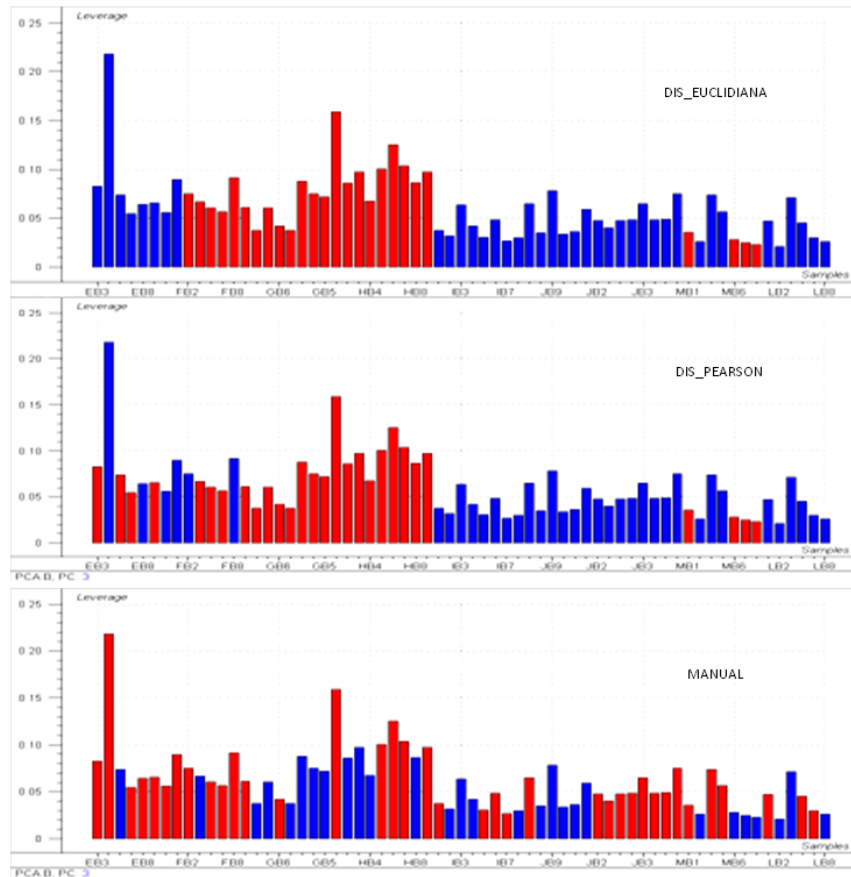
validación externa con otra de las mismas condiciones para evitar la validación cruzada.

Figura 18. Estimación de las matrices de Validación y Calibración para balances.



La figura 19 muestra la gráfica de influencia de las muestras para los tres métodos de establecimiento de matrices de calibración y validación.

Figura 19. Representación de la influencias de las muestras de balance e identificación de los agrupamientos obtenidos por tres métodos



3.3.1.2 Modelos de predicción de muestras de balance. Inicialmente se realizaron modelos de predicción PLS1. Sin embargo, con la revisión de las características obtenidas con el proceso de HCK, se descubrió que las propiedades en los balances mantenían relaciones no solo por el proceso como tal sino también gracias al diseño de condiciones operacionales a las cuales estas muestras estuvieron sometidas. Estas relaciones son adecuadas para estimar modelos de predicción PLS2 ya que los modelos son ajustados adicionalmente a las propiedades fisicoquímicas.

Kurtz y Ward mostraron que para cualquier grupo de hidrocarburos homólogos una gráfica de índice de refracción contra densidad es lineal. Por ejemplo, para un rango de número de carbono de C₅-C₄₅ la relación de densidad e índice de refracción sigue una línea recta representada por la ecuación $n = 1.0335 + 0.516d_{20}$, con un valor de R² de 0.9998. (Kurtz, 1936)

Los índices de refracción de hidrocarburos varían desde 1.35 hasta 1.6; sin embargo, los compuestos aromáticos tienen índices de refracción más altos que los naftenatos, los cuales en cambio tienen índice de refracción más alto que las parafinas. Riazi describe diferentes tipos de ecuaciones empíricas para la predicción de propiedades de fracciones de petróleo entre las que indica que ASTM D 976 propone un método de cálculo para el índice de Cetano de muestras de Diesel a partir del punto de anilina, de la gravedad API y de la temperatura T₅₀ obtenida de la ASTM D86. Muchas otras ecuaciones indican la correspondencia entre propiedades principalmente a partir de la densidad específica y el peso molecular de las fracciones. (Riazi, 2005).

Por esto para la correlación del índice de refracción con la densidad de productos del petróleo, es necesario conocer su composición. La figura 20 muestra una gráfica de relación de índice de refracción a 20°C contra densidad de las muestras de carga de HCK y de los productos de balances.

La figura 20 y 21 dan una indicación de la homogenización de los productos hidrocrackeados y la diferencia debida a la relación propia de las cargas. En relación a estos resultados se analizaron las relaciones entre algunas de las propiedades de los productos con el objeto de emplearlas para la generación de modelos de predicción PLS2.

Figura 20. Gráficas de relación de densidad e índice de refracción.

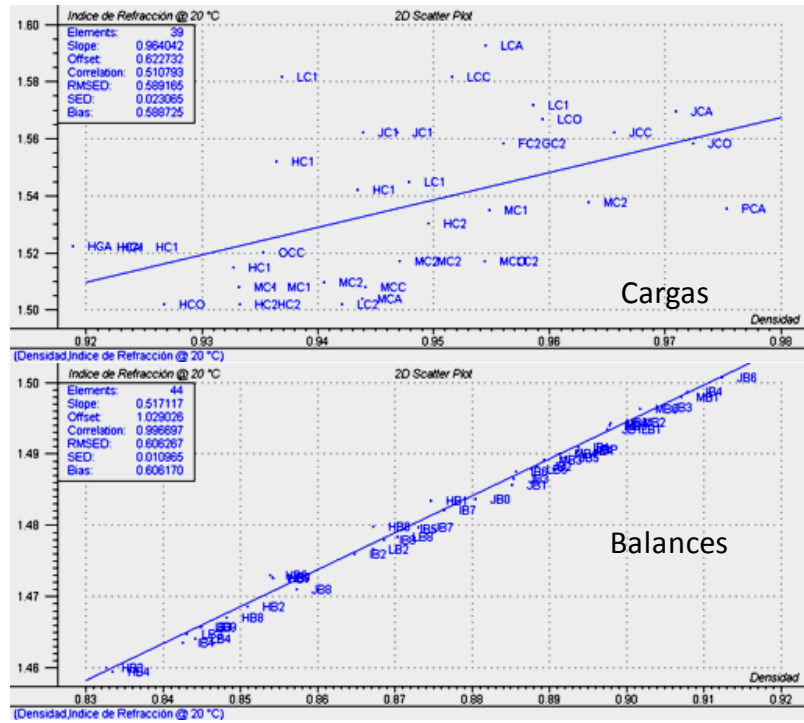
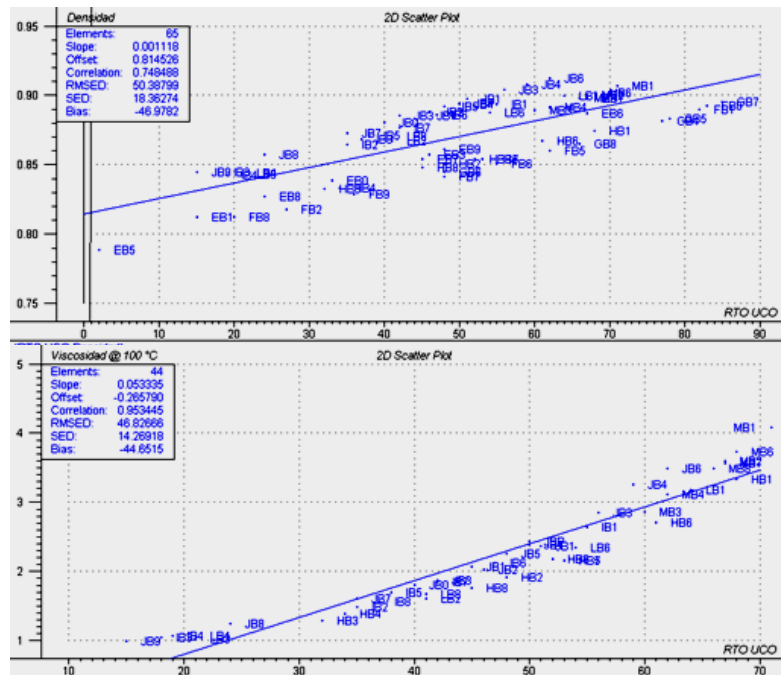
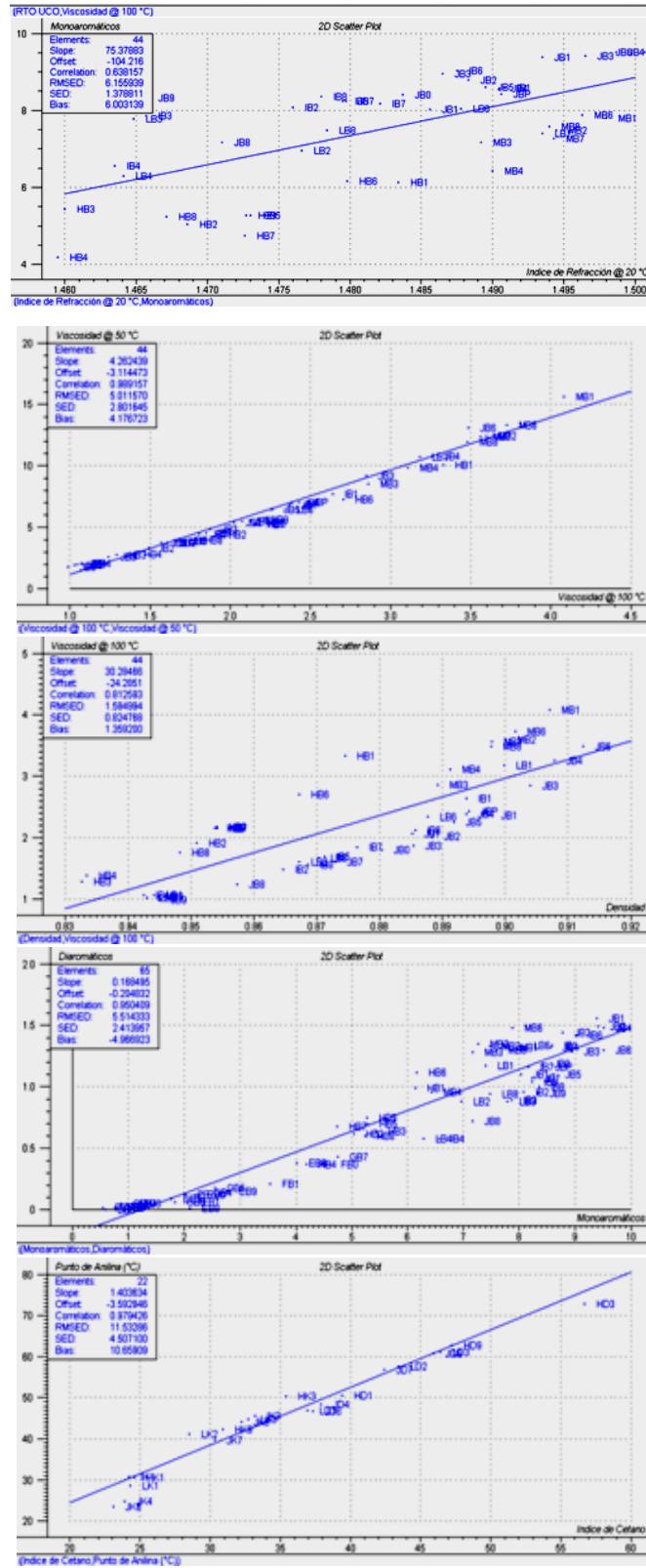


Figura 21. Relaciones entre propiedades de Balance



(continúa) Figura 21. Relaciones entre propiedades de Balance.



Teniendo en cuenta que existe una relación entre algunas de las variables se decidió realizar un análisis PLS2 con la matriz Y correspondiente a las variables RTO NAFTA (%p/p), RTO KERO (%p/p), RTO DIESEL (%p/p), RTO UCO (%p/p), Densidad (g/cm³), Gravedad API(°API), Índice de Refracción a 20°, Punto de Fluidez, Viscosidad a 100°C, Viscosidad a 50°C, Monoaromáticos, Diaromáticos y Triaromáticos. La tabla 8 presenta la identificación de las muestras para las matrices de calibración y validación respectivamente.

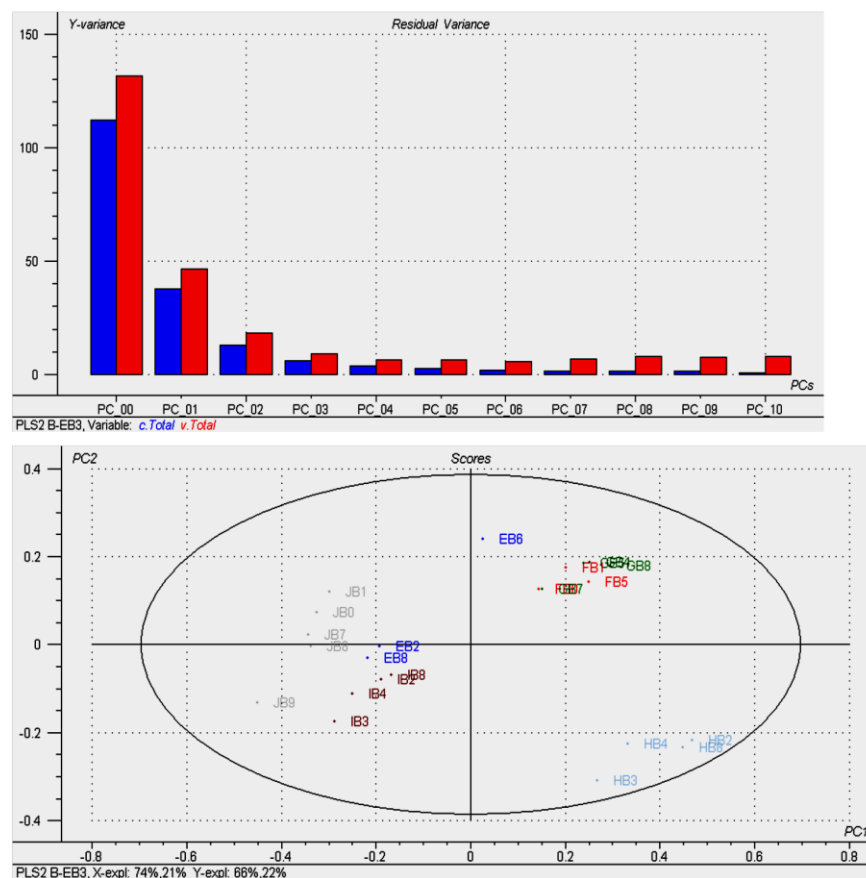
Tabla 8. Identificación de muestras para las matrices Calibración y Validación

NÚMERO MUESTRA	ID MUESTRAS CALIBRACIÓN	ID MUESTRAS VALIDACIÓN	PARÁMETROS DE MATRIZ CALIBRACIÓN				
			PROPIEDAD	Mínimo	Máximo	Mediana	
1	EB6	EB3	RTO NAFTA	0.0	16.0	6.0	
2	FB5	EB5	RTO KERO	3.0	38.0	25.0	
3	FB1	EB7	RTO DIESEL	12.0	32.0	25.0	
4	GB7	EB8	RTO UCO	15.0	85.0	41.0	
5	GB8	EB9	Densidad	0.833	0.912	0.866	
6	GB4	EBO	Gravedad API	23.5	38.4	31.8	
7	GB5	EB1	Índice de Refracción @ 20 °C	1.459	1.501	1.471	
8	HB2	FB2	Punto de Fluidez (°C)	-70.0	24.0	-36.0	
9	HB3	FB6	Viscosidad @ 100 °C	0.99	3.48	1.57	
10	HB4	FB7	Viscosidad @ 50 °C	1.78	13.11	3.73	
11	HB8	FB8	Mono aromáticos	0.86	9.52	6.76	
12	IB2	FB9	Di aromáticos	0.03	1.56	0.68	
13	IB3	GB6	Tri aromáticos	0.00	0.71	0.16	
14	IB4	HB1	Aromaticos 4+	0.00	0.24	0.15	
15	IB8	HB5	PARÁMETROS DE MATRIZ VALIDACIÓN	PROPIEDAD	Mínimo	Máximo	Mediana
16	JB7	HB6					
17	JB9	HB7					
18	JB8	HB9					
19	JB0	IB1	RTO NAFTA	2.0	34.0	5.0	
20	JB1	IB5	RTO KERO	14.0	49.0	22.0	
21	JB6	IB6	RTO DIESEL	15.0	30.0	22.0	
22	LB2	IB7	RTO UCO	2.0	68.0	48.0	
23	LB3	JB4	Densidad	0.789	0.908	0.861	
24	LB8	JB2	Gravedad API	24.3	47.8	32.7	
25		JB1	Índice de Refracción @ 20 °C	1.453	1.499	1.487	
26		JB3	Punto de Fluidez (°C)	-42.0	36.0	-15.0	
27		JBP	Viscosidad @ 100 °C	1.07	3.33	2.22	
28		JB3	Viscosidad @ 50 °C	2.06	10.77	6.02	
29		JB4	Mono aromáticos	0.54	9.51	6.14	
30		JB5	Di aromáticos	0.00	1.49	0.75	
31		LB1	Tri aromáticos	0.00	0.68	0.18	
32		LB4	Aromaticos 4+	0.00	0.24	0.12	
33		LB6					

Los anexos 1 y 2 muestran las matrices de calibración y validación con sus datos experimentales.

La figura 22 muestra las gráficas de scores y varianza residual de calibración (azul) y validación cruzada (rojo) de los PLS2 para la matriz de calibración.

Figura 22. Gráficas de scores y varianza residual en calibración para la matriz Calibración.



Para los dos modelos PLS2 se encontró óptimo 4 componentes. Los modelos PLS2 son ajustables a las variables con relaciones entre ellas. De esta manera, la

matriz de datos X debe ser continua o jugar un papel importante para todas las variables simultáneamente. Con el proceso de HCK se reducen principalmente características de aromaticidad, tipos de compuestos orgánicos como azufrados y nitrogenados, la densidad, y los rendimientos de destilación que adicionalmente se relacionan por las variaciones en las condiciones operacionales principalmente temperatura. Por esto, el uso de modelos PLS2 son efectivos para la mayoría de las propiedades, ya que restringe la generación de los modelos con base en la matriz de variables observables.

Los anexos 3 y 4 incluyen las tablas de resultados de calibración para 24 muestras, validación cruzada para 24 muestras y predicción para 33 muestras. Las figuras 23, 24 son algunos de los modelos de calibración y validación cruzada obtenidos para la matriz Calibración usando PLS2.

Figura 23. Modelo de predicción PLS2 para la variable Densidad

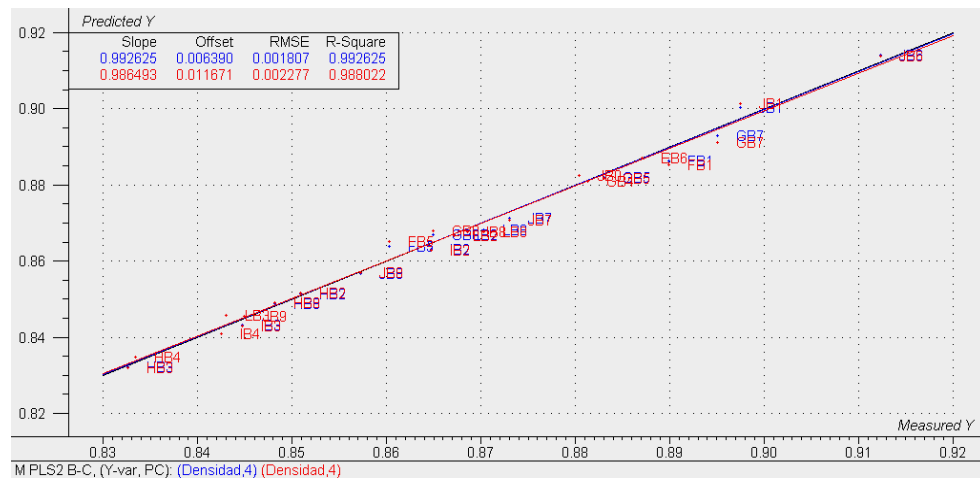
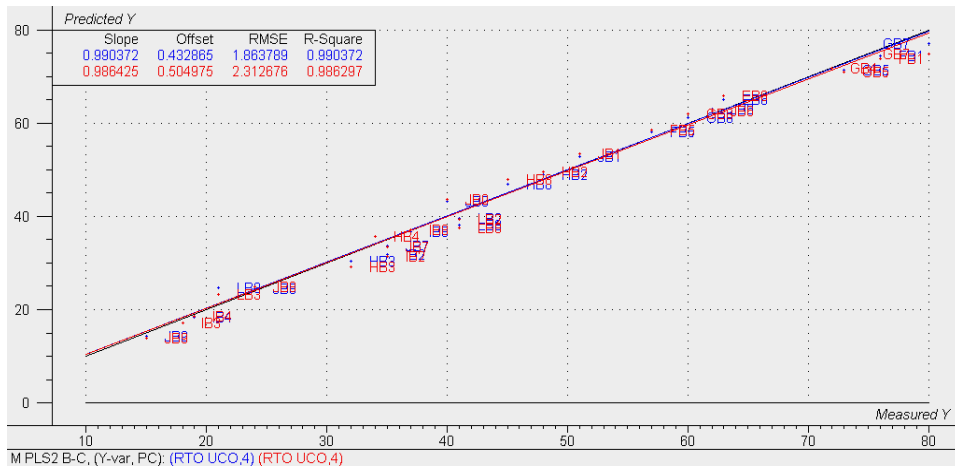


Figura 24. Modelo de predicción PLS2 para la variable RTO UCO



Las tablas 9, 10 y 11 resumen los parámetros de calibración (24 muestras), validación cruzada (24 muestras), y predicción (validación externa con 33 muestras), para los 14 modelos de predicción del producto de HCK balance.

Los parámetros medidos son RMSE (Root Mean Square Error) para calibración, validación y predicción, SEP (Standard Error of Performance) computado como la desviación estándar de los residuales, BIAS diferencia sistemática entre los valores medidos y predichos computado como el promedio de los residuales, PENDIENTE la pendiente de la gráfica de Y-experimental vs Y-predicho por el modelo, CORTE Y el punto de intersección en el eje Y de la gráfica Y-experimental vs Y-predicho, CORRE es la correlación de la gráfica Y-experimental vs Y-predicho y R2 coeficiente de correlación de la gráfica Y-experimental vs Y-predicho en calibración o coeficiente de correlación ajustado para la validación y predicción.

Tabla 9. Parámetros estadísticos de modelos de calibración de balance.

MODELOS PLS2	RMSEC	SEC	BIAS	PENDIENTE	CORTE Y	CORRE	R2
RTO NAFTA	1.184	1.209	0.000	0.938	0.434	0.968	0.938
RTO KERO	1.461	1.492	0.000	0.983	0.392	0.991	0.983
RTO DIESEL	1.401	1.431	0.000	0.944	1.324	0.972	0.944
RTO UCO	2.157	2.203	0.000	0.989	0.493	0.995	0.989
Densidad	0.002	0.002	2.24E-08	0.993	0.006	0.996	0.993
Gravedad API	0.365	0.373	0.000	0.991	0.271	0.996	0.991
Indice de Refracción @ 20 °C	0.002	0.002	0.000	1.000	0.000	1.000	1.000
Punto de Fluidez (°C)	4.958	3.296	1.704	1.034	-1.160	0.994	0.988
Viscosidad @ 100 °C	0.219	0.178	0.060	0.940	0.008	0.981	0.962
Viscosidad @ 50 °C	1.152	0.965	0.215	0.881	0.117	0.942	0.888
Monoaromáticos	0.295	0.301	0.000	0.987	0.079	0.993	0.987
Diaromáticos	0.074	0.075	-3.16E-08	0.966	0.023	0.983	0.966
Triaromáticos	0.048	0.049	0.000	0.913	0.017	0.956	0.913
TETRAAR	0.035	0.036	-6.21E-10	0.786	0.027	0.887	0.786

Tabla 10. Parámetros estadísticos de validación cruzada de balance.

MODELOS PLS2	RMSEV	SEV	BIAS	PENDIENTE	CORTE Y	CORR	R2-ADJ
RTO NAFTA	1.524	1.553	-0.106	0.888	0.673	0.947	0.897
RTO KERO	1.846	1.885	-0.037	0.968	0.694	0.986	0.973
RTO DIESEL	1.739	1.774	0.097	0.931	1.727	0.956	0.915
RTO UCO	2.788	2.848	0.047	0.978	1.081	0.991	0.982
Densidad	0.002	0.002	1.52E-04	0.979	0.018	0.993	0.987
Gravedad API	0.485	0.495	-0.027	0.982	0.558	0.992	0.985
Indice de Refracción @ 20 °C	0.002	0.002	0.000	1.080	-0.118	0.990	0.981
Punto de Fluidez (°C)	6.025	5.491	-2.911	1.009	-2.633	0.986	0.972
Viscosidad @ 100 °C	0.341	0.339	-0.088	0.719	0.363	0.830	0.689
Viscosidad @ 50 °C	1.923	1.956	-0.315	0.572	1.378	0.693	0.481
Monoaromáticos	0.381	0.389	0.006	0.983	0.107	0.989	0.978
Diaromáticos	0.099	0.101	-3.28E-03	0.952	0.030	0.969	0.940
Triaromáticos	0.064	0.066	-0.002	0.846	0.029	0.919	0.844
TETRAAR	0.043	0.044	-1.43E-03	0.718	0.034	0.825	0.680

Tabla 11. Parámetros estadísticos de predicción con la matriz validación.

MUESTRAS DE PREDICCIÓN	RMSEP	SEP	BIAS	PENDIENTE	CORTE Y	CORRELACION	R2-ADJ
RTO NAFTA	3.169	2.289	-1.490	0.909	-0.717	0.949	0.900
RTO KERO	4.428	3.434	-1.681	0.722	5.148	0.920	0.846
RTO DIESEL	3.736	3.037	1.098	0.443	13.874	0.653	0.426
RTO UCO	4.577	3.360	2.072	0.910	6.044	0.975	0.950
Densidad	0.004	0.002	0.002	0.979	0.021	0.997	0.994
Gravedad API	0.865	0.504	-0.546	0.953	0.985	0.997	0.994
Indice de Refracción @ 20 °C	0.012	0.006	0.003	1.003	0.000	1.000	1.000
Punto de Fluidez (°C)	19.780	9.655	2.111	1.258	3.516	0.963	0.928
Viscosidad @ 100 °C	0.429	0.231	-0.097	0.904	0.039	0.984	0.969
Viscosidad @ 50 °C	1.945	1.094	-0.319	0.866	0.210	0.956	0.915
Mono aromáticos	0.492	0.404	0.134	0.951	0.393	0.993	0.986
Di aromáticos	0.195	0.125	-0.112	1.063	-0.156	0.981	0.963
Tri aromáticos	0.193	0.144	-0.083	1.341	-0.164	0.922	0.850
Tetra aromáticos	0.055	0.047	0.001	0.813	0.021	0.859	0.738

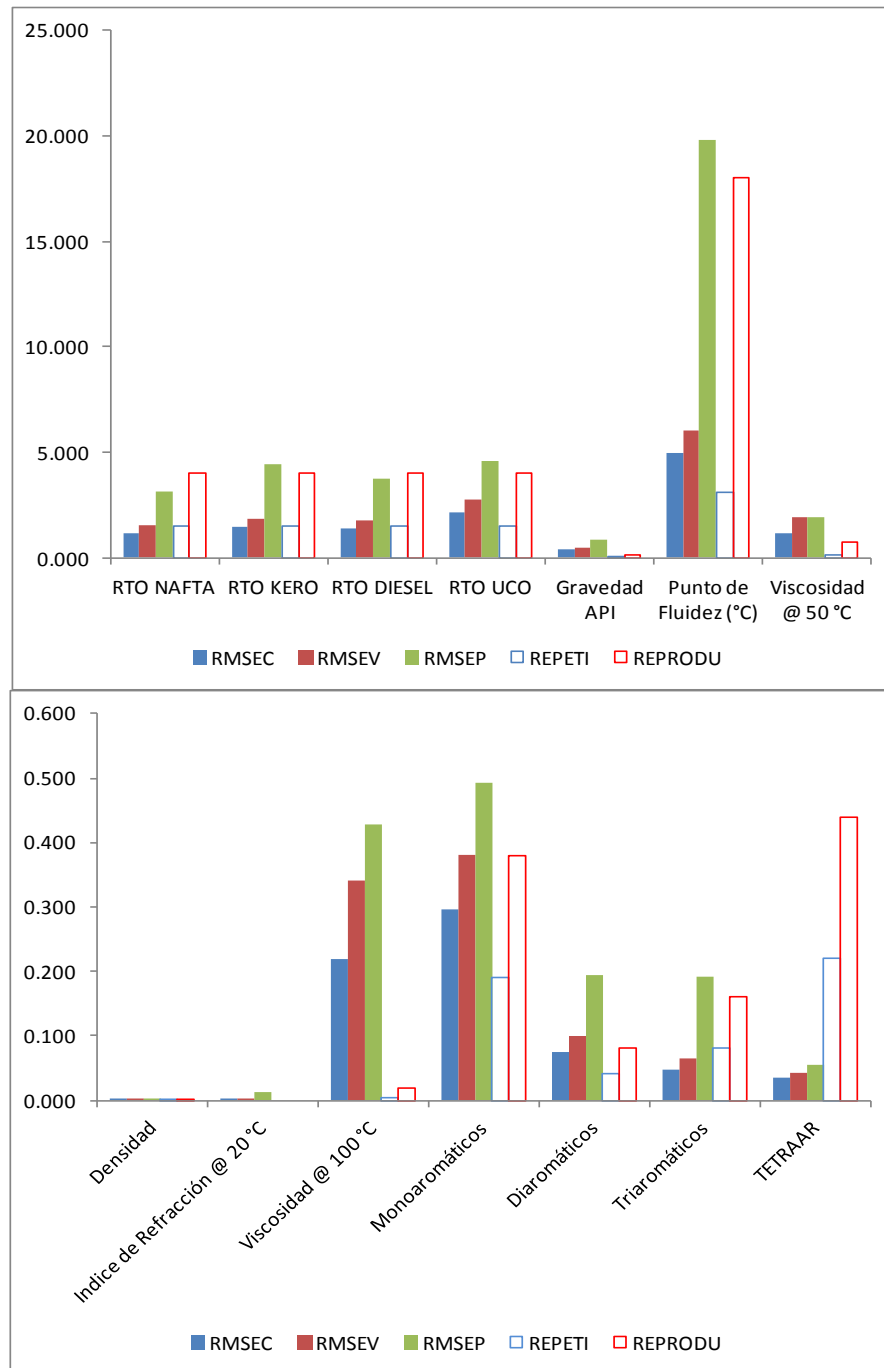
La figura 25 muestra los valores de RMSE para los estados de calibración, validación y predicción de los 14 modelos de productos de HCK y los valores de repetibilidad y reproducibilidad de cada norma. Se encuentra que, en general, el error de predicción es superior a los errores de calibración y validación. Esto ocurre debido a que se encuentran dos muestras con influencias grandes sobre las muestras generales de predicción que se dejan ver en la figura 7 del análisis PCA (EB5 y HB1). No se excluyeron éstas con el objeto de obtener, de manera general, las bondades y deficiencias de los modelos de predicción. Igualmente, se puede concluir que el error de predicción, calibración y validación de los modelos se encuentran cercanos a los valores de repetibilidad y reproducibilidad reportados por las normas ASTM estándar.

Tabla 12. Repetibilidad y reproducibilidad de normas.

NORMA	PARÁMETRO	REPETIBILIDAD	REPRODUCIBILIDAD	RANGO
ASTM D7213 – 12	DISTRIBUCIÓN DE RANGOS DE EBULLICIÓN DE DESTILADOS DEL PETRÓLEO	2.2844 (°C)	9.3886 (°C)	142 to 419 °C
ASTM D4052 – 11	DENSIDAD DIGITAL	0.00016	0.00052	0.80–0.88
ASTM D4052 – 11	GRAVEDAD API	0.032	0.133	29–45
ASTM D5853 – 11	PUNTO DE FLUIDEZ (proce A)	3.1 °C	18 °C	
ASTM D445 – 12	VISCOSIDAD A 50°C	0.015 x	0.074 x	
ASTM D445 – 12	VISCOSIDAD A 100°C	0.0011 x	0.0065 x	
SHELL	MONO AROMÁTICOS	0.190		0.6-6,9 %m
SHELL	DI AROMÁTICOS	0.040		0.1-3.6 %m
SHELL	TRI AROMÁTICOS	0.080		0.03-4.5 %m
SHELL	TETRA AROMÁTICOS	0.220		0.05-6.4 %m

La tabla 12 muestra las normas bajo las cuales se realizaron las mediciones de los parámetros fisicoquímicos de las muestras y su repetibilidad, y reproducibilidad.

Figura 25. Comparación del RMSE de los procesos de calibración, validación, predicción, y, repetibilidad y reproducibilidad de normas estándar.



origen como edad de los crudos, las características de aromaticidad, densidad, azufre, nitrógeno entre otros, por lo tanto, es necesaria la aplicación de modelos PLS1.

Las figuras 27 y 28 muestran un ejemplo de los modelos PLS1 para las muestras de carga y la predicción con muestras externas.

Figura 27. Modelo PLS1 de calibración y validación de densidad para muestras de carga.

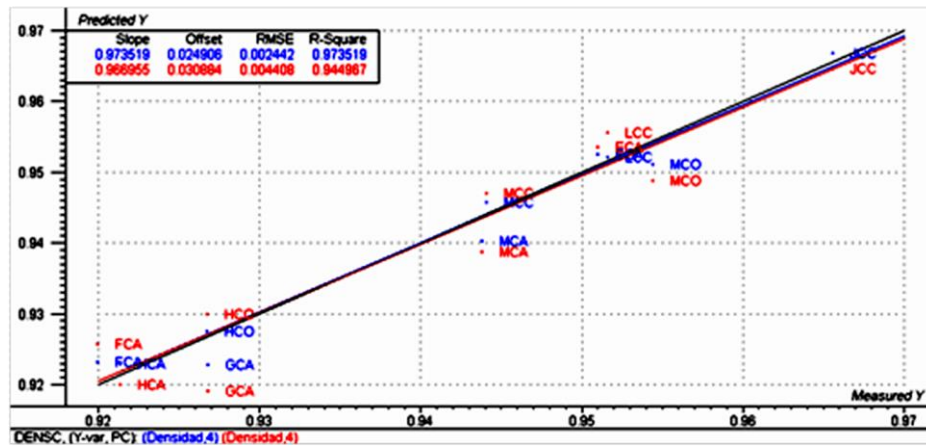
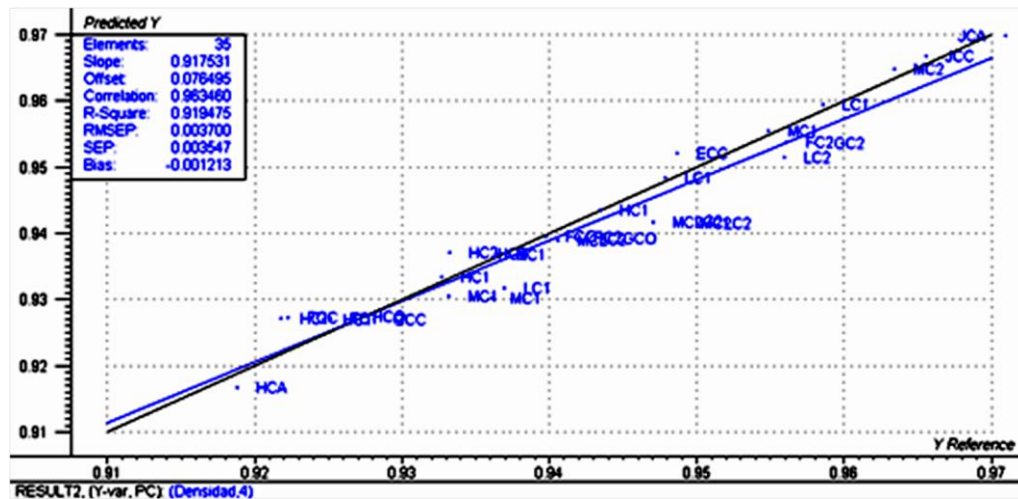


Figura 28. Modelo PLS1 de calibración y validación de densidad para muestras de carga.



Las tablas 13, 14 y 15 resumen los parámetros de calibración (10 muestras), validación cruzada (10 muestras), y predicción (38 muestras), para los 6 modelos de predicción de cargas de HCK.

Tabla 13. Parámetros estadísticos de la calibración de modelos PLS1 para cargas.

MODELOS DE CALIBRACIÓN	MUESTRAS	RMSEC	SEC	BIAS	PENDIENTE	CORTE Y	CORR	R2
DENSIDAD	10	0.002	0.003	0.000	1.000	0.000	0.987	0.974
GRAVEDAD API	10	0.367	0.353	0.000	1.000	0.000	0.987	0.974
AZUFRE	10	0.060	0.063	0.002	1.043	-0.040	0.954	0.911
MONOAROMÁTICOS	10	0.050	0.047	0.000	1.000	0.000	0.997	0.994
DIAROMÁTICOS	10	0.058	0.051	0.000	1.000	0.000	1.000	0.999
TRIAROMÁTICOS	10	0.462	0.444	0.004	1.014	-0.065	0.878	0.772

Tabla 14. Parámetros estadísticos de la validación de modelos PLS1 para cargas.

MODELOS DE VALIDACIÓN	MUESTRAS	RMSEV	SEV	BIAS	PENDIENTE	CORTE Y	CORR	R2
DENSIDAD	10	0.004	0.005	0.000	0.948	0.049	0.957	0.917
GRAVEDAD API	10	0.674	0.647	-0.013	0.939	1.124	0.958	0.918
AZUFRE	10	0.094	0.099	0.004	1.083	-0.075	0.882	0.778
MONOAROMÁTICOS	10	0.068	0.064	0.000	1.000	0.000	0.994	0.989
DIAROMÁTICOS	10	0.493	0.405	-0.146	0.986	-0.105	0.972	0.946
TRIAROMÁTICOS	10	0.267	0.256	0.000	1.000	0.000	0.961	0.924

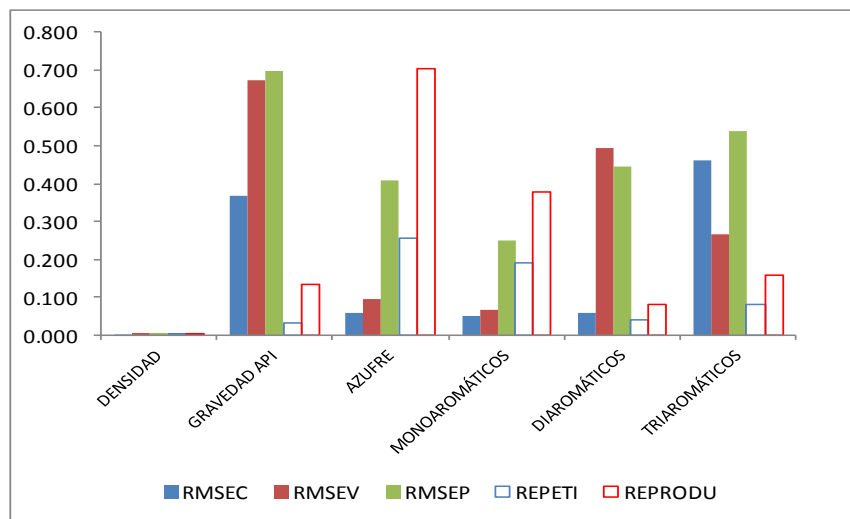
Tabla 15. Parámetros estadísticos de la predicción con modelos PLS1 para cargas.

MODELOS DE PREDICCIÓN	MUESTRAS	RMSEP	SEP	BIAS	PENDIENTE	CORTE Y	CORR	R2
DENSIDAD	38	0.005	0.004	0.002	0.967	0.032	0.943	0.889
GRAVEDAD API	38	0.696	0.679	-0.185	0.995	-0.117	0.938	0.880
AZUFRE	38	0.409	0.374	0.135	1.086	-0.051	0.899	0.808
MONOAROMÁTICOS	38	0.251	0.232	0.004	1.004	-0.013	0.994	0.988
DIAROMÁTICOS	38	0.445	0.397	0.012	0.985	0.093	0.992	0.983
TRIAROMÁTICOS	38	0.539	0.361	0.267	1.050	0.139	0.923	0.851

Estos modelos para cargas presentan altos valores de RMSE lo que los hace relativamente aceptables para la obtención de resultados comparables con los análisis estándar, a excepción del porcentaje de azufre y el porcentaje de monoaromáticos.

La figura 29 muestra los valores de RMSE para los estados de calibración, validación y predicción de los 6 modelos de cargas de HCK y los valores de repetibilidad y reproducibilidad de cada norma.

Figura 29. Comparación del RMSE de los procesos de calibración, validación, predicción, y, repetibilidad y reproducibilidad de normas estándar.



En conclusión, las muestras de carga representan una amplia variedad de tipos de crudos en sólo 7 muestras, las muestras generales provienen de mezclas son ALC y HCGO por lo que se esperaba que fuera suficiente para la generación de mejores modelos de predicción de sus propiedades. La figura 28 muestra seis modelos de predicción para los cuales, la repetibilidad y reproducibilidad reportada por las normas ASTM, en algunos casos es inferior al error inherente de los modelos.

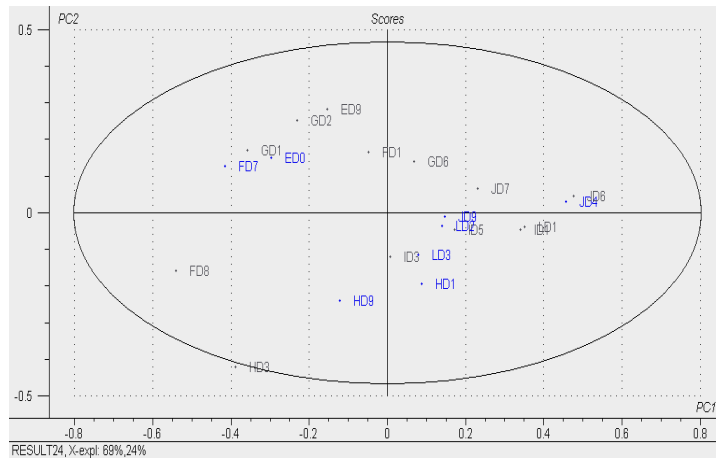
3.3.3 Construcción de modelos de predicción para muestras de Diesel

3.3.3.1 Estimación de la matriz de calibración y predicción. La figura 30

muestra el análisis de PCA y la región de establecimiento de las matrices de calibración y validación para las muestras de diesel.

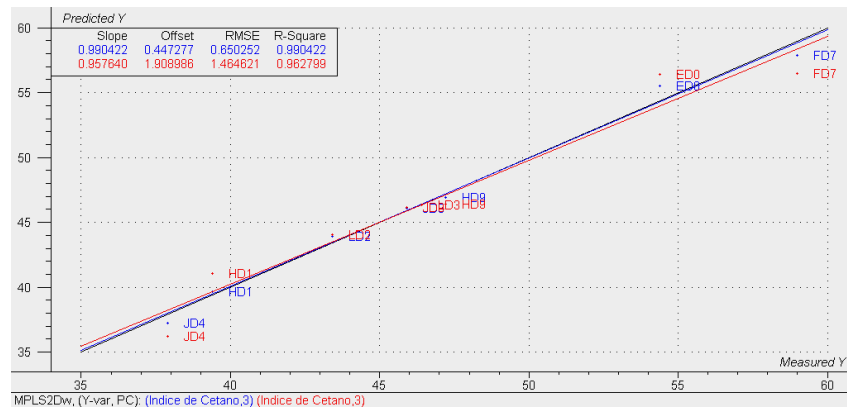
Teniendo en cuenta que las muestras producto de la destilación de los balances obtenidos en el proceso de HCK presentan relaciones entre sus propiedades se estimó la aplicación de modelos de predicción PLS2.

Figura 30. Análisis de PCA y muestras de calibración para PLS2 (azul) de las muestras de Diesel.



La figura 31 muestra un ejemplo de un modelo PLS2 para muestras de diesel.

Figura 31. Modelo de calibración y validación PLS2 para índice de Cetano.



Las tablas 16, 17 y 18 resumen los parámetros de calibración (24 muestras), validación cruzada (24 muestras), y predicción (33 muestras), para los 7 modelos de predicción del producto de destilación Diesel de balance de HCK.

Tabla 16. Parámetros estadísticos de modelos de calibración de Diesel.

MODELOS PLS2	RMSEC	SEC	BIAS	PENDIENTE	CORTE Y	CORRE	R2
Densidad	0.002	0.002	0.000	1.000	0.000	0.996	0.991
Gravedad API	0.274	0.293	0.000	1.000	0.000	0.996	0.993
Monoaromáticos	0.912	0.483	0.647	0.952	1.155	0.998	0.997
Diaromáticos	0.252	0.156	0.163	0.929	0.308	0.995	0.989
Triaromáticos	0.029	0.017	0.020	0.975	0.030	0.996	0.993
Indice de Cetano	0.650	0.695	0.000	1.000	0.000	0.995	0.990
Punto de Anilina (°C)	1.897	1.127	1.261	0.945	4.702	0.989	0.977

Tabla 17. Parámetros estadísticos de validación cruzada para Diesel.

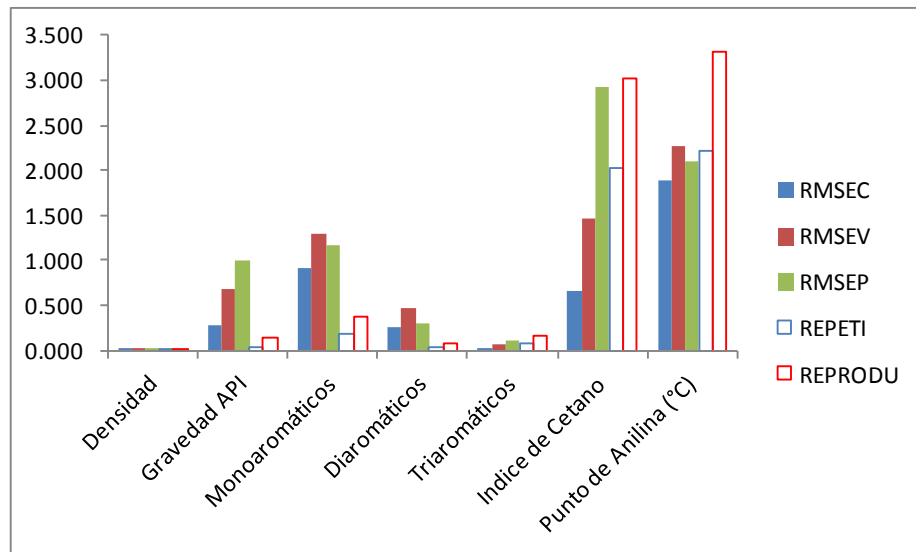
MODELOS PLS2	RMSEV	SEV	BIAS	PENDIENTE	CORTE Y	CORRE	R2
Densidad	0.004	0.004	0.001	1.021	-0.018	0.975	0.950
Gravedad API	0.674	0.705	-0.141	1.023	-0.807	0.979	0.959
Monoaromáticos	1.295	0.849	0.792	0.990	1.114	0.982	0.964
Diaromáticos	0.464	0.350	0.232	0.909	0.418	0.944	0.891
Triaromáticos	0.066	0.051	0.030	1.067	0.030	0.931	0.867
Indice de Cetano	1.465	1.564	0.069	0.994	0.365	0.975	0.952
Punto de Anilina (°C)	2.258	1.973	0.647	1.107	-5.159	0.929	0.863

Tabla 18. Parámetros estadísticos de predicción con la matriz validación.

MODELOS PLS2	RMSEP	SEP	BIAS	PENDIENTE	CORTE Y	CORRE	R2
Densidad	0.005	0.004	0.001	1.007	-0.004	0.984	0.968
Gravedad API	0.994	0.832	-0.211	1.033	-1.302	0.978	0.956
Monoaromáticos	1.163	0.688	0.707	0.988	1.083	0.992	0.984
Diaromáticos	0.302	0.261	0.020	0.864	0.160	0.965	0.932
Triaromáticos	0.099	0.080	0.028	1.035	0.036	0.888	0.788
Indice de Cetano	2.932	2.515	0.340	1.138	-6.288	0.958	0.917
Punto de Anilina (°C)	2.094	1.147	0.366	0.917	5.751	0.991	0.982

La figura 32 muestra los valores de RMSE para los estados de calibración, validación y predicción de los 7 modelos de Diesel y los valores de repetibilidad y reproducibilidad de cada norma.

Figura 32. Comparación del RMSE de los procesos de calibración, validación, predicción, y, repetibilidad y reproducibilidad de normas estándar.

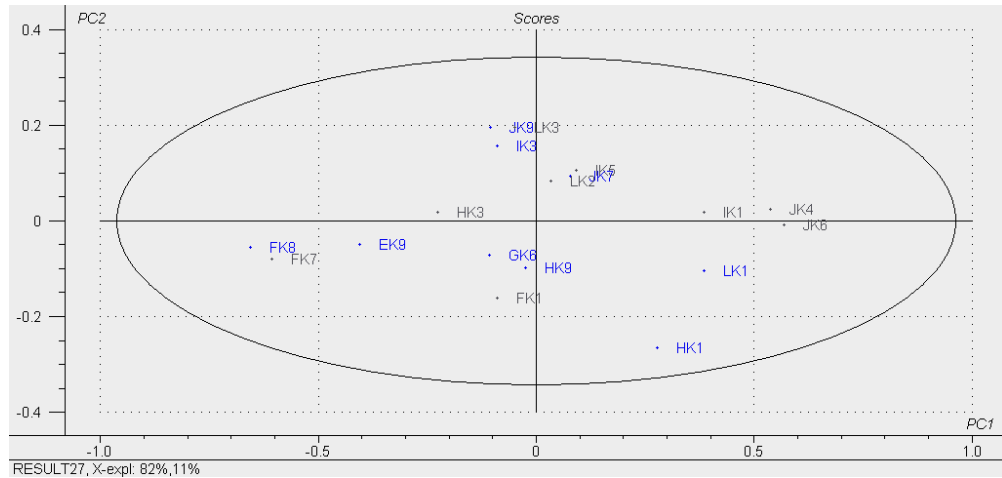


Se obtienen seis modelos de predicción empleando las relaciones entre las propiedades de las muestras de Diesel y se compara con las repetibilidad y reproducibilidad de las normas encontrando que algunos modelos se ajustan adecuadamente. De las tablas se observa que la predicción es buena en general para todos los modelos.

3.3.4 Construcción de modelos de predicción para muestras de Kerosene.

3.3.4.1 Estimación de la matriz de calibración y predicción. La figura 33 muestra el análisis de PCA y las muestras empleadas para la calibración de los modelos de predicción (azul) y validación (gris).

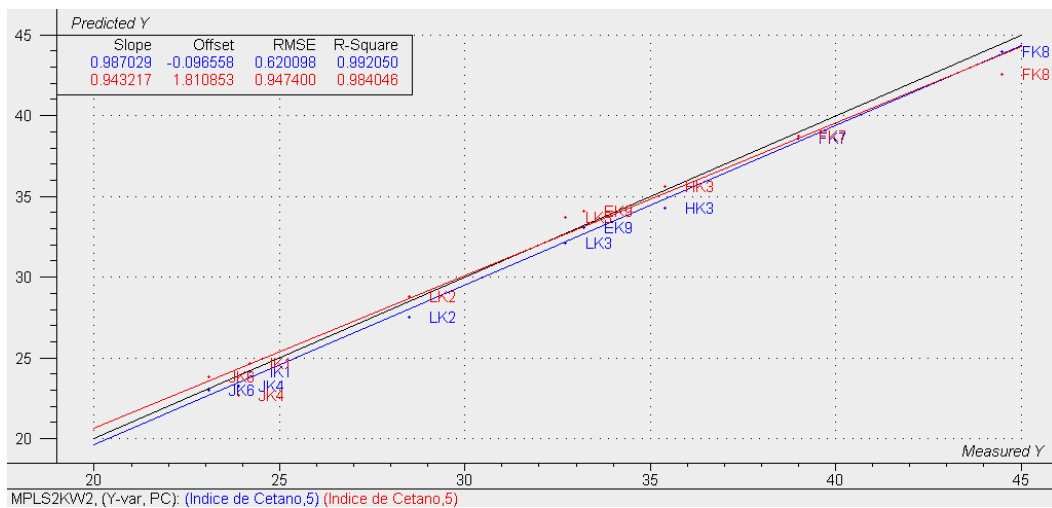
Figura 33. Análisis de PCA y muestras de calibración para PLS2 (azul) de las muestras de Kerosene



3.3.4.2 Modelos de predicción de muestras de kerosene. Se construyó un modelo PLS2 para las muestras de kerosene gracias a sus relaciones entre propiedades.

La figura 34 es un ejemplo de modelo de calibración y validación cruzada obtenidos para la matriz Calibración usando PLS2 para las muestras de Kerosene

Figura 34. Modelo de predicción PLS2 para Índice de Cetano de Kerosene.



Las tablas 19, 20 y 21 resumen los parámetros de calibración (10 muestras), validación cruzada (10 muestras), y predicción (7 muestras), para los 7 modelos de predicción del producto de destilación de balances Kerosene.

Tabla 19. Parámetros estadísticos de modelos de calibración de Kerosene.

	RMSEC	SEC	BIAS	PENDIENTE	CORTE Y	CORRE	R2
Densidad	0.001	0.001	0.000	0.999	0.001	0.999	0.999
Gravedad API	0.136	0.144	0.000	0.999	0.048	0.999	0.999
Viscosidad @ 100 °C	0.008	0.007	-0.004	1.042	-0.036	0.976	0.953
Viscosidad @ 50 °C	0.017	0.015	-0.009	1.047	-0.072	0.977	0.955
Monoaromáticos	0.209	0.220	0.000	0.999	0.012	0.999	0.999
Indice de Cetano	0.620	0.379	-0.507	0.987	-0.097	0.999	0.997
Punto de Anilina (°C)	3.096	2.489	-2.102	1.182	-8.636	0.994	0.988

Tabla 20. Parámetros estadísticos de validación cruzada de Kerosene.

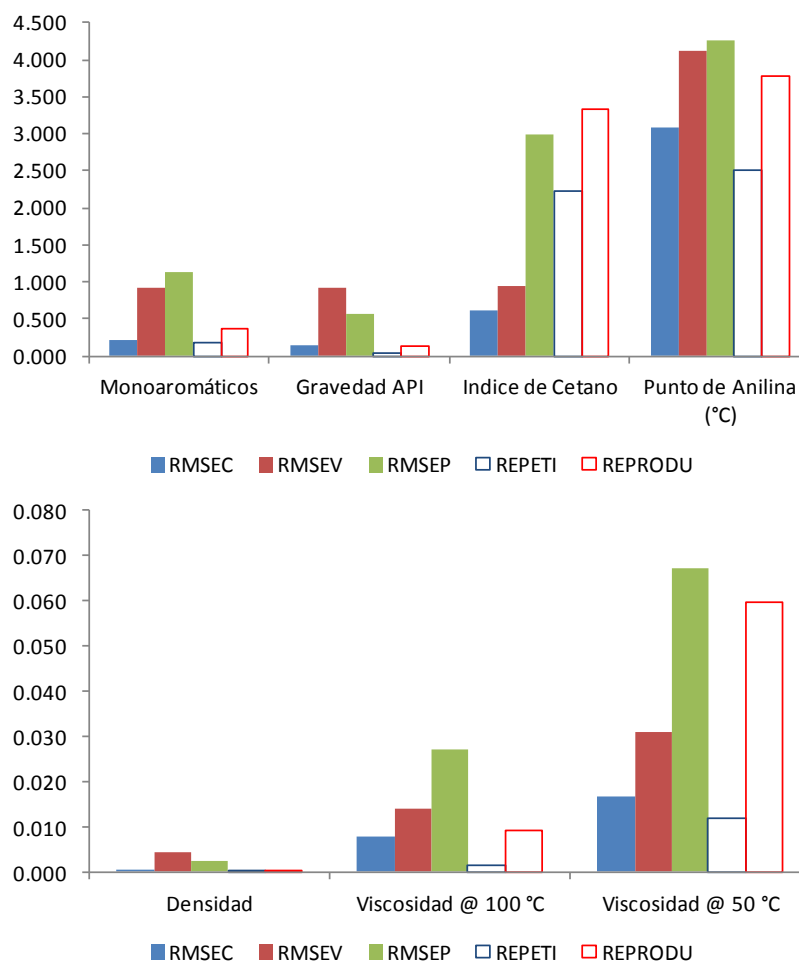
MODELOS PLS2	RMSEV	SEV	BIAS	PENDIENTE	CORTE Y	CORRE	R2-ADJ
Densidad	0.004	0.004	-0.001	0.984	0.012	0.977	0.955
Gravedad API	0.923	0.919	0.302	0.977	1.101	0.972	0.946
Viscosidad @ 100 °C	0.014	0.015	0.002	0.697	0.236	0.878	0.770
Viscosidad @ 50 °C	0.031	0.033	0.004	0.649	0.478	0.882	0.777
Monoaromáticos	0.912	0.919	-0.267	0.993	-0.194	0.991	0.982
Indice de Cetano	0.947	1.005	0.016	0.943	1.811	0.991	0.983
Punto de Anilina (°C)	4.127	4.143	-1.651	1.159	-7.349	0.960	0.922

Tabla 21. Parámetros estadísticos de predicción con la matriz validación.

	RMSEP	SEP	BIAS	PENDIENTE	CORTE Y	CORRE	R2
Densidad	0.002	0.002	0.001	0.981	0.017	0.981	0.963
Gravedad API	0.570	0.558	-0.240	0.985	0.258	0.975	0.951
Viscosidad @ 100 °C	0.027	0.024	-0.016	0.459	0.399	0.676	0.457
Viscosidad @ 50 °C	0.067	0.058	-0.042	0.430	0.727	0.737	0.544
Monoaromáticos	1.129	1.218	0.060	0.738	3.549	0.921	0.848
Indice de Cetano	2.982	1.639	-2.580	1.205	-8.586	0.955	0.913
Punto de Anilina (°C)	4.258	2.813	-3.436	1.266	-14.094	0.969	0.940

La figura 35 muestra los valores de RMSE para los estados de calibración, validación y predicción de los 7 modelos de predicción para muestras de Kerosene y los valores de repetibilidad y reproducibilidad de cada norma.

Figura 35. Comparación del RMSE de los procesos de calibración, validación, predicción, y, repetibilidad y reproducibilidad de normas estándar.



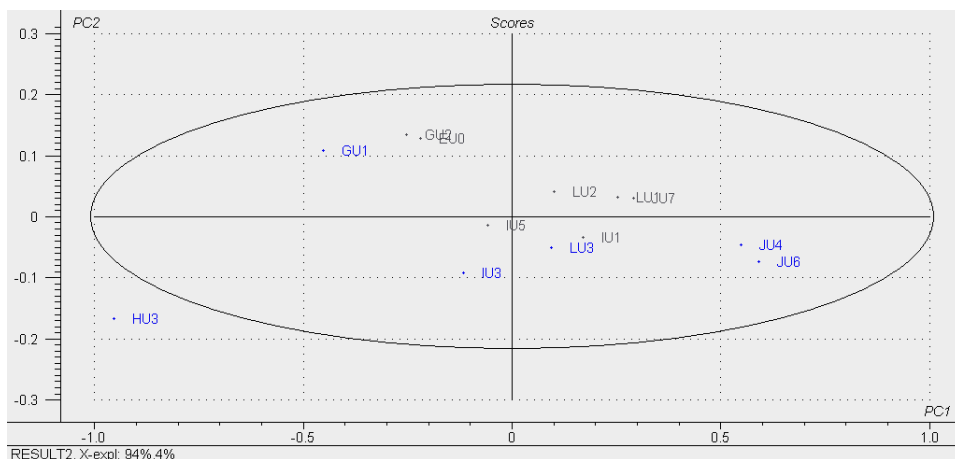
Se obtienen siete modelos de predicción con PLS2 aprovechando las relaciones existentes entre las propiedades de este corte. La predicción es buena teniendo en cuenta los criterios de repetibilidad y reproducibilidad de métodos estándar.

3.3.5 Construcción de modelos de predicción para muestras de UCO. A diferencia de los demás productos de la destilación las muestras de UCO mantienen información propia de sus crudos lo que disminuye su correlación con los demás del mismo tipo.

3.3.5.1 Estimación de la matriz de calibración y predicción. Se encontró que las muestras de UCO mantienen información de sus VGOs originales lo que hace que algunas de sus variables no se correlacionen fácilmente. Sin embargo se obtuvo un modelo PLS2 para algunas de sus variables con una muy buena predicción.

La figura 36 muestra el análisis PCA de las muestras de UCO y la estimación de la matriz de calibración (azul) y predicción (gris).

Figura 36. Análisis de PCA y muestras de calibración para PLS2 (azul) de las muestras de UCO.



3.3.5.2 Modelos de predicción de muestras de UCO. Se construyó un modelo PLS2 para las muestras de UCO gracias a sus relaciones entre siete propiedades.

La figura 37 es un ejemplo de modelo de calibración y validación cruzada obtenidos para la matriz Calibración usando PLS2 para las muestras de UCO.

Las tablas 22, 23 y 24 resumen los parámetros de calibración (7 muestras), validación cruzada (7 muestras), y predicción (6 muestras), para los 7 modelos de predicción del residuo de destilación de balances UCO.

Figura 37. Modelo de predicción PLS2 para Viscosidad a 100°C de UCO.

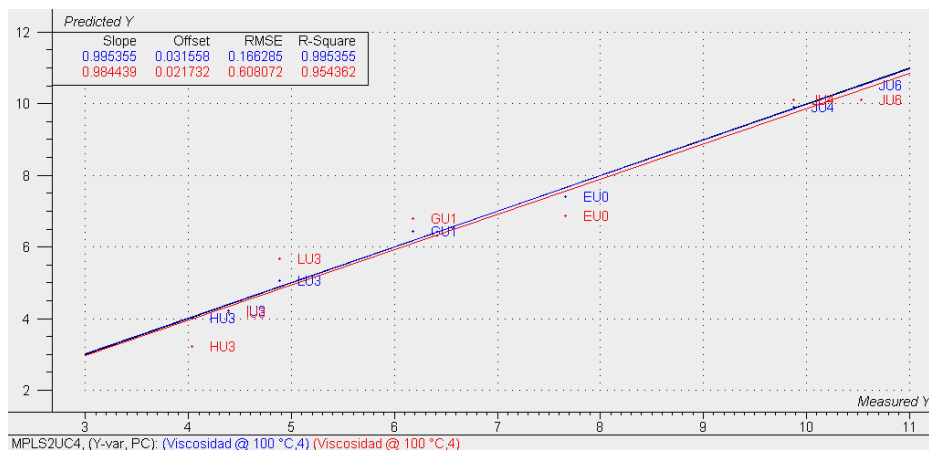


Tabla 22. Parámetros estadísticos de modelos de calibración de UCO.

MODELOS PLS2	RMSEC	SEC	BIAS	PENDIENTE	CORTE Y	CORRE	R2
Densidad	0.001	0.002	0.000	0.997	0.003	0.998	0.997
Monoaromáticos	0.049	0.053	0.000	0.999	0.001	1.000	0.999
Diaromáticos	0.025	0.027	0.000	0.998	0.002	0.999	0.998
Triaromáticos	0.026	0.028	0.000	0.995	0.002	0.998	0.995
Gravedad API	0.319	0.344	0.000	0.995	0.129	0.998	0.995
Viscosidad @ 100 °C	0.166	0.180	0.000	0.995	0.032	0.998	0.995
Viscosidad @ 50 °C	1.598	1.726	0.000	0.997	0.127	0.998	0.997

Tabla 23. Parámetros estadísticos de validación cruzada de UCO.

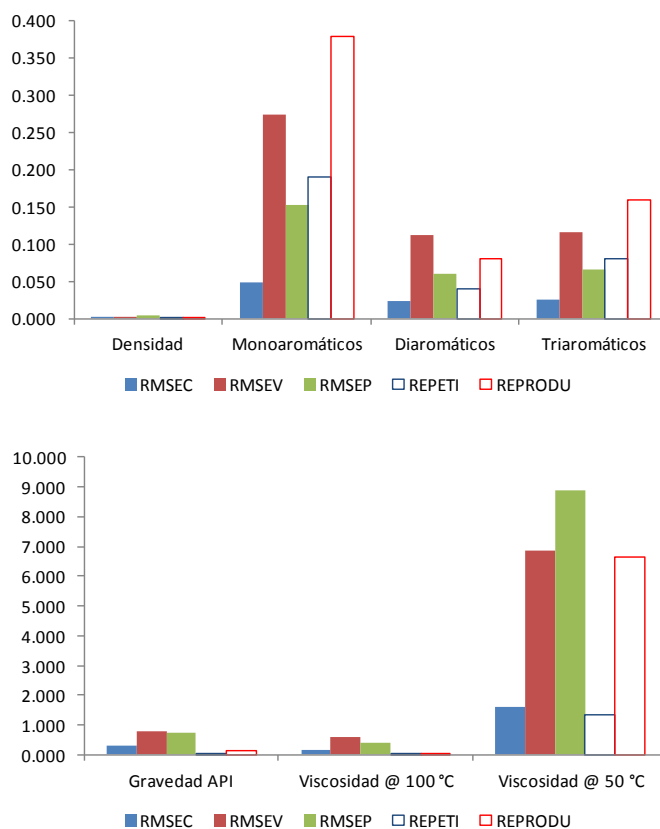
MODELOS PLS2	RMSEV	SEV	BIAS	PENDIENTE	CORTE Y	CORRE	R2
Densidad	0.004	0.004	0.000	0.992	0.007	0.990	0.980
Monoaromáticos	0.274	0.289	-0.062	1.011	-0.092	0.993	0.985
Diaromáticos	0.113	0.121	-0.013	1.002	-0.014	0.980	0.959
Triaromáticos	0.117	0.124	-0.022	1.017	-0.030	0.957	0.916
Gravedad API	0.792	0.854	-0.027	0.980	0.549	0.986	0.972
Viscosidad @ 100 °C	0.608	0.650	-0.084	0.984	0.022	0.970	0.941
Viscosidad @ 50 °C	6.859	7.341	-0.928	0.978	-0.025	0.972	0.945

La figura 38 muestra los valores de RMSE para los estados de calibración, validación y predicción de los 7 modelos de predicción para muestras de UCO y los valores de repetibilidad y reproducibilidad de cada norma.

Tabla 24. Parámetros estadísticos de predicción con la matriz validación.

MODELOS PLS2	RMSEP	SEP	BIAS	PENDIENTE	CORTE Y	CORRE	R2
Densidad	0.004	0.004	-0.002	0.807	0.171	0.958	0.919
Monoaromáticos	0.153	0.118	-0.108	0.966	-0.003	0.997	0.994
Diaromáticos	0.061	0.059	-0.028	0.984	-0.014	0.990	0.980
Triaromáticos	0.066	0.050	0.048	0.990	0.053	0.981	0.962
Gravedad API	0.764	0.673	0.454	0.819	5.203	0.953	0.908
Viscosidad @ 100 °C	0.399	0.125	0.382	1.039	0.106	0.991	0.982
Viscosidad @ 50 °C	8.866	3.960	8.096	1.225	-0.491	0.949	0.900

Figura 38. Comparación del RMSE de los procesos de calibración, validación, predicción, y repetibilidad y reproducibilidad de normas estándar.



Se obtienen siete modelos de predicción PLS2 aprovechando las relaciones existentes entre algunas de las propiedades de la muestra UCO. La predicción es buena teniendo en cuenta los criterios de repetibilidad y reproducibilidad de métodos estándar.

3.4 REPETIBILIDAD DE PREDICCIÓN.

12 muestras que fueron empleadas inicialmente para la medición de la repetibilidad se midieron por el modelo PLS2 para muestras de balance y se calcularon sus propiedades. La tabla 25 presenta los resultados de la medición.

Tabla 25. Resultados de predicción de la muestra HB6 medida 12 veces en cuatro días diferentes.

PROPIEDAD	DS	PROMEDIO	VALOR REAL	RMSEP	%CV
RTO NAFTA	0.00	0.00	3.00	3.00	---
RTO KERO	0.57	19.03	18.00	1.16	3.01
RTO DIESEL	0.47	22.33	18.00	4.36	2.13
RTO UCO	1.01	58.64	61.00	2.55	1.72
Densidad	0.00	0.872	0.867	0.00	0.10
Gravedad API	0.16	30.74	31.60	0.87	0.51
Indice de Refracción @ 20 °C	0.00	1.478	1.460	0.02	0.03
Punto de Fluidez (°C)	3.24	59.30	33.00	26.48	5.47
Viscosidad @ 100 °C	0.03	2.30	2.71	0.41	1.33
Viscosidad @ 50 °C	0.20	5.59	7.29	1.70	3.50
Monoaromáticos	0.15	5.919	6.160	0.28	2.59
Diaromáticos	0.02	0.905	1.120	0.22	1.95
Triaromáticos	0.01	0.353	0.330	0.02	2.10
Aromaticos 4+	0.00	0.179	0.210	0.03	2.06

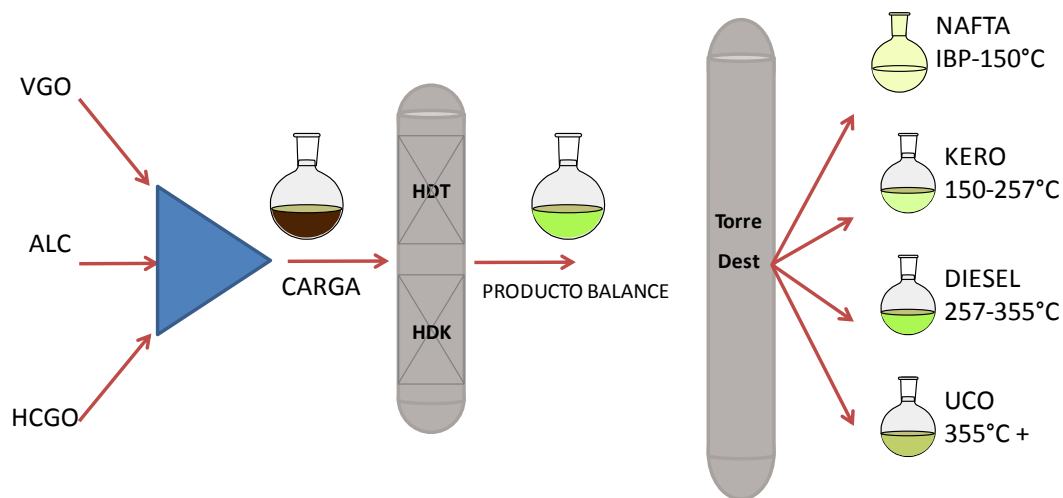
La tabla 25 muestra las bondades del modelo de predicción PLS2 para las muestras de balance del proceso de HCK. El máximo porcentaje de variación (%CV), calculado como la relación de la desviación estándar y el promedio de las 12 muestras, no supera el 3.50 % a excepción del punto de fluidez que alcanza el 5.47% con respecto a la repetibilidad. En relación con el error se observa que el

punto de fluidez presenta un valor muy alto en predicción, y los demás indican buenas estimaciones para las variables en estudio.

3.5 MODELOS DE PREDICCIÓN DE PROPIEDADES DE DESTILADOS A PARTIR DEL PRODUCTO HIDROCRAQUEADO.

La figura 39 muestra el diagrama de obtención de muestras del proceso de HCK. En esta se observa que la obtención de las propiedades de sus productos destilados es propia de las muestras de balance o producto hidrocraqueado. Por esto se construyeron tres modelos PLS2 para tratar de predecir estas propiedades a partir de su producto hidrocraqueado. El número de muestras disponibles para la construcción de los modelos sólo corresponde a 3 para cada tipo de carga, no obstante, existen productos que aun no cuentan con la analítica suficiente y no se pudieron emplear.

Figura 39. Diagrama de proceso de HCK.



A partir de los espectros de absorción IR de los productos ó balances se aplicó la herramienta quimiométrica para predecir las propiedades de los cuatro nuevos

productos de la destilación. Para la fracción de Nafta (IBP-150°C) no se obtuvo modelos de predicción debido a su bajo rendimiento obtenido en HCK. Para la fracción Kero (150-257°C), Diesel (257-355°C) y UCO (355°C+) se realizaron tres modelos PLS individuales por tipo de producto. Las siguientes tablas muestran los resultados para los tres modelos PLS2 de los tres productos obtenidos a partir del espectros de absorción IR del producto balance de HCK.

3.5.1 Modelo PLS2 KERO. Para este modelo se emplearon 9 muestras para la calibración y 7 muestras para la validación externa.

Las propiedades obtenidas a partir de las muestras de balance o producto hidrocraqueado representan una ventaja del modelo PLS2 para la obtención de resultados de sus destilados. Las tablas 26, 27 y 28 muestran los parámetros de evaluación de los modelos.

Tabla 26. Parámetros de evaluación de modelo PLS2 Kero en Calibración

CALBRACION	RMSEC	SEC	BIAS	PENDIENTE	CORTE Y	CORRELAC	R2
DENSIDAD	0.001	0.001	0.000	0.999	0.001	0.999	0.999
GRAVEDAD API	0.191	0.202	0.000	0.998	0.087	0.999	0.998
IND REFRACCION A 20 C	0.001	0.001	0.000	1.005	-0.008	0.998	0.997
MONOAROM	0.637	0.676	0.000	0.992	0.068	0.996	0.992
IND CETANO	0.560	0.597	0.048	1.004	-0.094	0.997	0.994
PTO ANILINA	0.613	0.504	0.431	1.028	-0.489	0.999	0.998

Tabla 27. Parámetros de evaluación de modelo PLS2 Kero en Validación

VALIDACION	RMSEV	SEV	BIAS	PENDIENTE	CORTE Y	CORRELAC	R2
DENSIDAD	0.002	0.002	0.000	0.979	0.018	0.996	0.992
GRAVEDAD API	0.470	0.494	-0.063	0.974	0.872	0.993	0.986
IND REFRACCION A 20 C	0.002	0.002	-0.001	0.940	0.087	0.982	0.965
MONOAROM	1.034	1.096	0.039	0.987	0.161	0.990	0.980
IND CETANO	1.403	1.487	-0.184	0.948	1.566	0.980	0.961
PTO ANILINA	1.916	1.058	1.683	1.011	1.332	0.994	0.988

Tabla 28. Parámetros de evaluación de modelo PLS2 Kero en Predicción

PREDICION	RMSEP	SEP	BIAS	PENDIENTE	CORTE Y	CORRELAC	R2
DENSIDAD	0.003	0.003	-0.001	0.920	0.066	0.980	0.960
GRAVEDAD API	0.612	0.520	0.299	0.925	2.967	0.984	0.969
IND REFRACCION A 20 C	0.009	0.007	-0.007	1.686	-1.015	0.993	0.987
MONOAROM	1.822	1.342	-1.141	1.001	-1.153	0.963	0.928
IND CETANO	3.675	2.599	-0.032	0.709	10.444	0.522	0.273
PTO ANILINA	12.241	7.623	3.797	2.124	-35.228	0.998	0.995

Se obtienen 6 modelos de predicción por PLS2 a partir de los resultados de balance para predecir las propiedades de la fracción Kero. La predicción es buena teniendo en cuenta el RMSEP.

3.5.2 Modelo PLS2 DIESEL. Para este modelo se emplearon 10 muestras para la calibración y 9 muestras para la validación externa. Las tablas 29, 30 y 31 muestran los parámetros de evaluación de los modelos.

Tabla 29. Parámetros de evaluación de modelo PLS2 Diesel en Calibración

CALIBRACION	RMSEC	SEC	BIAS	PENDIENTE	CORTE Y	CORRELAC	R2
DENSIDAD	0.001	0.001	0.000	0.999	0.001	1.000	0.999
API	0.137	0.144	0.000	0.999	0.025	1.000	0.999
IR	0.001	0.001	0.000	0.994	0.009	0.994	0.988
MONOAR	0.573	0.273	-0.478	1.031	-0.714	1.000	0.999
DIAR	0.127	0.080	-0.093	1.037	-0.140	0.998	0.996
IND CETANO	0.513	0.541	0.000	0.997	0.128	0.999	0.997
PTO ANILINA	0.320	0.174	-0.154	1.005	-0.547	1.000	1.000

Tabla 30. Parámetros de evaluación de modelo PLS2 Diesel en Validación

VALIDACION	RMSEV	SEV	BIAS	PENDIENTE	CORTE Y	CORRELAC	R2
DENSIDAD	0.002	0.002	0.000	0.984	0.014	0.997	0.994
API	0.384	0.403	-0.039	0.978	0.613	0.997	0.994
IR	0.003	0.003	0.000	0.962	0.057	0.914	0.835
MONOAR	1.553	1.570	-0.467	1.043	-0.717	0.960	0.922
DIAR	0.335	0.347	-0.073	1.033	-0.107	0.956	0.914
IND CETANO	1.942	2.008	-0.376	0.964	1.353	0.982	0.964
PTO ANILINA	0.370	0.382	-0.141	0.933	3.306	1.000	1.000

Tabla 31. Parámetros de evaluación de modelo PLS2 Diesel en Predicción

PREDICCION	RMSEP	SEP	BIAS	PENDIENTE	CORTE Y	CORRELAC	R2
DENSIDAD	0.006	0.006	-0.002	0.866	0.115	0.944	0.891
API	1.285	1.007	0.448	0.864	4.549	0.948	0.899
IR	0.006	0.005	-0.001	0.969	0.044	0.920	0.846
MONOAR	3.678	1.844	-2.120	0.553	0.555	0.864	0.746
DIAR	0.355	0.269	-0.073	0.809	0.142	0.974	0.948
IND CETANO	5.639	3.020	3.091	0.688	18.884	0.880	0.775
PTO ANILINA	9.700	4.255	2.196	0.473	36.456	0.759	0.576

Siete parámetros fueron correlacionados por PLS2. Como muestran los resultados a partir del RMSEP se puede establecer que los modelos permiten la predicción aceptable para las propiedades de Diesel.

3.5.3 Modelo PLS2 UCO. Para este modelo se emplearon 13 muestras para la calibración y 8 muestras para la validación externa. Las tablas 32, 33 y 34 muestran los parámetros de evaluación de los modelos.

Tabla 32. Parámetros de evaluación de modelo PLS2 UCO en Calibración

CALIBRACION	RMSEC	SEC	BIAS	PENDIENTE	CORTE Y	CORREL	R2
DENSIDAD UCO	0.001	0.001	0.000	0.996	0.004	0.998	0.996
API UCO	0.270	0.281	0.000	0.995	0.131	0.998	0.995
IN REF UCO	0.001	0.001	0.000	1.042	-0.062	0.999	0.998
MONOAR UCO	0.098	0.102	0.000	0.997	0.006	0.999	0.997
DIAR UCO	0.046	0.048	0.000	0.992	0.005	0.996	0.992
TRIAR UCO	0.042	0.044	0.000	0.983	0.005	0.992	0.983
TETRAR UCO	0.056	0.059	0.000	0.966	0.010	0.983	0.966
PTO ANILINA UCO	0.943	0.948	-0.346	1.078	-7.723	0.999	0.999

Tabla 33. Parámetros de evaluación de modelo PLS2 UCO en Validación

VALIDACION	RMSEV	SEV	BIAS	PENDIENTE	CORTE Y	CORREL	R2
DENSIDAD UCO	0.004	0.004	-0.001	1.018	-0.017	0.985	0.970
API UCO	0.762	0.772	0.175	1.021	-0.419	0.984	0.968
IN REF UCO	0.004	0.004	-0.001	1.043	-0.066	0.963	0.927
MONOAR UCO	0.517	0.527	-0.106	0.982	-0.066	0.963	0.928
DIAR UCO	0.128	0.133	-0.009	0.992	-0.004	0.970	0.940
TRIAR UCO	0.085	0.088	-0.005	0.946	0.011	0.966	0.933
TETRAR UCO	0.206	0.213	-0.022	0.888	0.012	0.801	0.642
PTO ANILINA UCO	2.425	2.484	0.770	0.988	1.935	0.974	0.948

Tabla 34. Parámetros de evaluación de modelo PLS2 UCO en Predicción

PREDICCION	RMSEP	SEP	BIAS	PENDIENTE	CORTE Y	CORREL	R2
DENSIDAD UCO	0.007	0.005	-0.005	0.916	0.070	0.972	0.945
API UCO	1.142	0.891	0.780	0.903	3.527	0.977	0.955
IN REF UCO	0.003	0.003	-0.001	1.049	-0.074	0.920	0.847
MONOAR UCO	0.537	0.567	0.083	0.890	0.381	0.940	0.884
DIAR UCO	0.155	0.164	0.021	0.839	0.139	0.953	0.908
TRIAR UCO	0.087	0.072	-0.055	0.898	-0.016	0.966	0.932
TETRAR UCO	0.455	0.427	0.218	0.720	0.333	0.576	0.332
PTO ANILINA UCO	2.068	2.308	0.124	0.751	23.660	0.955	0.911

Se obtienen 8 parámetros modelados a partir de PLS2 con resultados buenos en predicción de las propiedades de UCO a partir de los productos balance de HCK.

4. CONCLUSIONES

La espectroscopía FT-MIR-ATR es una técnica que puede ser usada para la cuantificación de parámetros fisicoquímicos de cargas y productos del proceso de hidrocracking de gasóleos de vacío HCK, con la ventaja de ser un método de medición rápido, repetible, económico, que emplea cantidades mínimas de muestra, no destructivo, que puede ser empleado para la construcción de modelos de predicción con alta confiabilidad y medición simultánea de varias propiedades. Sus predicciones son comparables con los métodos de referencia por sus características de repetibilidad y reproducibilidad.

Se realizó un diseño de experimentos 2^3 factorial full para establecer las mejores condiciones de repetibilidad en el rango de medición de espectros MIR-ATR, con las variables temperatura, resolución y número de scans, tomando como respuesta el valor de rango máximo con repetibilidad menor al 5% en tres regiones de máxima absorbancia, obteniendo como valores óptimos una resolución de 4cm^{-1} , número de scans de 30 y una temperatura 30°C . De acuerdo a esto se estableció la temperatura del laboratorio, que es aproximadamente de 20°C , como la mejor condición.

Se propuso un método de ajuste de línea base de los espectros MIR-ATR para obtener la mayor región de repetibilidad máxima en un 5%, y se comparó con dos métodos establecidos por el software The Unscrambler. Se encontró que el método propuesto mejora la repetibilidad incluso desde un 3%, y se estableció para la construcción de los modelos de predicción.

Se compararon dos modos de obtención de las matrices de validación y calibración a partir del algoritmo K-means y la estimación de la distancia Euclidiana y de correlación de Pearson, para la construcción del modelo de balances o producto de HCK, con la asignación de una región en la gráfica de scores para PC 1 y PC2, que mantienen una distribución uniforme en la influencia de las muestras y que agrupa todos los tipos de carga empleados para la obtención de sus productos.

Se construyó un modelo PLS2 para muestras de balance o producto de HCK, que permite la predicción simultánea de 14 propiedades fisicoquímicas, gracias a las relaciones encontradas entre las propiedades de balance y se analizaron los parámetros de evaluación en las etapas de calibración, validación cruzada y predicción con muestras externas.

Se construyeron 6 modelos PLS1 para las cargas VGO de HCK debido a que se mantienen parámetros propios de los crudos originales, y se analizaron los parámetros de evaluación de cada modelo en las etapas de calibración, validación cruzada y predicción con muestras externas.

Se construyeron modelos PLS2 para las muestras de kerosene correspondiente a la destilación de los balances en el rango de 150-257°C, diesel correspondiente a la destilación de los balances en el rango de 257-355°C, UCO correspondiente al residuo de la destilación de los balances en el rango de 370°C+ los cuales permiten la medición simultánea de sus propiedades fisicoquímicas, y se analizaron los parámetros de evaluación en las etapas de calibración, validación cruzada y predicción con muestras externas.

Se realizó una aplicación de los modelos de balance para 12 muestras empleadas para el análisis de repetibilidad y se encontró que sus resultados no presentan variaciones entre sí superiores a 3,5 % a excepción del punto de fluidez que alcanzó el 5.47% de variación, sin embargo, el resultado estima de manera adecuada la tendencia del punto de fluidez del producto.

Los modelos de predicción pueden ser empleados para el seguimiento de las propiedades físico-químicas de las muestra producto de dos procesos de HCK de alta y media conversión y su alimento, en corto tiempo y con una buena aproximación.

Se construyeron tres modelos de predicción de propiedades de destilados a partir del producto hidrocraqueado. Teniendo en cuenta que sólo algunos balances fueron destilados y obtenidas las propiedades de sus fracciones, el número de muestras empleadas para la construcción de los modelos de predicción PLS2 es muy bajo. Sin embargo, los resultados muestran una buena respuesta a la predicción para algunas de las propiedades fisicoquímicas.

5. RECOMENDACIONES

Por la baja cantidad de muestras para los productos de la destilación y de los gasóleos de vacío de los crudos, es importante adicionar más muestras para mejorar la representatividad y la significancia estadística de los modelos, actualizarlos continuamente y mejorar su capacidad predictiva.

Construir modelos independientes PLS1 para comparar la capacidad predictiva de los PLS2 para los tipos de muestras en que fueron aplicados.

Para la aplicación de los modelos es importante realizarlo con muestras de la misma naturaleza que la aplicada para las respectivas calibraciones, así como tener en cuenta los pretratamientos realizados para las muestras de los modelos y las condiciones de toma de espectros MIR-ATR.

Aumentar la cantidad de muestras de balance destiladas para mejorar la construcción de modelos en la predicción de las propiedades de sus destilados.

BIBLIOGRAFÍA

Aske, N., & Kallevik, H. (2001). Determination of Saturate, Aromatic, Resin and Asphaltenic (SARA) components in crude Oils by Means of Infrared and Near – Infrared Spectroscopy. *Energy & Fuels* , 1304-1312.

Blanco, M., MasPOCH, S., Villarroya, I., Peralt, X., González, M., & Torres, J. (2000). Determination of the penetration value of bitumens by Near Infrared Spectroscopy. *Analist* , 1823-1828.

Bueno, A. (2008). Caracterización de corrientes de la planta de Aromáticos de la GCB mediante espectroscopía NIR y métodos quimiométricos de análisis. *Tesis de Maestría en Química* . Bucaramanga, Santander, Colombia: Universidad Industrial de Santander.

Chung, H., Choi, H., & Ku, M. (1999). Rapid identification of petroleum products by Near- Infrared Spectroscopy bull. *Bulletin of the Korean Chemical Society* , 1021-1025.

Cruz, S., Rothenberg, G., & Westernhuis, J. (2005). Tackling calibration problems of spectroscopic analysis in high-throughput experimentation. *Analytical Chemistry* , 2227-2234.

Ecopetrol S.A. (s.f.). inicio/Clientes/Comercio Internacional/Productos. Recuperado el 6 de Febrero de 2012, de <http://www.ecopetrol.com.co/categoria.aspx?catID=129>

Falla, F., Larini, C., Le Roux, G., Quina, F., Moro, L., & Nascimento, C. (2006). Characterization of crude petroleum by NIR. *Journal of Petroleum Science and Engineer* , 127-137.

Gary, J. H., & Handwerk, G. E. (1984). *Petroleum Refining: Technology and Economics*. New York: Marcel Dekker.

Hannisdal, A., Hemmingsen, P., & Sjöblom, J. (2005). Grup-type Analysis of Heavy Crude Oils Using Vibrational Spectroscopy in combination With Multivariate Analysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research* , 1349-1357.

Jones, D., & Pujado, P. (2006). *handbook of petroleum Processing*. Springer.

Keller, R., Mermet, J., & Otto, M. (1998). *Analytical Chemistry*. New York.: John Wiley & Sons.

Kerper, M. (1969). *The Scattering of light and other Electromagnetic Radiation*. New York: Academic Press.

Kurtz, J. S. (1936). The Refractivity Intercept and the Specific Refraction Equation of Newton, I: Development of the Refractivity Intercept and Composition with Specific Refraction Equation. *Journal of Franklin Institute* , 563-592.

Laidler, K., & Meiser, J. (1982). *Physical Chemistry*. Benjamin/Cummings Publishing Company.

Lamus, C. (2010). Uso de análisis multivariado en la determinación SARA de crudos mediante la espectroscopía NIR. *Tesis de Maestría* . Bucaramanga, Santander, Colombia: Universidad Industrial de Santander.

Macho Aparicio, s. (2002). Metodologías analíticas basadas en espectroscopía de infrarrojo y calibración multivariable. Aplicación a la industria petroquímica. *Tesis Doctoral en Química* . Terragona, España: Universitat Rovira i Virgili.

Magee, J., & Dolbear, G. (1988). *Petroleum Catalysts in Nontechnical Language*. Pennwell Books.

Massart, D., Vandeginste, B., Buydens, L., De Jong, S., Lewi, P., & Smeyers-Verbeke, J. (1998). *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics*. Amsterdam: Elsevier.

Norris, K. (1983). *Multivariate analysis of raw materials, in chemistry and world food supplies*. Oxford: Shemilt ed. Pergamon Press.

Orrego, J., Guzmán, A., Molina, D., & Mejía, E. (2011). Mid-infrared Attenuated Total Reflectance (MIR-ATR) Predictive Models for Asphaltene Contents in Vacuum Residua: Asphaltene Structure_Functionality Correlations Based on Partial Least-Squares Regression (PLS-R). *Energy Fuels* , 3678–3686.

Orrego, J., Mejía, E., Carbognani, L., Lopez, F., & Pereira, P. (2011). Quality Prediction from Hydroprocessing through Infrared Spectroscopy (IR). *Energy & Fuels* , 586–593.

Oyola, W. (2009). hydrocracking. *journal analytical chemistry* , 3, 234-245.

Pasquini, C. (2003). Near Infrared Spectroscopy: Fundamentals, Practical Aspects and Analytical Applications. *Journal of the Brazilian Chemical Society* , 198-219.

Riazi, M. (2005). *Characterization and Properties of Petroleum Fractions*. Philadelphia: ASTM.

Robinson, P., & Dolbear, G. (2006). *Hydrotreating and hydrocracking: Fundamentals*. in: *Practical Advances in Petroleum Processing*. New York: Springer-Verlag.

Rodriguez-Saona, L., Koca, N., & Harper, W. (2006). Rapid determination of Swiss cheese composition by Fourier transform infrared/attenuated total reflectance spectroscopy. *Journal of Dairy Science* , 1407-1412.

UNIVERSIDAD DE LA HABANA. (4 de Marzo de 2005). *DEPARTAMENTO DE QUÍMICA-FÍSICA.* Recuperado el 15 de Febrero de 2012, de UNIVERSIDAD DE LA HABANA:
http://www.fq.uh.cu/dpto/qf/docencia/pregrado/estruc_2/ir/descargas/1_ir_tecnica.pdf

Wold, S. (1995). chemometrics; what do we mean with it, and what do we want from it? *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* , 109-115.

Zanier-Szydowski, N., Quignard, A., Baco, F., Biguerd, H., Carpo, T., & Wahl, F. (1999). Control of Refining Processes on MID-Distillates by Near Infrared Spectroscopy. *Oil & gas Science and Technology* , 463-472.

Zhang, Z., & Ewing, G. (2002). Attenuated Partial Internal Reflection Infrared Spectroscopy. *Analytical Chemistry* , 2578–2583.

LISTA DE ANEXOS

ANEXOS A

MATRIZ DE CALIBRACIÓN	RTO NAFTA	RTO KERO	RTO DIESEL	RTO UCO	Densidad	Gravedad API	Índice de Refracción @ 20 °C	Punto de Fluidez (°C)	Viscosidad @ 100 °C	Viscosidad @ 50 °C	Mono aromáticos	Di aromáticos	Tri aromáticos	Tetra aromáticos
EB6	5.0	13.0	15.0	67.0	0.8871	27.9	0.000	0	0.00	0.00	4.01	0.38	0.15	0.09
FB5	4.0	14.0	20.0	62.0	0.8603	32.9	0.000	0	0.00	0.00	0.86	0.03	0.00	0.00
FB1	0.0	3.0	15.0	82.0	0.8899	27.4	0.000	0	0.00	0.00	3.54	0.21	0.09	0.00
GB7	0.0	3.0	12.0	85.0	0.8951	26.5	0.000	0	0.00	0.00	4.75	0.43	0.22	0.05
GB8	3.0	12.0	19.0	66.0	0.8649	32.0	0.000	0	0.00	0.00	0.86	0.05	0.03	0.00
GB4	2.0	6.0	15.0	77.0	0.8813	29.0	0.000	0	0.00	0.00	2.31	0.14	0.05	0.00
GB5	1.0	6.0	15.0	78.0	0.8830	28.7	0.000	0	0.00	0.00	2.54	0.18	0.08	0.05
HB2	6.0	25.0	21.0	48.0	0.8509	34.6	1.469	24	1.91	4.39	5.04	0.62	0.16	0.15
HB3	11.0	31.0	26.0	32.0	0.8326	38.4	1.460	-3	1.29	2.78	5.44	0.64	0.12	0.17
HB4	10.0	31.0	25.0	34.0	0.8334	38.2	1.459	3	1.39	2.83	4.19	0.37	0.09	0.16
HB8	7.0	25.0	23.0	45.0	0.8482	35.2	1.467	21	1.77	3.97	5.24	0.60	0.14	0.14
IB2	5.0	32.0	28.0	35.0	0.8647	32.1	1.476	0	1.49	3.30	8.08	0.96	0.27	0.20
IB3	14.0	37.0	31.0	18.0	0.8447	35.9	1.466	-56	1.05	1.98	7.87	0.89	0.16	0.19
IB4	14.0	38.0	29.0	19.0	0.8425	36.4	1.464	-59	1.07	2.04	6.56	0.58	0.13	0.08
IB8	5.0	30.0	28.0	37.0	0.8686	31.3	1.478	-18	1.57	3.73	8.36	1.00	0.25	0.15
JB7	8.0	26.0	31.0	35.0	0.8730	30.5	1.480	-48	1.61	3.78	8.24	1.07	0.26	0.07
JB9	16.0	38.0	31.0	15.0	0.8449	35.9	1.466	-70	0.99	1.78	8.33	0.95	0.16	0.16
JB8	11.0	33.0	32.0	24.0	0.8573	33.5	1.471	-60	1.24	2.61	7.17	0.72	0.15	0.19
JB0	6.0	24.0	30.0	40.0	0.8804	29.1	1.484	-45	1.80	4.50	8.41	1.19	0.31	0.18
JB1	4.0	19.0	26.0	51.0	0.8975	26.0	1.493	-36	2.37	6.84	9.39	1.56	0.64	0.24
JB6	2.0	14.0	22.0	62.0	0.9124	23.5	1.501	-33	3.48	13.11	9.52	1.30	0.71	0.22
LB2	9.0	25.0	25.0	41.0	0.8672	31.6	1.477	0	1.61	3.74	6.96	0.88	0.21	0.14
LB3	16.0	36.0	27.0	21.0	0.8430	36.3	1.465	0	1.02	1.95	7.79	0.88	0.16	0.21
LB8	8.0	26.0	25.0	41.0	0.8703	31.0	1.478	0	1.67	3.91	7.48	0.94	0.24	0.19

Tabla de datos experimentales para la matriz calibración de balances

ANEXO B

RESULTADOS DE CALIBRACIÓN	RTO NAFTA	RTO KERO	RTO DIESEL	RTO UCO	Densidad	Gravedad API	Índice de Refracción @ 20 °C	Punto de Fluidez (°C)	Viscosidad @ 100 °C	Viscosidad @ 50 °C	Mono aromáticos	Di aromáticos	Tri aromáticos	Tetra aromáticos
EB6	5.0	13.0	15.0	67.0	0.8871	27.9	0.000	0	0.00	0.00	4.01	0.38	0.15	0.09
FB5	4.0	14.0	20.0	62.0	0.8603	32.9	0.000	0	0.00	0.00	0.86	0.03	0.00	0.00
FB1	0.0	3.0	15.0	82.0	0.8899	27.4	0.000	0	0.00	0.00	3.54	0.21	0.09	0.00
GB7	0.0	3.0	12.0	85.0	0.8951	26.5	0.000	0	0.00	0.00	4.75	0.43	0.22	0.05
GB8	3.0	12.0	19.0	66.0	0.8649	32.0	0.000	0	0.00	0.00	0.86	0.05	0.03	0.00
GB4	2.0	6.0	15.0	77.0	0.8813	29.0	0.000	0	0.00	0.00	2.31	0.14	0.05	0.00
GB5	1.0	6.0	15.0	78.0	0.8830	28.7	0.000	0	0.00	0.00	2.54	0.18	0.08	0.05
HB2	6.0	25.0	21.0	48.0	0.8509	34.6	1.469	24	1.91	4.39	5.04	0.62	0.16	0.15
HB3	11.0	31.0	26.0	32.0	0.8326	38.4	1.460	-3	1.29	2.78	5.44	0.64	0.12	0.17
HB4	10.0	31.0	25.0	34.0	0.8334	38.2	1.459	3	1.39	2.83	4.19	0.37	0.09	0.16
HB8	7.0	25.0	23.0	45.0	0.8482	35.2	1.467	21	1.77	3.97	5.24	0.60	0.14	0.14
IB2	5.0	32.0	28.0	35.0	0.8647	32.1	1.476	0	1.49	3.30	8.08	0.96	0.27	0.20
IB3	14.0	37.0	31.0	18.0	0.8447	35.9	1.466	-56	1.05	1.98	7.87	0.89	0.16	0.19
IB4	14.0	38.0	29.0	19.0	0.8425	36.4	1.464	-59	1.07	2.04	6.56	0.58	0.13	0.08
IB8	5.0	30.0	28.0	37.0	0.8686	31.3	1.478	-18	1.57	3.73	8.36	1.00	0.25	0.15
JB7	8.0	26.0	31.0	35.0	0.8730	30.5	1.480	-48	1.61	3.78	8.24	1.07	0.26	0.07
JB9	16.0	38.0	31.0	15.0	0.8449	35.9	1.466	-70	0.99	1.78	8.33	0.95	0.16	0.16
JB8	11.0	33.0	32.0	24.0	0.8573	33.5	1.471	-60	1.24	2.61	7.17	0.72	0.15	0.19
JB0	6.0	24.0	30.0	40.0	0.8804	29.1	1.484	-45	1.80	4.50	8.41	1.19	0.31	0.18
JB1	4.0	19.0	26.0	51.0	0.8975	26.0	1.493	-36	2.37	6.84	9.39	1.56	0.64	0.24
JB6	2.0	14.0	22.0	62.0	0.9124	23.5	1.501	-33	3.48	13.11	9.52	1.30	0.71	0.22
LB2	9.0	25.0	25.0	41.0	0.8672	31.6	1.477	0	1.61	3.74	6.96	0.88	0.21	0.14
LB3	16.0	36.0	27.0	21.0	0.8430	36.3	1.465	0	1.02	1.95	7.79	0.88	0.16	0.21
LB8	8.0	26.0	25.0	41.0	0.8703	31.0	1.478	0	1.67	3.91	7.48	0.94	0.24	0.19

Tabla de resultados para la calibración de muestras de balance

ANEXO C

RESULTADOS DE VALIDACIÓN	RTO NAFTA	RTO KERO	RTO DIESEL	RTO UCO	Densidad	Gravedad API	Indice de Refracción @ 20 °C	Punto de Fluidez (°C)	Viscosidad @ 100 °C	Viscosidad @ 50 °C	Mono aromáticos	Di aromáticos	Tri aromáticos	Tetra aromáticos
EB6	3.7	7.4	23.9	65.0	0.8869	27.9	1.479	-27	1.78	4.51	3.58	0.36	0.15	0.04
FB5	6.7	10.8	24.3	58.1	0.8640	32.2	1.465	-21	1.17	1.85	1.63	0.01	-0.05	0.00
FB1	2.8	2.0	19.2	76.0	0.8877	27.9	1.477	-13	2.04	5.84	3.14	0.25	0.15	0.04
GB7	1.7	2.1	17.3	78.8	0.8943	26.7	1.482	-9	2.43	7.64	4.66	0.49	0.27	0.08
GB8	5.6	8.8	24.3	61.3	0.8671	31.6	1.466	-15	1.21	1.86	1.19	-0.03	-0.05	-0.01
GB4	3.5	3.5	20.8	72.3	0.8814	29.0	1.474	-12	1.77	4.49	2.29	0.13	0.07	0.02
GB5	3.1	3.9	20.9	72.0	0.8826	28.8	1.475	-11	1.82	4.67	2.55	0.18	0.10	0.02
HB2	4.8	24.2	22.7	48.4	0.8510	34.7	1.465	26	1.61	3.28	5.01	0.61	0.17	0.15
HB3	10.9	32.8	24.6	31.7	0.8334	38.1	1.457	-8	1.11	1.77	5.70	0.59	0.09	0.16
HB4	10.3	28.6	24.8	36.3	0.8354	37.7	1.456	-6	0.99	1.12	4.27	0.38	0.02	0.12
HB8	5.6	25.1	22.6	46.7	0.8486	35.2	1.464	22	1.56	3.16	5.09	0.60	0.16	0.15
IB2	8.0	31.6	28.8	31.5	0.8628	32.5	1.476	-33	1.56	3.55	7.99	1.05	0.29	0.18
IB3	13.7	38.8	30.3	17.2	0.8431	36.2	1.466	-59	1.01	1.72	7.97	0.92	0.18	0.18
IB4	14.3	36.4	30.8	18.5	0.8410	36.6	1.463	-63	0.77	0.70	6.60	0.69	0.08	0.14
IB8	7.1	29.2	27.7	36.1	0.8673	31.6	1.478	-29	1.72	4.25	8.03	1.06	0.32	0.19
JB7	8.2	28.7	29.5	33.6	0.8711	30.9	1.480	-50	1.59	3.90	7.99	1.03	0.30	0.17
JB9	15.1	39.2	31.1	14.6	0.8457	35.8	1.467	-77	0.97	1.82	8.40	0.95	0.18	0.18
JB8	11.5	32.6	31.4	24.5	0.8567	33.6	1.472	-61	1.09	1.83	7.06	0.83	0.17	0.14
JB0	6.1	23.3	27.5	43.1	0.8822	28.8	1.485	-44	1.91	5.27	8.02	1.06	0.35	0.16
JB1	2.9	19.4	24.6	53.1	0.9006	25.4	1.496	-37	2.62	8.42	9.94	1.39	0.55	0.21
JB6	0.7	12.5	22.3	64.5	0.9152	22.7	1.502	-37	3.00	10.14	10.02	1.41	0.61	0.20
LB2	8.7	25.1	27.0	39.2	0.8666	31.8	1.475	-44	1.54	3.80	6.84	0.81	0.23	0.14
LB3	15.1	33.8	27.0	24.1	0.8453	35.9	1.464	-72	1.10	2.70	7.66	0.78	0.15	0.17
LB8	8.2	26.9	27.1	37.7	0.8679	31.6	1.477	-41	1.65	4.21	7.59	0.94	0.28	0.16

Tabla de resultados para la validación cruzada

ANEXO D

RESULTADOS DE PREDICCIÓN	RTO NAFTA	RTO KERO	RTO DIESEL	RTO UCO	Densidad	Gravedad API	Índice de Refracción @ 20 °C	Punto de Fluidez (°C)	Viscosidad @ 100 °C	Viscosidad @ 50 °C	Mono aromáticos	Di aromáticos	Tri aromáticos	Tetra aromáticos
EB3	5.6	16.6	21.5	56.2	0.8636	32.2	0.000	0	0.00	0.00	1.66	0.01	-0.08	-0.01
EB5	27.4	40.2	24.8	7.7	0.7905	46.3	0.000	0	0.00	0.00	0.99	-0.55	-0.53	-0.02
EB7	7.0	18.8	22.1	52.1	0.8613	32.7	0.000	0	0.00	0.00	2.50	0.11	-0.04	0.01
EB8	16.2	31.2	25.4	27.2	0.8277	39.1	0.000	0	0.00	0.00	2.30	-0.09	-0.24	0.01
EB9	6.2	17.8	22.0	53.9	0.8645	32.1	0.000	0	0.00	0.00	2.40	0.11	-0.04	0.01
EB0	12.2	25.0	23.2	39.6	0.8414	36.5	0.000	0	0.00	0.00	1.96	-0.08	-0.18	0.00
EB1	19.8	37.5	27.5	15.2	0.8142	41.7	0.000	0	0.00	0.00	2.70	-0.09	-0.29	0.03
FB2	16.7	29.0	21.9	32.3	0.8215	40.3	0.000	0	0.00	0.00	1.63	-0.23	-0.28	0.01
FB6	7.0	16.4	18.8	57.8	0.8545	34.0	0.000	0	0.00	0.00	1.33	-0.09	-0.11	0.00
FB7	9.1	19.7	20.0	51.3	0.8466	35.5	0.000	0	0.00	0.00	1.28	-0.13	-0.16	0.00
FB8	18.8	31.9	22.5	26.8	0.8146	41.7	0.000	0	0.00	0.00	1.86	-0.23	-0.30	0.02
FB9	13.2	24.6	21.0	41.2	0.8324	38.2	0.000	0	0.00	0.00	1.25	-0.22	-0.24	0.00
GB6	9.4	20.3	20.0	50.3	0.8472	35.4	0.000	0	0.00	0.00	2.05	-0.01	-0.11	0.02
HB1	-4.8	15.7	21.7	67.4	0.8790	29.3	1.481	75	2.51	6.21	5.50	0.90	0.38	0.17
HB5	2.3	23.5	23.3	50.9	0.8561	33.7	1.469	41	1.79	3.72	5.15	0.70	0.22	0.16
HB6	-1.8	19.4	22.7	59.7	0.8715	30.7	1.478	59	2.30	5.59	5.92	0.91	0.35	0.18
HB7	1.0	22.7	23.6	52.7	0.8605	32.8	1.472	46	1.91	4.13	5.37	0.76	0.26	0.16
HB9	2.5	22.8	22.7	52.1	0.8566	33.6	1.469	39	1.81	3.88	5.11	0.68	0.22	0.16
IB1	1.5	19.7	25.4	53.3	0.8922	26.9	1.491	-11	2.44	7.12	8.47	1.22	0.47	0.19
IB5	5.5	26.9	28.1	39.5	0.8742	30.3	1.482	-24	1.91	4.98	8.23	1.12	0.36	0.19
IB6	3.2	25.2	28.1	43.5	0.8855	28.2	1.490	-13	2.35	6.74	9.53	1.38	0.50	0.23
IB7	5.0	25.9	27.7	41.4	0.8748	30.2	1.482	-21	1.91	4.92	7.89	1.07	0.35	0.18
JB4	1.7	12.2	21.2	64.9	0.9113	23.5	1.500	-37	2.92	9.82	9.47	1.33	0.57	0.19
JB2	4.9	23.1	27.1	44.9	0.8890	27.6	1.490	-41	2.21	6.55	9.07	1.24	0.45	0.19
JB1	4.2	21.6	26.6	47.6	0.8868	27.9	1.487	-38	2.01	5.54	7.64	1.02	0.36	0.15
JB3	5.4	25.8	28.7	40.1	0.8852	28.3	1.489	-41	2.10	6.00	9.23	1.27	0.44	0.20
JBP	3.2	20.1	26.1	50.5	0.8939	26.6	1.492	-36	2.26	6.66	8.38	1.16	0.43	0.17
JB3	2.4	18.6	25.5	53.5	0.9037	24.8	1.498	-35	2.68	8.54	9.91	1.42	0.56	0.21
JB4	3.3	18.8	25.1	52.8	0.8951	26.4	1.492	-37	2.31	6.93	8.30	1.14	0.43	0.16
JB5	3.5	19.9	25.7	50.8	0.8947	26.5	1.492	-37	2.34	7.06	8.74	1.21	0.46	0.18
LB1	0.3	13.4	22.2	64.1	0.9018	25.1	1.494	0	2.61	7.98	7.73	1.10	0.46	0.16
LB4	15.0	33.6	27.7	23.7	0.8415	36.6	1.461	0	0.74	0.86	5.95	0.54	0.03	0.12
LB6	4.0	18.7	23.2	54.1	0.8880	27.8	1.487	0	2.30	6.96	8.04	1.08	0.41	0.17

Tabla de resultados para la predicción de muestras de balance.