

**PREDICCIÓN DE PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE COQUES OBTENIDOS
EN PROCESOS DE CONVERSIÓN DE FONDOS DE VACÍO USANDO
ESPECTROSCOPIA RAMAN Y QUIMIOMETRÍA**

LAURA SOFÍA MOSCOSO ALMEIDA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIALDE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2016**

**PREDICCIÓN DE PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE COQUES OBTENIDOS
EN PROCESOS DE CONVERSIÓN DE FONDOS DE VACÍO USANDO
ESPECTROSCOPIA RAMAN Y QUIMIOMETRÍA**

LAURA SOFÍA MOSCOSO ALMEIDA

Trabajo de grado para optar al título de Químico

Director

RAFAEL CABANZO HERNÁNDEZ

Físico, M.Sc.

Co-director

ADAN YOVANI LEÓN BERMÚDEZ

Químico, Ing. Químico, M.Sc.

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

BUCARAMANGA

2016

A Elohim el amoroso y poderoso,
A mi madre Teresa Almeida Rondón

“Fortaleza para alzarme contra el miedo y seguir adelante a despecho de la incertidumbre, sin garantías ni recompensas”

AGRADECIMIENTOS

Agradezco de manera muy especial a mi padre **Elohim, el Gran Yo Soy, El eterno**; pues lo que soy y lo que anhelo ser lo debo todo a Él, quien me ciñe de fuerza y despeja mi camino.

A mi familia por ser la razón de mis esfuerzos y desactivar en mí toda opción de abandonar cuando hay tormentas. Gracias a mi madre **Teresa** por apoyarme a extender mis alas hacia esta meta. A mis hermanos **Lina, Felipe, Daniel, Osquitar** y a mi abuela **Sofía** por creer en mí.

A **Diego Fernando Rivera Osorio** por dibujar tantas sonrisas en mi rostro, por acompañarme en este proceso y por hacer mágico y especial cada momento desde el día en que se cruzaron nuestros caminos.

A **Liliana Bernal y a su familia**, a la señora **Senaida Fernández**, por enseñarme lo que significa la bondad. A **Ana Barrera** y **Juan Ramírez** por su agradable compañía en la universidad y su amistad.

A los magister **Rafael Cabanzo Hernández** y **Adán Yovani León Bermúdez** por compartir sus conocimientos y experiencia conmigo, por su gestión y colaboración para la ejecución del proyecto.

Al **Laboratorio de Espectroscopia Atómica Molecular del parque tecnológico de Guatiguara – LEAM**, por permitirme el uso de su equipo Raman para el desarrollo de la investigación.

A la **Universidad Industrial de Santander**, por acogerme a la comunidad UIS y darme la oportunidad de transformar mi realidad.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	16
1.OBJETIVOS.....	19
1.1 OBJETIVO GENERAL	19
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	19
2.FUNDAMENTO TEÓRICO	20
2.1 FRACCIONAMIENTO DEL CRUDO A NIVEL INDUSTRIAL.....	20
2.2 FONDOS DE VACÍO.....	20
2.3 COQUE DE PETRÓLEO	21
2.4 USOS DEL COQUE.....	22
2.5 ANÁLISIS PRÓXIMO.....	22
2.5.1 Material volátil (MV)	22
2.5.2 Cenizas (CZ).....	23
2.5.3 Carbono fijo (CF).....	23
2.5.4 Poder calorífico (P. Cal)	23
2.6 QUIMIOMETRÍA	23
2.6.1 Pretratamientos de los datos obtenidos con los métodos instrumentales.....	24
2.6.2 Componentes principales.....	26
2.6.3 Regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS, partial least squares regression)	27
2.6.4 Verificación de los modelos y selección del número de factores	28
2.7 ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	29
3. ESTADO DEL ARTE.....	32
4. SECCIÓN EXPERIMENTAL.....	36
4.1 ETAPA I: SELECCIÓN DE MUESTRAS.....	36
4.2 ETAPA II: MEDICIÓN DE ESPECTROS RAMAN.....	37
4.2.1 Parámetros de operación en el equipo	38
4.2.2 Verificación del desempeño del equipo.....	38
4.2.3 Preparación de las muestras	39

4.3 ETAPA III: CONSTRUCCIÓN DE MODELOS MULTIVARIABLES.....	42
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	44
5.1 SELECCIÓN DE MUESTRAS	44
5.2 VERIFICACIÓN DEL EQUIPO.....	44
5.3 ANÁLISIS ESPECTROS RAMAN.....	47
5.4 ANÁLISIS POR COMPONENTES PRINCIPALES (PCA).....	48
5.5 MÍNIMOS CUADRADOS PARCIALES (PLS)	51
5.5.1 Carbono fijo.....	52
5.5.1.1 Varianza explicada.....	52
5.5.1.2 Coeficientes de regresión	53
5.5.1.3 Predicho vs. Referencia	54
5.5.2 Material volátil	55
5.5.2.1 Varianza explicada.....	56
5.5.2.2 Coeficientes de regresión	57
5.5.2.3 Predicho vs. Referencia	58
5.5.3 Poder calorífico	58
5.5.3.1 Varianza explicada.....	59
5.5.3.2 Coeficientes de regresión	60
5.5.3.3 Predicho vs Referencia	61
5.5.4 Cenizas	61
5.5.4.1 Varianza explicada.....	61
5.5.4.2 Coeficientes de regresión	63
5.5.4.3 Predicho vs Referencia	64
5.5.5 Validación de los modelos PLS.....	64
5.5.5.1 Validación del modelo PLS para la predicción de CF	65
5.5.5.2 Validación del modelo PLS para la predicción de MV	68
5.5.5.3 Validación del modelo PLS para la predicción de PCal	70
5.5.5.4 Validación del modelo PLS para la predicción de cenizas.....	72
5.5.6 Errores globales.....	75
5.5.7 Efecto de la variación de intensidad sobre la capacidad de predicción	76

6. CONCLUSIONES	78
7. RECOMENDACIONES	80
8. REFERENCIAS	81
BIBLIOGRAFÍAS.....	88
ANEXOS.....	95

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Análisis próximo y poder calorífico de las muestras de coque.....	37
Tabla 2. Promedio y desviación estándar de las intensidades en los puntos máximos de las bandas D y G.	44
Tabla 3. Porcentajes de varianza acumulada (acum.) y explicada (exp.) para el modelo de CF.	53
Tabla 4. Porcentajes de varianza acumulada (acum.) y explicada (exp.) para el modelo de MV.....	56
Tabla 5. Porcentajes de varianza acumulada (acum.) y explicada (exp.) para el modelo de PCal.	59
Tabla 6. Porcentajes de varianza acumulada (acum.) y explicada (exp.) para el modelo de CZ.	62
Tabla 7. Parámetros estadísticos de los modelos PLS de predicción iniciales y finales de CF, MV, PCal y CZ. RMSEC: error de calibración, RMSECV: error de validación cruzada. *Parámetros de validación.....	65
Tabla 8. Validación interna del modelo de predicción para %CF.....	65
Tabla 9. Validación externa del modelo de predicción para %CF.....	67
Tabla 10. Validación interna del modelo de predicción para %MV.	68
Tabla 11. Validación externa del modelo de predicción para %MV.....	69
Tabla 12. Validación interna del modelo de predicción para PCal.....	70
Tabla 13. Validación externa del modelo de predicción para PCal.....	72
Tabla 14. Validación interna del modelo de predicción para %CZ.....	72
Tabla 15. Validación externa del modelo de predicción para %CZ.....	74
Tabla 16. Porcentaje del error global de predicción del modelo para cada propiedad de las muestras de coque.....	75
Tabla 17. Propiedades predichas para 5 pastillas de una muestra de coque.....	77

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Espectros Raman de coque (rojo) y grafito (azul).	31
Figura 2. Esquema del desarrollo de la metodología.....	36
Figura 3. Espectrómetro Labram HR Evolution marca Horiba Scientific.....	38
Figura 4. Al lado izquierdo elementos usados para la elaboración de pastillas de coque, al lado derecho se observa la prensa con la cual se elaboraron las pastillas de coque.	39
Figura 5. Pastillas de coque acomodadas en portaobjetos, enumeradas según la muestra y protegidas con cajas petri para posterior medición de espectros Raman.	39
Figura 6. A la izquierda, muestra de coque enfocada con microscopio para hallar la región de incidencia del láser, al lado derecho se observa la vista microscópica de la superficie de una de las pastillas de coque.....	41
Figura 7. Espectros Raman originales de las 67 muestras de coque.	41
Figura 8. Espectros Raman normalizados para muestras de coque (corrección de línea base, normalización promedio).	42
Figura 9. Prueba de repetibilidad (por corrimientos) del espectrómetro Labram HR Evolution marca Horiba Scientific.	46
Figura 10: Gráfica varianza explicada para PCA.	49
Figura 11: Gráfica de Influencia de las muestras en los modelos.....	50
Figura 12: Gráfica de cargas lineal para variables X (números de onda).	51
Figura 13. Gráfica de varianza explicada para modelo final de CF. Curva azul: varianza de calibración, curva roja: varianza de validación.	52
Figura 14. Gráfica de coeficientes de regresión para el modelo final de CF.....	53
Figura 15. Gráfica de CF predicho vs CF de referencia para modelo final. Curva roja: datos de validación, curva azul: datos de calibración.	55
Figura 16. Gráfica de varianza explicada para modelo final de MV. Curva azul: varianza de calibración, curva roja: varianza de validación.	56
Figura 17. Gráfica de coeficientes de regresión para el modelo final de MV.	57

Figura 18. Gráfica de MV predicho vs MV de referencia para modelo final. Curva roja: datos de validación, curva azul: datos de calibración.	58
Figura 19. Gráfica de varianza explicada para modelo final de PCal. Curva azul: varianza de calibración, curva roja: varianza de validación.	59
Figura 20. Gráfica de coeficientes de regresión para el modelo final de PCal.....	60
Figura 21. Gráfica de PCal predicho vs PCal de referencia para modelo final. Curva roja: datos de validación, curva azul: datos de calibración.....	61
Figura 22. Gráfica de varianza explicada para modelo final de CZ. Curva azul: varianza de calibración, curva roja: varianza de validación.	62
Figura 23. Gráfica de coeficientes de regresión para el modelo final de CZ.....	63
Figura 24. Gráfica de CZ predicho vs CZ de referencia para modelo final. Curva roja: datos de validación, curva azul: datos de calibración.	64
Figura A.1. Gráfica de varianza explicada inicial para modelo de CF. Curva azul: varianza explicada de calibración, curva roja: varianza explicada de validación. ..	95
Figura A.2. Gráfica de coeficientes de regresión para el modelo inicial de CF.	96
Figura A.3. Gráfica inicial de CF predicho vs CF de referencia. Curva roja: datos de validación, curva azul: datos de calibración.	97

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A. GRÁFICAS PLS INICIALES PARA CARBONO FIJO	95
A.1 VARIANZA EXPLICADA.....	95
A.2 COEFICIENTES DE REGRESIÓN.....	96
A.3 PREDICHO VS. REFERENCIA.....	97

RESUMEN

TITULO: PREDICCIÓN DE PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE COQUES OBTENIDOS EN PROCESOS DE CONVERSIÓN DE FONDOS DE VACÍO USANDO ESPECTROSCOPIA RAMAN Y QUIMIOMETRÍA*

AUTOR: MOSCOSO ALMEIDA, Laura Sofía**

PALABRAS CLAVE: Coque de petróleo, análisis multivariable, quimiometría, espectroscopia Raman, fondos de vacío.

DESCRIPCIÓN: En el presente trabajo se combinaron los beneficios de la quimiometría con la facilidad y rapidez de la técnica espectroscópica Raman, para el desarrollo de cuatro modelos que predicen propiedades fisicoquímicas en coque de petróleo de manera confiable y en cortos periodos de tiempo. Mediante el análisis por componentes principales (PCA) y por mínimos cuadrados parciales (PLS) se determinó la correlación entre las señales espectrales y los valores experimentales de análisis próximo y poder calorífico, a partir del análisis de 56 muestras de coque obtenidas en procesos de conversión de fondos de vacío procesados bajo condiciones de craqueo térmico e hidroconversión. Las propiedades de carbono fijo, material volátil, poder calorífico y cenizas de cada muestra fueron determinados en trabajos previos usando los estándares establecidos por American Society for Testing and Materials (ASTM). Los parámetros estadísticos obtenidos en los cuatro modelos PLS finales mostraron datos bien ajustados a los modelos, todos los coeficientes de correlación (R^2) entre valores de referencia y predichos estuvieron por encima de 0.95, los errores cuadráticos promedio de validación obtenidos fueron bajos (inferiores a 1.00), la validación cruzada interna para cada uno de los modelos PLS demostró resultados satisfactorios en la predicción de propiedades fisicoquímicas de CF, MV, PCal y CZ, con bajos porcentajes de error (en promedio inferiores al 2.00%). Así mismo los errores globales reportados para los modelos de predicción de CF, MV y PCal son inferiores al 5.00% y confirman la confiabilidad de estos modelos. A pesar de los buenos parámetros estadísticos obtenidos en el modelo propuesto para cenizas, se consideró un modelo de predicción no confiable, pues presenta un porcentaje de error global alto teniendo en cuenta que el intervalo en el cual se encuentran los datos experimentales de esta propiedad es de 3.33 ± 1.88 .

*Proyecto de grado

**Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director: Rafael Cabanzo Hernández

ABSTRACT

TITLE: PHYSICAL-CHEMICAL PROPERTIES PREDICTION FOR PETCOKE OBTAINED FROM VACUUM RESIDUA CONVERSION PROCESSES USING RAMAN SPECTROSCOPY AND CHEMOMETRICS*

AUTHOR: MOSCOSO ALMEIDA, Laura Sofía**

KEYWORDS: Petroleum coke, multivariant analysis, chemometrics, Raman spectroscopy, vacuum residua.

DESCRIPTION: In this work, the benefits of chemometrics were combined with the ease of use and speed of Raman spectroscopy for the development of four models able to predict physical-chemical properties in a fast and reliable way for petroleum coke samples. By employing principal component analysis (PCA) and partial least square regression (PLS) the correlation between spectral data and the experimental values for heat of combustion and proximate analysis was found from 56 samples of petroleum coke obtained from hydrothermal and thermal cracking conversion processes of vacuum residua. The properties fixed carbon (CF), volatile matter (MV), heat of combustion (PCal) and ashes (CZ) for each sample were determined in previous works according to the standards established by the American Society for Testing and Materials (ASTM). The statistical parameters obtained in the four final PLS models showed adequate adjustment of data to the models; all correlation coefficients (R^2) among reference and predicted values were above 0.95, mean square errors of validation were low (below 1.00), cross validation for all PLS models showed satisfying results in the prediction of the properties CF, MV, PCal and CZ with low error percentages (below 2.00% in average). Likewise, the reported global errors for the CF, MV and PCal prediction models are less than 5.00% and confirm the reliability of these models. In spite of having obtained appropriate statistical parameters for the CZ prediction model, it was regarded as a non-reliable prediction model, since it showed a high global error taking into account that the range in which this property's experimental values were measured was 3.33 ± 1.88 .

* Final year project

**Faculty of Science. School of Chemistry. Director: Rafael Cabanzo Hernández

INTRODUCCIÓN

A nivel mundial la mayor parte de la energía suministrada proviene del petróleo, pues de él se derivan varios productos, siendo de especial interés el crudo liviano [1]cuyas reservas han venido disminuyendo [2].En consecuencia, actualmente la mayor parte de las reservas de petróleo en el mundo corresponden a hidrocarburos viscosos y pesados difíciles de procesar [3]. Con el propósito de satisfacer la demanda de energía se han venido desarrollando estudios y herramientas para el tratamiento de estas cargas en la industria del petróleo [4].

Entre los procesos de refinación del petróleo, direccionados hacia la obtención de combustibles de mayor valor agregado a partir de subproductos pesados, como son los fondos de vacío, las tecnologías de conversión juegan un papel importante, ya que permiten el procesamiento de estos residuos para la obtención de corrientes de bajo peso molecular y con bajos contenidos de contaminantes (heteroátomos y metales), como gasolina, diésel, combustible jet y lubricantes, entre otros.

No obstante, después del proceso de destilación al vacío se obtiene una fracción residual clasificada como fondo de vacío, en cuyo proceso de conversión se obtienen tres subproductos principales: gases, destilados y coque. Aun así, el rendimiento de estos productos depende de su naturaleza y composición SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos), la cual constituye un conjunto de especies livianas y poliaromáticas con un amplio intervalo de pesos moleculares. Adicionalmente, las especies más complejas contienen estructuras livianas y poliaromáticas unidas entre sí por enlaces térmicamente lábiles.

El coque es un material carbonoso sólido, que se puede obtener a partir del petróleo, o sus subproductos, durante el procesamiento térmico. A menudo se caracteriza por su alto contenido de carbono (95% en peso), su apariencia tipo

panal, su color de gris a negro y su insolubilidad en disolventes orgánicos como el tolueno [5]. Su alto poder calorífico y disponibilidad convirtieron este residuo en una materia prima para el sector industrial, principalmente para el sector de generación de energía eléctrica, siendo un combustible económico [6].

Cabe resaltar que las características del coque varían dependiendo de la fuente de crudo del que proviene y del método de obtención [7]. Adicionalmente, las propiedades fisicoquímicas del coque brindan información relevante para el uso final. Estas propiedades se conocen mediante el análisis próximo [8], que según la norma ASTM D-3172 se define como la determinación de cenizas, material volátil y carbono fijo. Adicionalmente, en el análisis próximo también se incluyen otras propiedades importantes como poder calorífico (ASTM D-5865). Aunque son análisis sencillos de realizar, la acelerada demanda industrial hace necesaria la obtención de resultados rápidos y fiables. Para esto es muy útil la quimiometría, siendo esta disciplina sobresaliente en el tratamiento de datos que transforman señales analíticas y datos más o menos complejos en información útil para el analista.

La quimiometría utiliza procesos de origen matemático, estadístico y otros procedentes del campo de la lógica formal para conseguir sus fines [9]. Existen varios métodos multivariantes, por ello la selección y aplicación de un método específico depende del objetivo propuesto, de las características de la muestra y de la complejidad del sistema estudiado. Por ejemplo, el análisis de componentes principales (PCA) permite tomar enormes cantidades de datos, que se pueden pensar irrelevantes o redundantes, y comprimirlos de manera que la información esencial sea retenida y mostrada más fácilmente que con los datos individuales. Por otra parte, la regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS) es una técnica que combina la captura de la máxima cantidad de varianza en las variables del predictor (X) (como por ejemplo, espectros) de la regresión de componentes parciales (PCR) con la búsqueda de un solo factor que correlaciona las variables

del predictor (X) con las variables predichas (Y) de la regresión lineal múltiple (MLR) [10].

Tradicionalmente, la quimiometría ha sido considerada dependiente de resultados instrumentales de laboratorio. Hay numerosas aplicaciones para la quimiometría con una amplia variedad de técnicas como espectroscopia de infrarrojo, espectroscopia atómica, espectrometría de masas, cromatografía y espectroscopia Raman, entre otras [10,11].

La espectroscopia Raman es óptima para ser usada en quimiometría ya que proporciona, en cortos periodos de tiempo, información química y estructural para la identificación y caracterización de compuestos orgánicos e inorgánicos. Además esta técnica tiene la ventaja de ser práctica y no destructiva. Los espectros obtenidos a partir de espectroscopia Raman pueden ser analizados simultáneamente para extraer una tendencia útil a partir de variables complejas, con lo cual se pueden desarrollar modelos de predicción sobre propiedades de interés. Para cumplir con estos propósitos, los espectros son ubicados en las filas de una matriz (X), con las columnas de estas matrices representando el cambio de intensidad a un número de onda espectral específico [12]. A partir de los datos obtenidos en la medición de propiedades fisicoquímicas y espectros Raman sobre varias muestras de coque, se puede realizar el análisis multivariable a través del cual es posible desarrollar modelos de predicción mediante un software especializado como *The Unscrambler X* [13].

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Desarrollar modelos matemáticos que permitan predecir propiedades fisicoquímicas (material volátil, carbono fijo, cenizas y poder calorífico) de coques obtenidos en procesos de conversión de fondos de vacío; mediante el uso de las técnicas de espectroscopia Raman y quimiometría.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1.2.1 Establecer los parámetros experimentales para obtener los espectros Raman (tiempo de integración, número de barridos (scans), rango espectral, objetivo del microscopio, rendija, láser usado) para las muestras de coque obtenidas en la conversión de fondos de vacío.

1.2.2 Adquirir los espectros Raman de muestras de coque de fondos de vacío bajo las condiciones previamente establecidas.

1.2.3 Desarrollar modelos de predicción de las propiedades fisicoquímicas: carbono fijo, material volátil, poder calorífico y cenizas, para los coques obtenidos en los procesos de conversión de fondos de vacío; mediante el uso de los datos espectroscópicos Raman y quimiometría con la técnica PLS (análisis por mínimos cuadrados parciales) desarrollados con el software The Unscrambler 10.3X.

2. FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1 FRACCIONAMIENTO DEL CRUDO A NIVEL INDUSTRIAL

A nivel industrial, el fraccionamiento se consigue por el método de rectificación. Las fracciones con punto de ebullición de hasta 350 °C se separan a presión atmosférica. Por lo general, durante la rectificación atmosférica se obtiene gasolina, nafta pesada, keroseno y diesel.

El residuo después de la destilación atmosférica se denomina "residuo atmosférico". Esta fracción, con puntos de ebullición por encima de 350 °C, suele ser destilada a presiones más bajas o al vacío. Después de una destilación al vacío a temperaturas equivalentes de 500 °C –550 °C se obtienen los denominados fondos de vacío [5].

2.2 FONDOS DE VACÍO

Los fondos de vacío son residuos que se obtienen después del proceso de destilación al vacío. Estos residuos contienen la mayoría de heteroátomos originales del petróleo y el peso molecular de sus constituyentes varía en un amplio rango [14]. Los fondos de vacío contienen desde hidrocarburos parafínicos y nafténicos hasta hidrocarburos aromáticos, además de contener cantidades significativas de heteroátomos como azufre, nitrógeno y oxígeno. Adicionalmente incluyen trazas de metales como níquel, vanadio, hierro, magnesio y calcio [14,15].

Los fondos de vacío pueden ser sometidos a procesos de conversión, con el fin de aumentar el rendimiento de los productos livianos. Tales procesos incluyen el

desasfaltado por solventes, la coquización, el visbreaking, el tratamiento y mezclado de residuos, cracking catalítico, cracking térmico entre otros; procesos que a su vez generan como producto o sub producto coque de petróleo [16,17].

2.3 COQUE DE PETRÓLEO

El coque es el co-producto residual de varios procesos térmicos utilizados en la refinación de petróleo y se genera al realizar tratamiento de cargas pesadas, como los fondos de vacío en los procesos de conversión, con el propósito de incrementar la producción de destilados de mayor valor agregado [5,18,19].

El coque está compuesto principalmente de carbono y puede contener cantidades considerables de azufre, metales y compuestos inorgánicos no volátiles [19].

Este producto se asemeja al carbón, pero tiene ciertas características únicas, como un poder calorífico alto y mayor contenido de carbono. Como resultado, el coque tiene una amplia gama de aplicaciones industriales entre las que se encuentra el uso como combustible para la generación de electricidad [18].

La formación de coque es un proceso complejo que involucra un gran número de reacciones químicas. Las reacciones que contribuyen a este proceso son el rompimiento por radicales libres entre las cadenas laterales de grupos aromáticos, la deshidrogenación de naftenos para formar aromáticos y la condensación de estructuras alifáticas para formar nuevas especies aromáticas [20].

La formación de coque por tratamiento térmico se genera principalmente por radicales libres [21,22]. La velocidad de formación de coque depende fuertemente de la naturaleza de la carga y de las condiciones de severidad como tiempo y temperatura [20].

2.4 USOS DEL COQUE

El interés industrial sobre el coque de grado combustible se extiende más allá de su bajo costo. Es particularmente alto en contenido calorífico (>32,68 MJ/kg o 14.000 BTU/lb), bajo en contenido de cenizas (típicamente <1% cenizas) y bajo en material volátil (8-12%), cualidades que favorecen su uso principal como combustible junto con el carbón [7]. Los coques de petróleo difieren en sus propiedades fisicoquímicas según la fuente de petróleo crudo y el método de coquización [7].

2.5 ANÁLISIS PRÓXIMO

El análisis próximo (ASTM D-3172) permite determinar las propiedades fisicoquímicas de las muestras de coque como material volátil (MV), carbono fijo (CF) y cenizas (CZ). En la presente investigación se incluye el poder calorífico (P. Cal) (ASTM D-5865) para obtener un análisis más detallado.

2.5.1 Material volátil (MV). El material volátil es el que se desprende como gas de la materia orgánica durante el calentamiento de la misma. A medida que el carbón se calienta, se desprenden productos gaseosos y líquidos. Los constituyentes son principalmente agua, hidrógeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono, sulfuros de hidrógeno, metano, amoníaco, benceno, tolueno, naftaleno y vapores alquitranes, entre otros [8].

2.5.2 Cenizas (CZ). Se considera ceniza al residuo final obtenido después de la combustión cuando la muestra se trata en una mufla a 950 ± 20 °C durante 2 horas. Esta propiedad permite obtener información sobre la cantidad de compuestos inorgánicos tales como minerales y sales existentes en el coque [8].

2.5.3 Carbono fijo (CF). Es la fracción no volátil y se calcula por el balance de materia en base seca de acuerdo con la siguiente expresión:

$$CF: 100 - (MV + CZ) \quad (1)$$

2.5.4 Poder calorífico (P. Cal). Representa la energía de combustión del carbono e hidrógeno en la fracción orgánica y del azufre tanto orgánico como pirítico, generalmente se expresa en calorías/gramo (cal/g), Joules por gramo (J/g) o en unidades térmicas británicas por libra (BTU/lb). El poder calorífico depende de la proporción y calidad de la fracción orgánica; que se ve reducida en todos los rangos por el porcentaje de humedad y ceniza [8].

2.6 QUIMIOMETRÍA

La quimiometría es una técnica interdisciplinaria que permite el procesamiento de los datos obtenidos en las señales analíticas y datos más o menos complejos en información. Ésta técnica utiliza métodos de origen matemático, estadístico y otros procedentes del campo de la lógica formal para conseguir sus fines.

Los métodos modernos de análisis automático facilitan la adquisición de grandes cantidades de datos a través de técnicas espectroscópicas que pueden medir varias variables para cada muestra, proporcionando datos multivariantes. [23,24].

2.6.1 Pretratamientos de los datos obtenidos con los métodos instrumentales. De manera general, el pretratamiento es la modificación de datos realizada antes de construir un modelo matemático. El propósito del pretratamiento es hacer lineal la respuesta de las variables y eliminar las fuentes extrañas de variación que no son de interés en el análisis. De no ser eliminada la varianza debida a los errores aleatorios presentes en los experimentos, el modelo requerirá un trabajo más complejo para obtener la información de interés [10,25].

Los pretratamientos más utilizados son:

- Promediado de espectros: reduce el efecto del ruido promediando varias señales de una misma muestra aumentando la relación señal/ruido.
- Suavizado: se utiliza cuando no ha sido suficiente promediar los espectros para disminuir el ruido, debido a que la relación señal/ruido es pequeña. Existen diferentes tipos de suavizado tales como: moving average, gaussian filter, median filter y smoothing Golay, los cuales cumplen con el objetivo.
- Corrección de línea base: permite eliminar determinadas tendencias de la línea base que aportan ruido a la señal de cada espectro. El efecto práctico de su uso es una eliminación automática de la señal de fondo, evitando la creación de picos intensamente negativos [10,24,25].

- Normalización: permite que todos los vectores (fila o columna) de la matriz de datos tengan la misma escala de referencia para homogeneizar la distorsión producida por las diferentes escalas de los datos originales [26].

Existen diferentes tipos de normalización, tales como: normalización por área, normalización media, normalización máxima y normalización por rangos.

- Normalización por área: se realiza calculando el área bajo la curva del espectro.
- Normalización media: consiste en dividir cada fila de una matriz de datos por su media.
- Normalización máxima: consiste en dividir cada fila por su valor máximo absoluto en lugar de la media.
- Normalización por rango: cada fila se divide por el máximo menos el valor mínimo.

- Derivadas

Las derivadas permiten aumentar las diferencias entre las bandas anchas y solapadas de los espectros; también se utilizan para corregir los efectos de línea base. La primera derivada elimina los desplazamientos de línea base paralelos al eje de las abscisas, mientras que la segunda derivada elimina los términos que varían linealmente con la longitud de onda. Los métodos de derivación más utilizados son el de Norris y el de Savitzky – Golay, el cual incluye un suavizado simultáneo con la derivación [24].

- Centrado (Mean centering)

Éste pretratamiento calcula el valor medio de cada columna de la matriz de datos y resta este valor de la columna, trasladando los ejes del sistema de coordenadas hacia el centroide de los datos y haciendo que cada muestra exhiba solo las diferencias que tiene con respecto al promedio de los datos originales [27].

2.6.2 Componentes principales. El análisis de componentes principales (PCA) es una técnica para reducir la cantidad de datos cuando está presente la correlación entre ellos [23,24].

No todos los componentes principales contienen la misma información; los primeros son los que describen la mayor variación en los datos, asociada a la información más relevante, mientras que los últimos describen variaciones en los datos que pueden ser debidas a ruido o error experimental, o a un sobreajuste del modelo y que pueden ser descartadas, con lo que se consigue una importante reducción del número de variables.

Se aplica la siguiente ecuación:

$$X = \sum_{i=1}^a t_i p_i^T + E \quad (2)$$

Donde X es la matriz de datos a tratar, a es el número de componentes principales que contienen la información deseada, t_i son los puntos (scores) para cada componente principal, p_i las cargas (loadings) y E es una matriz de error, es decir la variación residual de X que no es explicada por el modelo con a componentes principales. El superíndice T indica la matriz transpuesta. La ecuación 2 se puede expresar de la siguiente manera:

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

Al representar gráficamente los valores de los scores, es posible detectar e interpretar las pautas presentadas por las muestras: agrupaciones, similitudes, diferencias y muestras anómalas [23,24].

2.6.3 Regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS, Partial Least Squares Regression). La regresión por mínimos cuadrados parciales se utiliza para encontrar las relaciones fundamentales entre las variables independientes (X) y las variables dependientes (Y), las cuales son modeladas simultáneamente teniendo en cuenta no sólo la varianza de X, sino la covarianza entre X y Y. Entonces, X y Y se descomponen simultáneamente en un producto de otras dos matrices de scores y loadings; como es descrito por las siguientes ecuaciones:

$$X = TP^T + E \quad (4)$$

$$Y = UQ^T + F \quad (5)$$

Donde TP^T se aproxima a los datos de la matriz X y UQ^T a los verdaderos valores de Y.

La descomposición no es independiente y existe una relación lineal entre los scores T y U. Los términos E y F de las ecuaciones 4 y 5 son matrices de error y el superíndice T significa la transpuesta de la matriz. El algoritmo PLS trata de encontrar factores (llamados variables latentes) que maximizan la cantidad de variación explicada en X que es relevante para la predicción de Y, es decir, capturar varianza y conseguir correlación [23,27].

2.6.4 Verificación de los modelos y selección del número de factores. La verificación (también llamada validación) de un modelo basado en datos empíricos significa evaluar su desempeño en la predicción de nuevas muestras; es decir, estima la incertidumbre de las futuras predicciones. Si la incertidumbre es razonablemente baja, el modelo puede ser considerado válido [27,28].

La verificación de la bondad del modelo se puede ensayar sobre un nuevo conjunto de muestras, distintas de las utilizadas en la construcción del mismo (llamado conjunto de prueba, test set) o mediante un sistema de validación cruzada (cross validation).

Hay tres herramientas estadísticas usualmente empleadas para comparar los desempeños de modelos de calibración multivariable: raíz del error cuadrado promedio (RMSEC), raíz del error cuadrado promedio de validación cruzada (RMSECV) y raíz del error cuadrado promedio de predicción (RMSEP). Los tres métodos están basados en el cálculo raíz del error cuadrado promedio (RMSE, ecuación 6).

$$RMSE = \sqrt{\sum_{i=1}^I \frac{(C_{iref} - C_{ipred})^2}{I}} \quad (6)$$

Donde I es el número de muestras, C_{iref} y C_{ipred} son los valores de la propiedad de referencia y predicho, respectivamente. RMSEC, RMSECV y RMSEP difieren en la determinación de C_{ipred} .

El error que mejor estima el rendimiento de la calibración futura del modelo es RMSEP el cual calcula C_{ipred} aplicando el modelo de calibración a un subgrupo de

muestras que no hicieron parte del modelo de calibración. Si no está disponible un conjunto de muestras externas para optimizar el modelo de calibración, en lugar del RMSEP puede tomarse en cuenta RMSECV.

En la validación cruzada el C_{ipred} se determina dejando fuera del conjunto de calibración unas cuantas muestras y construyendo un modelo con las muestras restantes. Entonces son predichas las muestras que han quedado fuera de la calibración y se calculan los residuales de predicción. El proceso se repite con otro subconjunto de muestras del conjunto de calibración, y así sucesivamente hasta que todos los objetos se han dejado fuera una vez [28].

RMSEC es una medida de qué tan bien se ajusta el modelo de calibración al conjunto de datos. De las tres estadísticas este error es el menos informativo, pues es una estimación muy optimista del desempeño del modelo. A mayor número de componentes principales el RMSEC decrece [29].

2.7 ESPECTROSCOPIA RAMAN

La espectroscopia Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural en compuestos orgánicos e inorgánicos. El análisis mediante espectroscopía Raman se basa en el análisis de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos de los materiales analizados e independientes de la frecuencia de la luz incidente. Se trata de una técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material a analizar y no conlleva ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis, es decir, es una técnica no-destructiva [30].

Aunque tanto los espectros Raman como los IR involucran transiciones vibrorotacionales, ellos no suministran la misma información, sino más bien tienen carácter complementario.

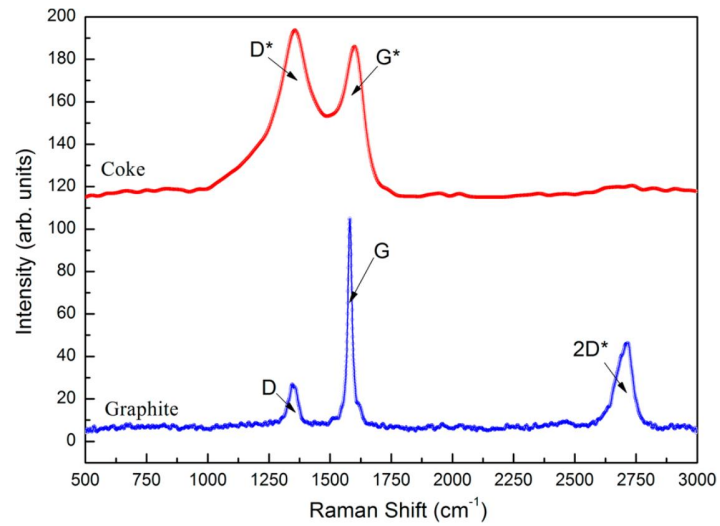
La diferencia entre los espectros IR y Raman radica en las intensidades de las bandas. Esta propiedad hace complementaria la información obtenida por ambos métodos. Las vibraciones de enlaces no polares suelen ser intensas en Raman y débiles en IR y las correspondientes a enlaces polares tienden a ser débiles en Raman e intensas en IR [31].

Espectros Raman de coque

Según algunos estudios, en un espectro Raman de coque dominan tres bandas:

- Banda D ($1200 - 1400 \text{ cm}^{-1}$); Es un modo vibracional inherente de la red de grafito, la cual se vuelve observable cuando la simetría se rompe. Su intensidad depende de la cantidad de elementos disruptores de simetría [32-34].
- Banda G ($1500 - 1600 \text{ cm}^{-1}$); Corresponde a la dispersión Raman en carbonos con enlaces sp^2 en un estructura gráfica (cristalina) interna [32-34].
- Banda 2D ($2500 - 2800 \text{ cm}^{-1}$); Es una característica Raman de segundo orden, suele aparecer como un sobretono de la banda D y es más intensa a medida que el orden de la estructura aumenta. Tiende a ser difícil de identificar a mayor desorden en la estructura de carbono [32-34]. Las tres bandas se muestran en la figura 1.

Figura 1. Espectros Raman de coque (rojo) y grafito (azul).



Fuente: Referencia [34]

La posición e intensidad de las bandas pueden cambiar con las condiciones experimentales como temperatura del proceso térmico del cual proviene el coque, el procedimiento de preparación de las pastillas y condiciones ambientales, entre otros [30,32,33,35].

3. ESTADO DEL ARTE

Para análisis de coque la espectroscopia Raman ha sido usada extensivamente como se podrá observar a partir de los múltiples estudios que se han realizado. Por ejemplo YekChua y Stair et al.2002, estudiaron la formación de coque en la conversión de metanol y éter dietílico sobre una zeolita H-MFI a hidrocarburos. A partir de espectros Raman ultravioleta se identificaron especies ciclopentadienilo, poliolefinas e hidrocarburos poliaromáticos entre el coque y estos resultados apoyaron fuertemente un mecanismo de reacción que habían propuesto, donde especies de ciclopentadienilo se identifican como un intermedio clave en la formación de hidrocarburos aromáticos y poliaromáticos por expansión del anillo [36].

Cerqueira et al.2005, caracterizaron el coque producido durante una operación comercial de craqueo catalítico de crudo residual mediante diversas técnicas, incluyendo espectroscopia IR y microscopia electrónica de transmisión (TEM). Los resultados mostraron consistentemente que el coque formado durante la reacción consiste principalmente de aromáticos condensados. Adicionalmente, se concluyó que el coque se forma en mayores cantidades en ambientes con bajas concentraciones de oxígeno e hidrógeno [37].

Dong et al. 2007, caracterizaron muestras de coque extraídas de un horno en funcionamiento empleando las técnicas de cromatografía por exclusión de tamaño, análisis termogravimétrico, DRX y espectroscopia Raman. Los espectros Raman obtenidos fueron consistentes con los reportados con anterioridad; mostrando las bandas características del coque: G, D y 2D. La espectroscopia Raman, junto con las otras técnicas, permitió estudiar eficazmente el cambio en composición del coque formado en un horno a diferentes niveles de profundidad [33].

Dong et al. 2009, estudiaron los efectos del tratamiento térmico sobre la estructura de carbón de coque metalúrgico usando espectroscopia Raman con transformada de Fourier, encontrando que la temperatura del tratamiento térmico es un factor dominante en la determinación del grado de ordenamiento de la estructura de carbono en coques metalúrgicos. Se observó que a mayor temperatura aumenta la intensidad de la banda G en el espectro Raman, indicando el crecimiento de microcristalitos de grafeno [32].

Smedowski et al. 2011, estudiaron la formación de estructuras ordenadas de carbón en coques mediante DRX y espectroscopia Raman. Nuevamente los espectros Raman mostraron las bandas características de un coque, además de proporcionar información acerca del ordenamiento estructural de las formaciones. El estudio permitió encontrar estructuras cristalinas tipo grafito en los coques [38].

En ese mismo año, Wang et al. estudiaron el efecto inhibitorio del acetato de potasio (KAc) en la formación de coque durante cracking térmico de nafta ligero mediante DRX y espectroscopia Raman. La efectividad de la espectroscopia Raman en el estudio de materiales carbonados fue una vez más corroborada. La inhibición en la formación de coque por parte del KAc fue evidenciada por una disminución en la relación de las bandas D/G, hecho que implica un aumento de cristalinidad y por tanto una menor producción de coque [39].

Wael y Yang Yang et al. 2012, caracterizaron los asfaltenos presentes en siete muestras diferentes provenientes de Alaska, México, Canadá y Arabia Saudita mediante espectroscopia Raman. Los asfaltenos mostraron espectros idénticos a los esperados para muestras de coque, adicionalmente, se observó que la procedencia del asfaleno no influye en su composición ni en la proporción de aromáticos en él [40].

Aihua et al. 2014, siguieron la evolución de depósitos de coque formados en una reacción de conversión de metanol a olefina y su efecto inhibitor sobre éstas mediante espectroscopia Raman UV. Se observó que, como era de esperarse, la cantidad de coque formado aumenta con el tiempo de reacción; además, la composición del coque pasa de ser rica en grupos alquilo a ser dominada por grupos aromáticos [41].

El mismo año, Kejiang et al. emplearon espectroscopia Raman para poner en evidencia las diferencias estructurales entre el grafito y el coque. Los espectros demostraron que las bandas D y G se encuentran presentes tanto en coque como en grafito, además de ser indicativos directos del nivel de ordenamiento en la estructura, ya que a mayor ordenamiento (grafito) las bandas aparecen más resueltas e intensas con respecto al coque, en el que además aparecen solapadas. Adicionalmente, la banda 2D no aparece en el coque, ya que su nivel de desorden y heterogeneidad hacen que ésta pierda intensidad y se confunda con el fondo [34].

En los trabajos realizados por Espinat et al. [42], usaron la espectroscopia Raman láser para caracterizar coque de petróleo en catalizadores de reformado (hasta entonces se había usado la difracción de rayos X). Con los resultados obtenidos concluyeron que la espectroscopia Raman láser era ciertamente mucho más sensible y que el coque de petróleo es principalmente de naturaleza aromática y consiste en una estructura carbonada bidimensional. De manera similar, Li y Stair [43] caracterizaron el coque formado en zeolitas ZSM-5 y USY mediante espectroscopia Raman UV, concluyendo que la espectroscopia Raman UV es incluso mejor que la convencional, debido a que se evita la interferencia por fluorescencia además de ser particularmente sensible a especies de coque como consecuencia, en parte, a un efecto de resonancia.

Albahri et al. 2004 [44], desarrolló un método mejorado para la predicción de las propiedades de fracciones de petróleo empleando un modelo de caracterización explícitamente molecular, en el cual tiene en cuenta 24 parámetros diferentes combinados en un modelo matemático, con lo que es capaz de predecir las propiedades de 30 muestras de nafta de petróleo, demostrando que la compleja naturaleza del petróleo puede ser modelada por un número fijo de componentes puros usando modelos de optimización con regresiones no lineales.

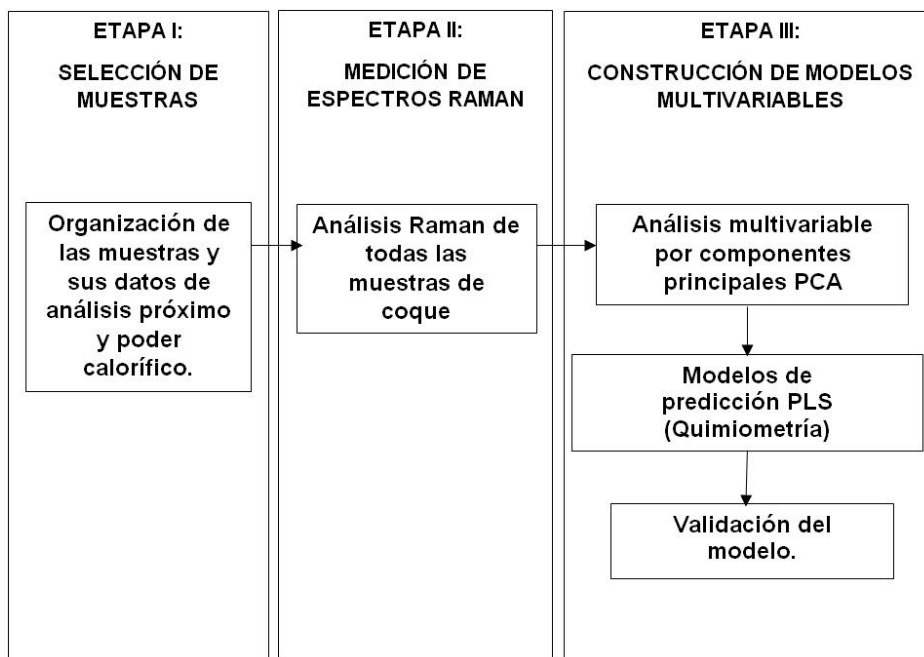
Digne et al.2007 [45], monitorearon la síntesis y desactivación de catalizadores de hidrotratamiento con coque usando espectroscopia Raman, logrando confirmar la efectividad de esta técnica en la identificación de procesos fisicoquímicos que ocurren en la superficie de los catalizadores. El mismo año, Kallevik et al. [46] en el trabajo realizado sobre caracterización de crudo y sus fracciones, encontraron que el análisis por componentes principales (PCA) y la regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS) son técnicas quimiométricas que permiten obtener modelos para la predicción de diferentes propiedades a partir de datos espectroscópicos proporcionados por diversas técnicas como espectroscopia Raman, IR, UV-Vis y ^1H RMN.

Para finalizar, en el 2013 Sattler et al. [47] estudiaron la desactivación de catalizadores de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Pt-Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mediante espectroscopia Raman *operando* (es decir, midiendo al mismo tiempo que ocurre la reacción). Los resultados permitieron concluir que es posible reducir la desactivación de los catalizadores por parte del coque añadiendo hidrógeno a la reacción.

4. SECCIÓN EXPERIMENTAL

A continuación se describen las etapas experimentales que se desarrollaron en la ejecución de este trabajo de investigación (figura 2).

Figura 2. Esquema del desarrollo de la metodología.



4.1 ETAPA I: SELECCIÓN DE MUESTRAS

Para desarrollar el trabajo de investigación se utilizó un conjunto de 67 muestras de coque de fondos vacío provenientes de procesos de conversión de craqueo catalítico. Para el desarrollo de los modelos de CF, MV, PCal y CZ fueron usadas 56, 56, 46 y 62 muestras, respectivamente. Las muestras de coque usadas para el desarrollo del presente trabajo habían sido previamente maceradas y

caracterizadas con análisis próximo (norma ASTM D-3172) y poder calorífico (norma ASTM D-5865).

En la tabla 1 se reporta el valor mínimo y máximo obtenido para cada una de las propiedades fisicoquímicas (material volátil, cenizas, carbono fijo y poder calorífico).

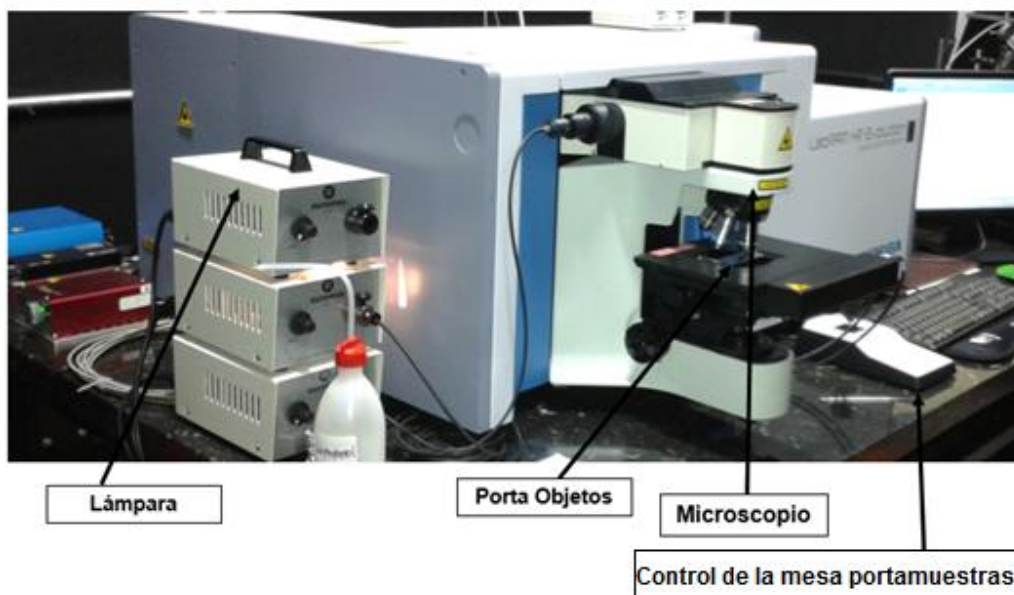
Tabla 1. Análisis próximo y poder calorífico de las muestras de coque.

	Min.	Máx.	Prom	Desv	Varianza
Material Volátil (MV) %p/p	3.95	26.91	17.90	5.18	26.35
Cenizas (CZ) %p/p	0.38	7.51	3.33	1.88	3.47
Carbono Fijo (CF) %p/p	67.99	88.29	78.69	5.25	27.09
Poder Calorífico (PCal) kJ/g	30.53	49.47	40.18	4.29	18.00

4.2 ETAPA II: MEDICIÓN DE ESPECTROS RAMAN

Los espectros Raman fueron medidos en el laboratorio de espectroscopia, Parque Tecnológico de Guatiguará de la Universidad Industrial de Santander con el espectrómetro Labram HR Evolution marca Horiba Scientific el cual posee tres láseres, con longitud de onda: 478nm, 532nm y 785 nm, un rango de adquisición espectral de 50 cm^{-1} – 4000 cm^{-1} , cuenta con dos rendijas de difracción de 600 planos/mm y 1800 planos/mm, tiempos de integración y número de barrido variables, microscopio confocal con 4 objetivos de 5x, 10x, 50x y 100x y detector CCD (figura 3).

Figura 3. Espectrómetro Labram HR Evolution marca Horiba Scientific.



4.2.1 Parámetros de operación en el equipo. Los espectros Raman de las muestras de coque fueron adquiridos bajo las siguientes condiciones: tiempo de integración 5 segundos, número de acumulaciones 50, centro de cámara 1300 cm^{-1} lo que permite barrer el rango 442 cm^{-1} – 2081 cm^{-1} , objetivo del microscopio 100x, rejilla 600 planos/mm, longitud de onda del láser 532 nm, atenuación del haz láser 10%, corrección de fluorescencia apagado.

4.2.2 Verificación del desempeño del equipo. El desempeño del espectrómetro Raman se verificó realizando una prueba de repetibilidad, para lo cual se

elaboraron 5 pastillas de una muestra de coque, a estas se les midió el espectro Raman de manera interrumpida, es decir, tras medir los espectros Raman de un lote de diez muestras diferentes, se tomó una de las 5 pastillas y se le midió su espectro Raman.

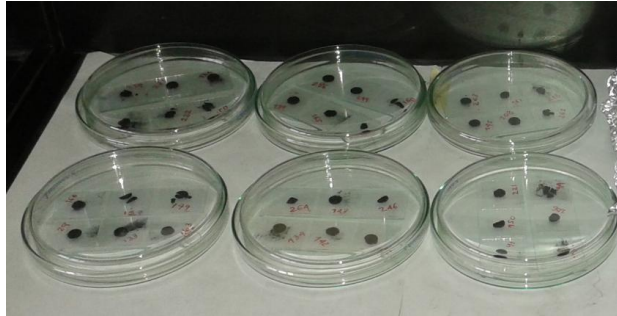
Todos los espectros fueron tomados el mismo día, para contar con la misma calibración del equipo.

4.2.3 Preparación de las muestras. Se elaboraron pastillas con aproximadamente 26 mg de coque usando una prensa (figuras 4 y 5), obteniendo así una superficie plana que facilita la medida del espectro.

Figura 4. Izq. Elementos usados para la elaboración de pastillas de coque. Der. Prensa con la cual se elaboraron las pastillas de coque.



Figura 5. Pastillas de coque acomodadas en portaobjetos, enumeradas según la muestra y protegidas con cajas petri para posterior medición de espectros Raman.



Las partes que conforman la prensa fueron debidamente limpiadas con etanol tras la elaboración de cada pastilla y para evitar al máximo la contaminación cruzada también se colocaron trozos de aluminio en las regiones de la prensa que tienen contacto con la muestra, cambiando el aluminio constantemente. Una vez elaborada cada pastilla se colocó en un cubreobjetos enumerado según la muestra, luego se acomodaron tres cubreobjetos sobre un portaobjetos para permitir el posicionamiento adecuado de las muestras en el microscopio (figura 6a). La figura 6b es una micrografía de un coque. Todas las mediciones se realizaron bajo las mismas condiciones. En la figura 7 se presentan los espectros Raman de las 62 muestras de coque.

Figura 6. (a) Portamuestras ubicado en el microscopio, (b) micrografía de la superficie de una de las pastillas de coque.

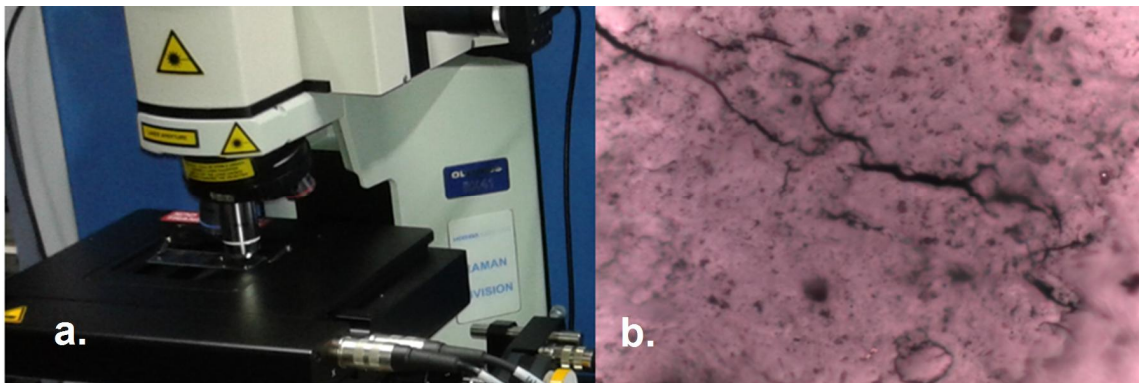
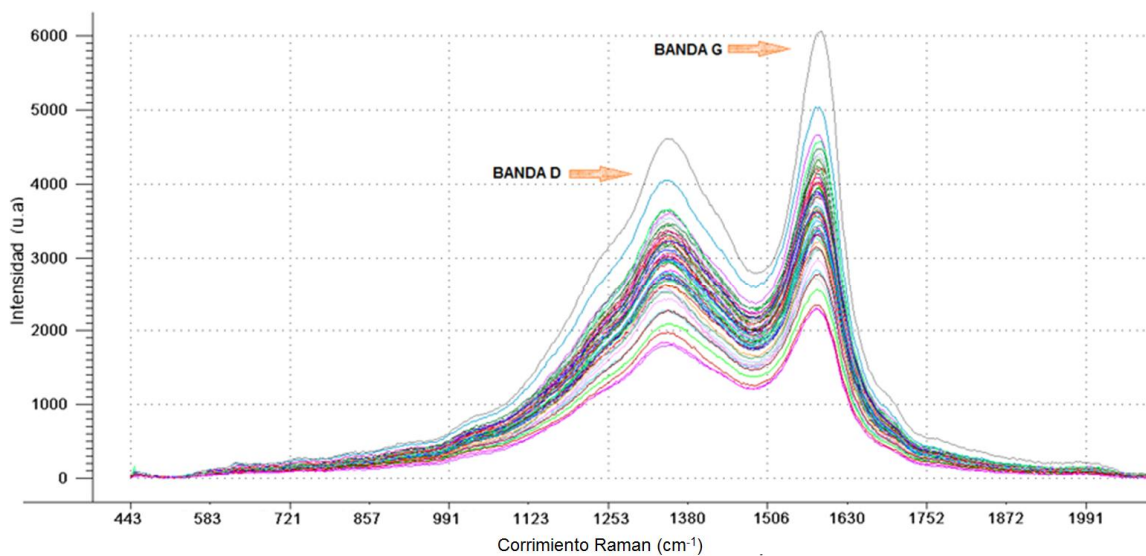


Figura 7. Espectros Raman originales de las 67 muestras de coque.

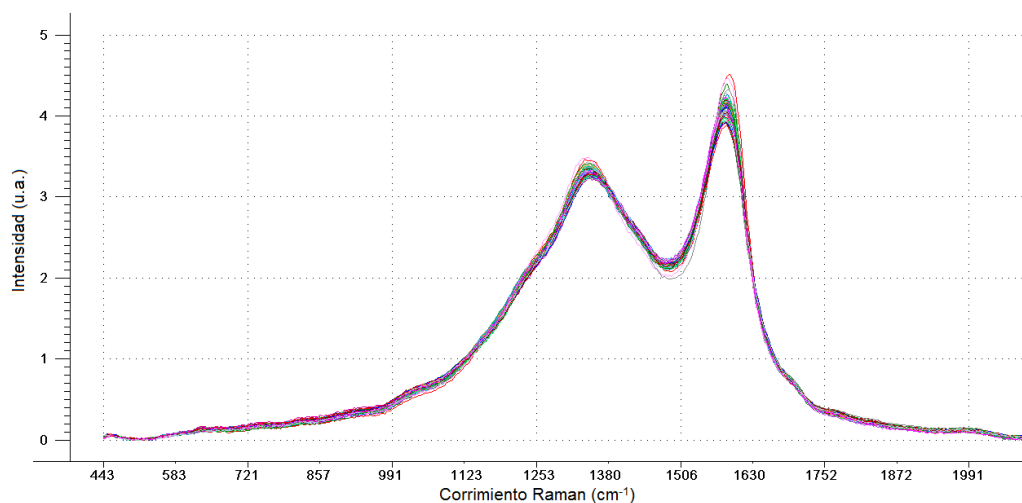


4.3 ETAPA III: CONSTRUCCIÓN DE MODELOS MULTIVARIABLES

Los datos obtenidos a partir de los espectros Raman fueron organizados en Excel y posteriormente analizados en el software The Unscrambler versión 10.3X licenciado para la Universidad Industrial de Santander. Usando este software se realizó el pretratamiento a los datos espectrales y se desarrollaron los modelos predictivos de las propiedades fisicoquímicas de coque: carbono fijo (CF), material volátil (MV), poder calorífico (PCal) y cenizas (CZ).

El procesamiento espectral consistió en aplicar línea base offset y linear de manera combinada eliminando así determinadas tendencias de la línea base que aportaban ruido a la señal de cada espectro [10,24,25]. Seguidamente con el fin de obtener todos los datos en aproximadamente la misma escala se aplicó normalización promedio que consiste en dividir cada fila de la matriz de datos por su media (figura 8).

Figura 8. Espectros Raman normalizados para muestras de coque (corrección de línea base, normalización promedio).



Posteriormente se procedió a la construcción de los modelos de predicción para las propiedades fisicoquímicas de los coques. Iniciando con el análisis PCA, que proporcionó una representación visual de las relaciones entre las muestras y variables y permitió conocer la existencia de muestras atípicas, seguidamente se utilizó la técnica estadística multivariable de regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS), para encontrar las variables latentes en X que mejor predijeran las variables latentes en Y. Los coeficientes de los predictores por PLS se obtuvieron mediante validación cruzada (cross – validation). Una vez generado el modelo se eligió el que presentó el menor error cuadrático medio de calibración (RMSEC) y de validación (RMSECV), mayor coeficiente de correlación (R^2) de validación y pendiente cercana a uno (1.0000) (Anexo **A.3**).

Posteriormente se realizó la validación interna y externa para cada modelo, calculando los porcentajes de error presentados. Por último, se calculó el porcentaje de error global para cada modelo de predicción propuesto.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 SELECCIÓN DE MUESTRAS

De acuerdo a los datos reportados en la tabla 1, se evidencia que cada propiedad abarca un amplio, con relaciones (valor máx./valor min.) de 6.81, 19.87, 1.30 y 1.62, respectivamente, lo cual indica que los coques obtenidos en los procesos de conversión difieren en su composición química.

5.2 VERIFICACIÓN DEL EQUIPO

En la tabla 2 se presenta el cálculo del promedio y las desviaciones estándar para las intensidades correspondientes a los números de onda, en los cuales se ubican los puntos máximos de las bandas D y G, respectivamente.

Tabla 2. Promedio y desviación estándar de las intensidades en los puntos máximos de las bandas D y G.

ENSAYO	Banda D Intensidad (u.a.)	Banda G Intensidad (u.a.)	D/G Intensidad (u.a.)
1	3341.40	4198.06	0.80
2	2704.06	3307.97	0.82
3	3359.14	4046.53	0.83
4	3006.30	3752.90	0.80
5	2805.39	3541.90	0.79
Promedio	3043.26	3769.47	0.81
Desviación	300.69	362.46	0.02

Como se aprecia en la tabla anterior, las desviaciones estándar para las intensidades de las bandas D y G están entre 300.69 u.a. y 362.46 u.a.; si se

tienen en cuenta los factores que afectan la intensidad de las señales en Raman, la variabilidad en estas de la muestra patrón se podría atribuir a factores que tienen que ver con la muestra y a la capacidad de enfoque del operador (repetibilidad) mas no con el equipo.

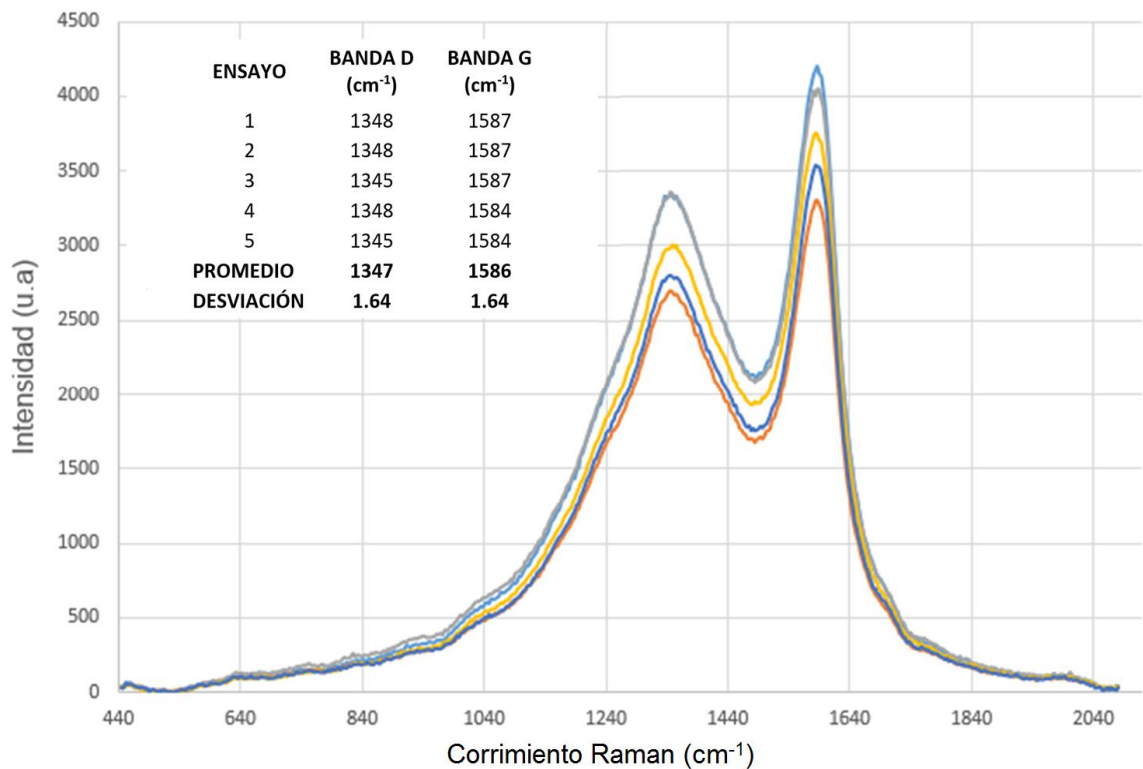
La intensidad de las señales en un espectro Raman depende de la energía e intensidad del láser y el ángulo de incidencia del láser sobre la muestra. Así mismo, la presencia del factor $F(T)$ demuestra que las intensidades dependen también del tipo de muestra y su temperatura. Igual de importante es el hecho de que la intensidad presenta también una dependencia en la cantidad de partículas en la muestra (representado por el número de densidad N) [48,49].

Si la muestra tuviera el tamaño de partícula indicado y estuviera totalmente homogénea cabría esperar superficies iguales o muy similares en las pastillas elaboradas a partir de esta, y por lo tanto el área impactada por el láser sería igual en las 5 pastillas, sin embargo de acuerdo a las desviaciones estándar calculadas (tabla 2) se observa que la muestra a nivel microscópico no es uniforme por lo tanto la intensidad varía. Entonces, aun cuando la intensidad, la frecuencia y el ángulo de incidencia del láser se pudieran mantener constantes, las inevitables variaciones en la superficie de las pastillas generaron cambios notorios en las intensidades de las señales para un mismo número de onda en los 5 ensayos. Otro factor que afecta la intensidad de las bandas es la capacidad del operario para focalizar la muestra, ya que al ser el equipo del tipo confocal, solo los fotones Raman generados en el foco del objetivo llegarán al detector.

Aunque las intensidades mostraron variaciones en los ensayos, la relación D/G de las bandas se mantiene, esto se evidencia por la desviación estándar de 0.02 (tabla 2). Adicionalmente, para evaluar la efectividad del equipo Raman sobre muestras de coque se evaluaron los corrimientos en los picos máximos para las bandas D y G.

En la figura 9 se observan las bandas D y G que caracterizan a los espectros de coque y se muestran los cálculos promedio y desviación estándar de los números de onda correspondientes a los picos máximos.

Figura 9. Prueba de repetibilidad (por corrimientos) del espectrómetro Labram HR Evolution marca Horiba Scientific.



Se obtiene una desviación estándar promedio de 1.64 en los datos adquiridos, lo que indica una mínima variación de corrimiento que no representa diferencia significativa, de esta manera se obtiene la buena repetibilidad del equipo.

5.3 ANÁLISIS ESPECTROS RAMAN

Cabe resaltar que el coque está principalmente compuesto por carbono (con regiones saturadas e insaturadas). El carbono que compone el coque presenta configuraciones sp^2 y sp^3 , las cuales representan estructuras cristalinas (grafíticas e/o insaturadas) y amorfas (tipo diamante y/o saturadas), respectivamente.

Los espectros Raman para compuestos carbonados amorfos, con cierto grado de cristalinidad (como el coque), tienen una característica en común: la presencia de dos bandas muy intensas denominadas D (desorden) y G (grafítico) que, a su vez, se encuentran usualmente en las regiones $1290 - 1380$ y $1550 - 1620 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente [50].

La banda D, corresponde a las vibraciones (flexiones asimétricas, modo vibratorio A_{1g}) de enlaces C – C sp^3 , es decir, es ocasionada por los fotones dispersados por la red de carbonos amorfos en el coque tras haber incidido la radiación del láser. Esta banda aparece debido a la pérdida de simetría traslacional en la red 2D del grafito (presencia de vacantes, defectos, tamaño finito de la red etc.). La banda G corresponde a las vibraciones (estiramientos asimétricos en el plano molecular, modo vibratorio E_{2g}) de enlaces C – C sp^2 , es decir, es ocasionada por fotones dispersados por la red de carbonos grafíticos (cristalinos) en el coque [50-54].

La espectroscopia Raman además es preferencialmente sensible (50 – 230 veces más) ante geometrías sp^2 que ante geometrías sp^3 , ya que los fotones tienden a excitar sus enlaces π . Esto explica el hecho de que la banda G sea más intensa que la banda D, además de permitir una estimación general del grado de ordenamiento en el coque mediante la relación I_D/I_G (intensidad banda D/intensidad banda G) [32-34,50].

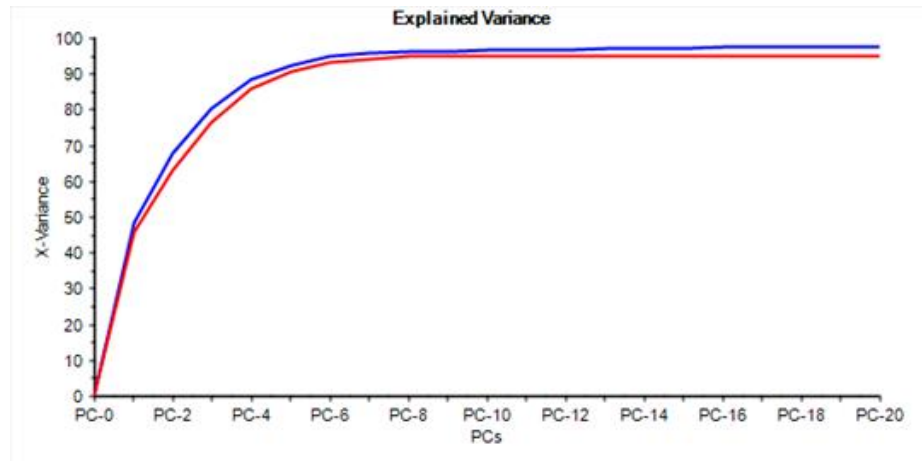
De lo anterior se puede concluir que la intensidad de las señales en los espectros Raman dependen, fundamentalmente, del ordenamiento de la estructura molecular (indicada por la presencia de sitios sp^2) e indirectamente de la fracción estructuralmente amorfa (indicada por la presencia de sitios sp^3) [50].

5.4 ANÁLISIS POR COMPONENTES PRINCIPALES (PCA)

Se realizó una descomposición en componentes principales del conjunto total de espectros corregidos (línea base y normalización promedio, numeral **4.3**) con el fin de proyectar la información de las variables originales en un número menor de variables latentes llamadas componentes principales y así obtener una visión preliminar de la información contenida en el conjunto de datos; como por ejemplo identificar muestras correlacionadas entre sí y aquellas que se alejan del grupo.

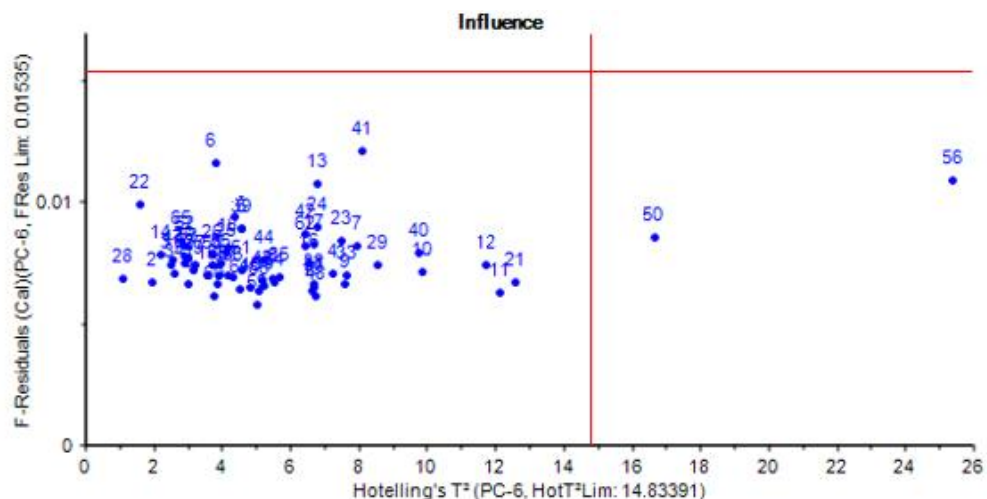
En la figura 10 se observa que la varianza acumulada alcanza un valor estable a partir del octavo componente principal. Por tanto esta información fue útil para determinar que los modelos de predicción serían descritos por ocho o más componentes principales.

Figura 10. Gráfica varianza explicada para PCA.



La gráfica de influencia (figura 11) es otra herramienta provechosa en el análisis de componentes principales, las muestras que se encuentran en las regiones superiores de la gráfica (con alta varianza residual) son pobremente descritas por el modelo y las que se encuentren a la derecha de la gráfica son muy influyentes en el modelo.

Figura 11. Gráfica de Influencia de las muestras en los modelos.



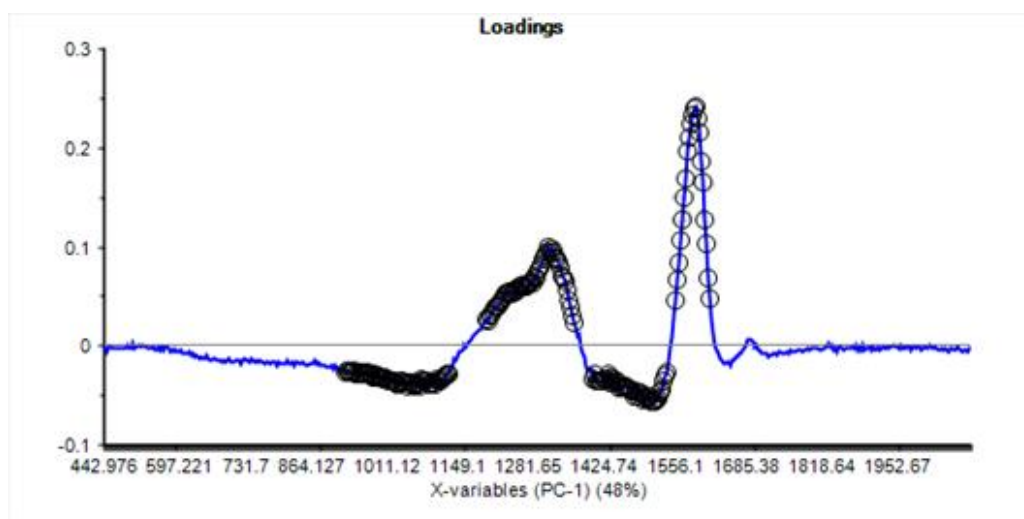
De la gráfica de influencia se pudo detectar que las muestras 50 y 56 tenían varianza residual alta. Podría haberse tratado de muestras anómalas, es decir, con errores en la medición de sus espectros y/o propiedades o muestras atípicas, es decir, podrían ser muestras con valores necesarios en los modelos, pero llevados a un extremo que las convierten en altamente influyentes o simplemente muestras que no aportaban información significativa pero que por alguna razón presentaban una alta influencia en el modelo.

Se observó la existencia de otras muestras que describían una varianza similar a las muestras 50 y 56 sin presentar alta influencia, así que descartar estas dos muestras no desestabilizaba el modelo. Con base en lo anterior estas muestras (50 y 56) no fueron consideradas en el desarrollo de los modelos de predicción.

Por su parte la gráfica de cargas fue usada para detectar los números de onda de mayor influencia en el conjunto de datos espectroscópicos. Los números de onda

con cargas grandes en los primeros componentes principales, como el componente uno, son responsables de las mayores diferencias entre las muestras.

Figura 12. Gráfica de cargas lineal para variables X (números de onda).



En la figura 12 los números de onda entre 894cm^{-1} – 1150cm^{-1} , 1200cm^{-1} – 1400cm^{-1} , 1424cm^{-1} – 1556cm^{-1} y 1560cm^{-1} – 1685cm^{-1} señalados tenían cargas positivas o negativas grandes, esto proporcionó un acercamiento visual de los números de onda importantes para el desarrollo de los modelos de predicción.

5.5 MÍNIMOS CUADRADOS PARCIALES (PLS)

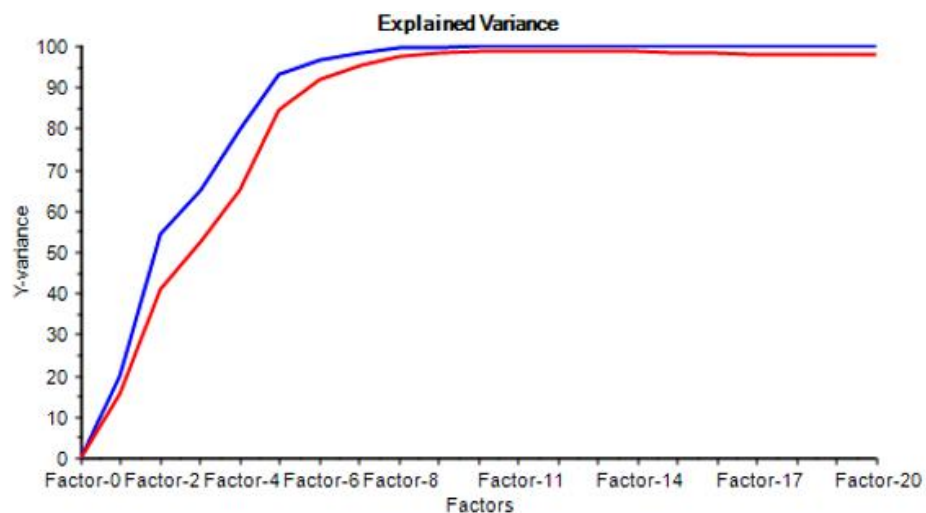
Los modelos de predicción para CF, MV, PCal y CZ se desarrollaron a partir de los datos espectroscópicos obtenidos por Raman con pretratamiento (numeral 4.3) y teniendo en cuenta el análisis por componentes principales (numeral 5.4).

5.5.1 Carbono fijo. El modelo de predicción para carbono fijo fue desarrollado a partir de un conjunto de 56 muestras de coque de las cuales finalmente 46 fueron incluidas en el modelo y 10 fueron descartadas en el desarrollo del mismo.

A continuación, se presentan las tres herramientas del análisis PLS usadas para desarrollar y elegir el modelo de predicción para carbono fijo.

5.5.1.1 Varianza explicada. Después de realizar las modificaciones pertinentes (eliminar variables y muestras) se logró aumentar la varianza explicada de validación con respecto a la gráfica inicial (figura A.1). La figura 13 ilustra la varianza explicada para el modelo final de CF.

Figura 13. Gráfica de varianza explicada para modelo final de CF. Curva azul: varianza de calibración, curva roja: varianza de validación.



Esta gráfica ilustra cuánto de la variación total en X o en Y es descrita por los modelos incluyendo los diferentes componentes calculados.

En la tabla 3 se observa el porcentaje de varianza acumulada en función de los componentes principales obtenidos en la predicción del contenido de carbono fijo (CF) de las muestras de coque.

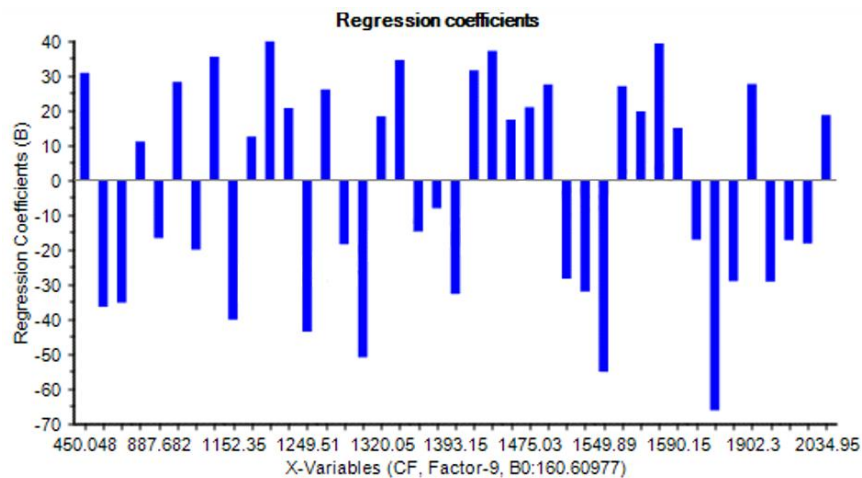
Se encontró que nueve componentes principales describieron el 98.4% de los datos. Un décimo componente no aumentaba significativamente la varianza acumulada, por tanto el modelo se desarrolló con nueve componentes.

Tabla 3. Porcentajes de varianza acumulada (acum.) y explicada (exp.) para el modelo de CF.

<i>Propiedad</i>	<i>CF</i>	
PC	Varianza Acum.	Varianza Exp.
1	15.6	15.6
2	41.1	25.5
3	52.4	11.3
4	64.9	12.5
5	84.5	19.6
6	91.8	7.3
7	95.4	3.6
8	97.3	1.9
9	98.4	1.1
10	98.7	0.3

5.5.1.2 Coeficientes de regresión. Las variables que se observan en la figura 14 finalmente indicaron ser las más influyentes en el modelo. Una subsecuente eliminación de variables x resultó en empobrecimiento del modelo, por lo tanto, estos 41 números de onda se consideraron óptimos para el modelo.

Figura 14. Gráfica de coeficientes de regresión para el modelo final de CF.



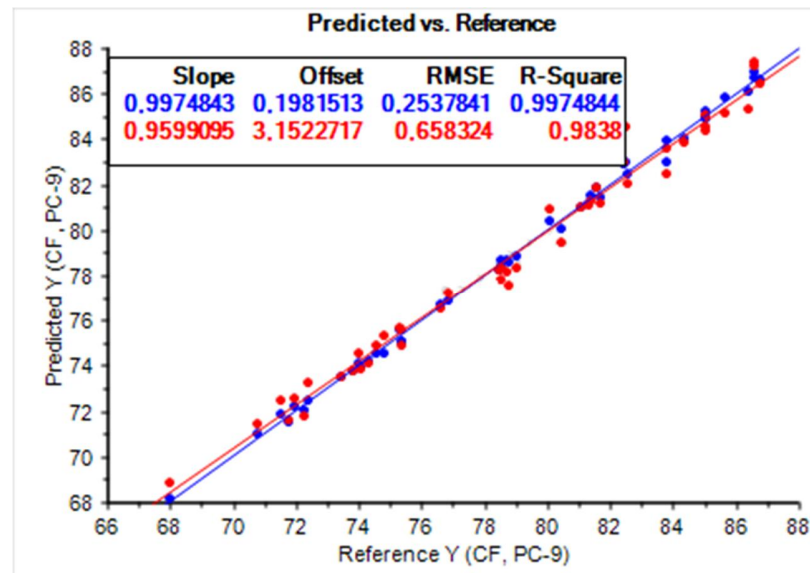
Las variables con coeficientes cercanos a cero fueron despreciables, por lo tanto, se eliminaron. De ese modo, aunque originalmente se contó con 512 números de onda obtenidos directamente del espectrómetro (rango de 442.98 cm^{-1} – 2081.58 cm^{-1} , figura A.2), empleando los coeficientes de regresión se pudo reducir la cantidad de variables X a tan solo 41 números de onda (figura 14).

Los coeficientes de regresión resumen la relación entre los predictores (es decir, el eje X, los números de onda) y una respuesta dada (es decir, el eje Y, las intensidades).

En resumen, mediante la gráfica de coeficientes de regresión se pueden observar los números de onda que más contribuyen al modelo.

5.5.1.3 Predicho vs. Referencia. Tras la eliminación de muestras y selección de 41 números de onda se obtuvo el modelo final (figura 15) en el cual los parámetros: pendiente y R^2 aumentaron, entre tanto el offset y RMSE disminuyeron (ver tabla 7).

Figura 15. Gráfica de CF predicho vs CF de referencia para modelo final. Curva roja: datos de validación, curva azul: datos de calibración.



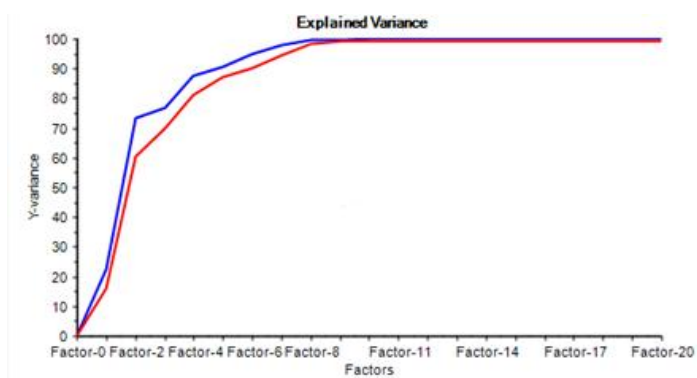
En la figura 15 el valor de CF predicho seleccionado a partir del modelo es graficado versus el valor de carbono fijo de referencia. Esta es una adecuada manera de revisar la calidad del modelo de regresión. Si el modelo es adecuado, la gráfica mostrará los puntos cerca de una línea recta que corta el origen con una pendiente cercana a 1. Sin embargo esto inicialmente no sucede así (figura A.3).

5.5.2 Material volátil. El modelo de predicción para material volátil se realizó a partir de 56 muestras de coque, de las cuales finalmente 47 muestras hicieron parte del modelo y 9 muestras fueron eliminadas en el desarrollo del mismo pues no contribuían al desarrollo de un buen modelo.

A continuación, se presentan las tres herramientas de análisis PLS que fueron usadas para desarrollar y elegir el modelo de predicción para material volátil.

5.5.2.1 Varianza explicada. Tras descartar números de onda y muestras del conjunto inicial de datos, se obtuvo un modelo con poco ruido y alta capacidad predictiva. En la gráfica de la figura 16 se observa que a partir de 8 componentes se tiene una buena descripción del modelo.

Figura 16. Gráfica de varianza explicada para modelo final de MV. Curva azul: varianza de calibración, curva roja: varianza de validación.



En la tabla 4 se observa el porcentaje de varianza acumulada en función de los componentes principales hallados para el modelo de predicción de %MV en las muestras de coque.

Tabla 4. Porcentajes de varianza acumulada (acum.) y explicada (exp.) para el modelo de MV.

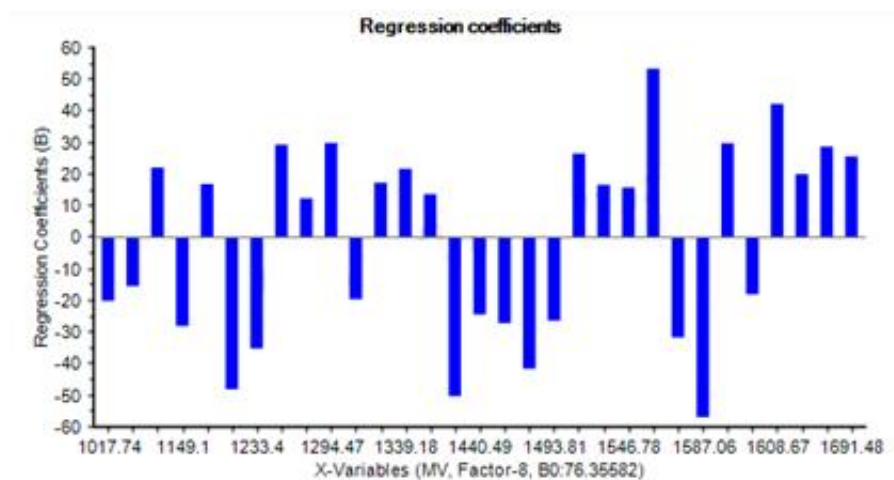
<i>Propiedad</i>	<i>MV</i>	
	Varianza Acum.	VarianzaExp.
PC		
1	15.7	15.7
2	60.2	44.4

3	70.0	9.9
4	80.9	10.9
5	86.9	6.0
6	89.9	3.0
7	94.6	4.7
8	98.3	3.7
9	99.1	0.7
10	99.3	0.2

Se encontró que ocho componentes principales describieron el 98.3% de los datos. Un noveno componente no aumentaba significativamente la varianza acumulada, por tanto el modelo se desarrolló con ocho componentes.

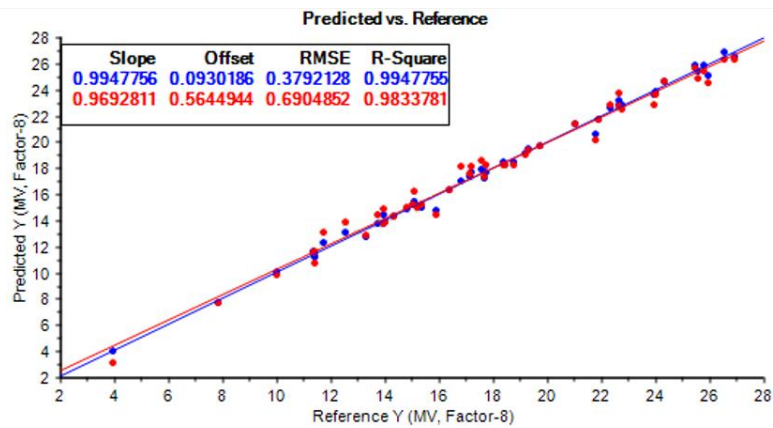
5.5.2.2 Coeficientes de regresión. Los números de onda que aparecen en la figura 17 fueron los más influyentes en el modelo de 8 componentes principales calculado por el programa. Subsecuente eliminación de números de onda producía desmejoramiento del modelo por lo que estos son los 31 números de onda adecuados para el modelo propuesto.

Figura 17. Gráfica de coeficientes de regresión para el modelo final de MV.



5.5.2.3 Predicho vs. Referencia. Tras la eliminación de 9 muestras y 481 números de onda se obtuvo el modelo final (figura 18) para el cual en la tabla 7 se resumen los parámetros: pendiente y R^2 y separación y RMSE.

Figura 18. Gráfica de MV predicho vs MV de referencia para modelo final. Curva roja: datos de validación, curva azul: datos de calibración.

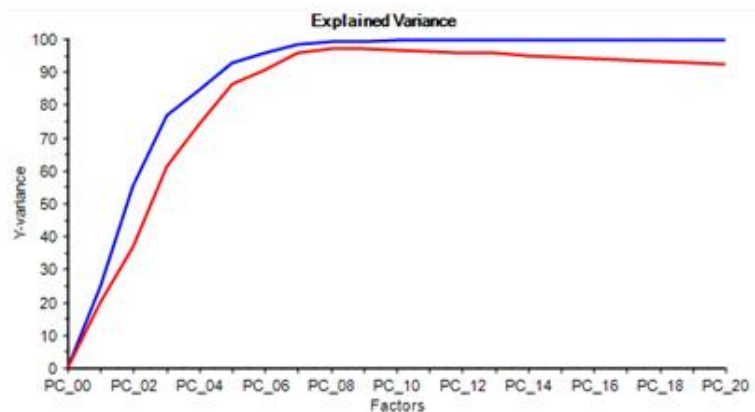


5.5.3 Poder calorífico. El modelo de predicción para poder calorífico se realizó a partir de 46 muestras de coque, de las cuales finalmente 43 muestras hicieron parte del modelo y 3 muestras fueron eliminadas en el desarrollo del mismo pues no contribuían al desarrollo de un modelo óptimo.

A continuación, se presentan las tres herramientas de análisis PLS que fueron usadas para desarrollar y elegir el modelo de predicción para poder calorífico.

5.5.3.1 Varianza explicada. En la gráfica de la figura 19 se observa que a partir de 8 componentes se tiene una buena descripción del modelo.

Figura 19. Gráfica de varianza explicada para modelo final de PCal. Curva azul: varianza de calibración, curva roja: varianza de validación.



En la tabla 5 se observa el porcentaje de varianza acumulada en función de los componentes principales hallados en la predicción de contenido de PCal en las muestras de coque.

Tabla 5. Porcentajes de varianza acumulada (acum.) y explicada (exp.) para el modelo de PCal.

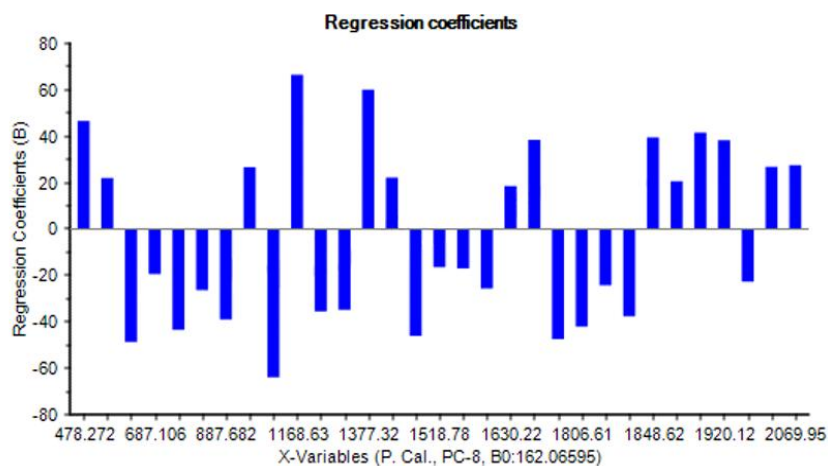
<i>Propiedad</i>	<i>PCal</i>	
	VarianzaAcum.	VarianzaExp.
PC		
1	19.9	19.9
2	36.5	16.6
3	61.3	24.8
4	74.0	12.7

5	86.0	12.0
6	90.4	4.4
7	95.8	5.4
8	96.8	1.0
9	96.9	0.1
10	96.6	-0.3

Se encontró que ocho componentes principales describieron el 96.8% de los datos. Un noveno componente no aumentaba significativamente la varianza acumulada, por tanto el modelo se desarrolló con ocho componentes.

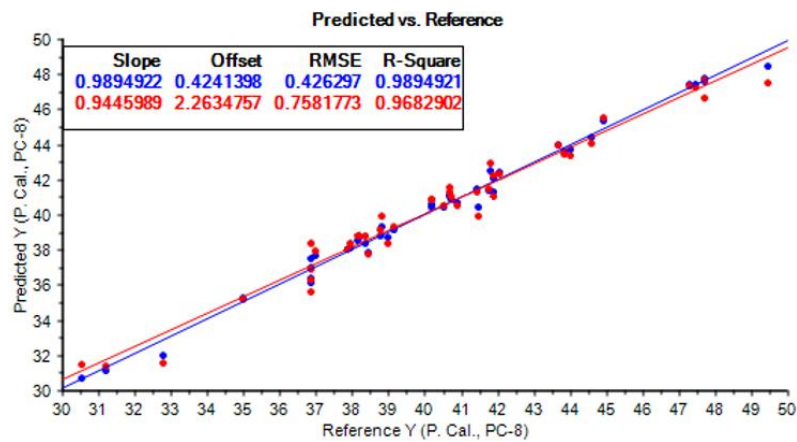
5.5.3.2 Coeficientes de regresión. Los números de onda que aparecen en la figura 20 fueron los más influyentes en el modelo de 8 componentes principales calculado por el programa. Subsecuente eliminación de números de onda afectaba negativamente los parámetros estadísticos del modelo por lo que estos son los 31 números de onda adecuados para el modelo propuesto.

Figura 20. Gráfica de coeficientes de regresión para el modelo final de PCal.



5.5.3.3 Predicho vs Referencia. Tras la eliminación de 3 muestras y 481 números de onda se obtuvo el modelo final (figura 21); los parámetros: pendiente, R^2 , separación y RMSE, se resumen en la tabla 7.

Figura 21. Gráfica de PCal predicho vs PCal de referencia para modelo final. Curva roja: datos de validación, curva azul: datos de calibración.

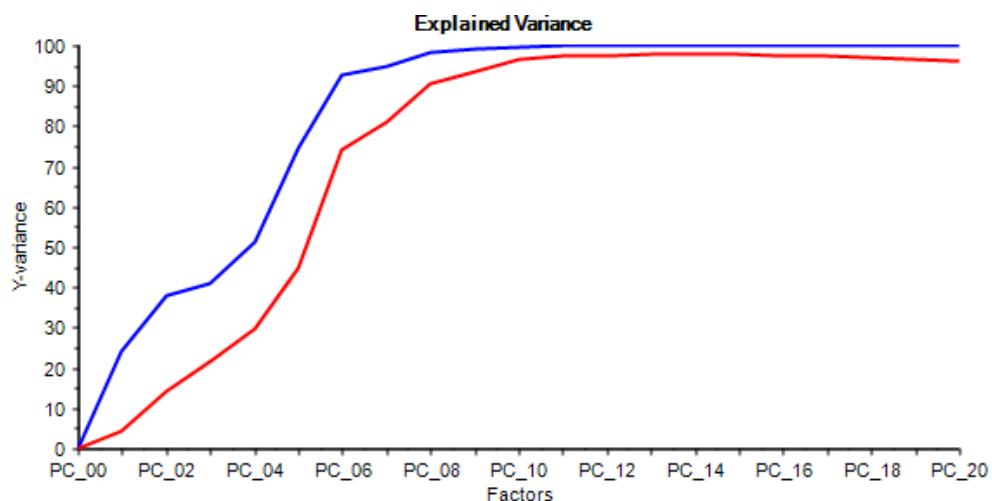


5.5.4 Cenizas. El modelo de predicción para cenizas se realizó a partir de 62 muestras de coque, de las cuales finalmente 57 muestras hicieron parte del modelo y 5 muestras fueron eliminadas pues no contribuían al desarrollo de un adecuado modelo.

A continuación, se presentan las tres herramientas de análisis PLS que fueron usadas para desarrollar y elegir el modelo de predicción para cenizas.

5.5.4.1 Varianza explicada. En la gráfica de la figura 22 se observa que a partir de 11 componentes principales se tiene una buena descripción del modelo.

Figura 22. Gráfica de varianza explicada para modelo final de CZ. Curva azul: varianza de calibración, curva roja: varianza de validación.



En la tabla 6 se observa el porcentaje de varianza acumulada en función de los componentes principales hallados en la predicción de contenido de CZ en las muestras de coque.

Tabla 6. Porcentajes de varianza acumulada (acum.) y explicada (exp.) para el modelo de CZ.

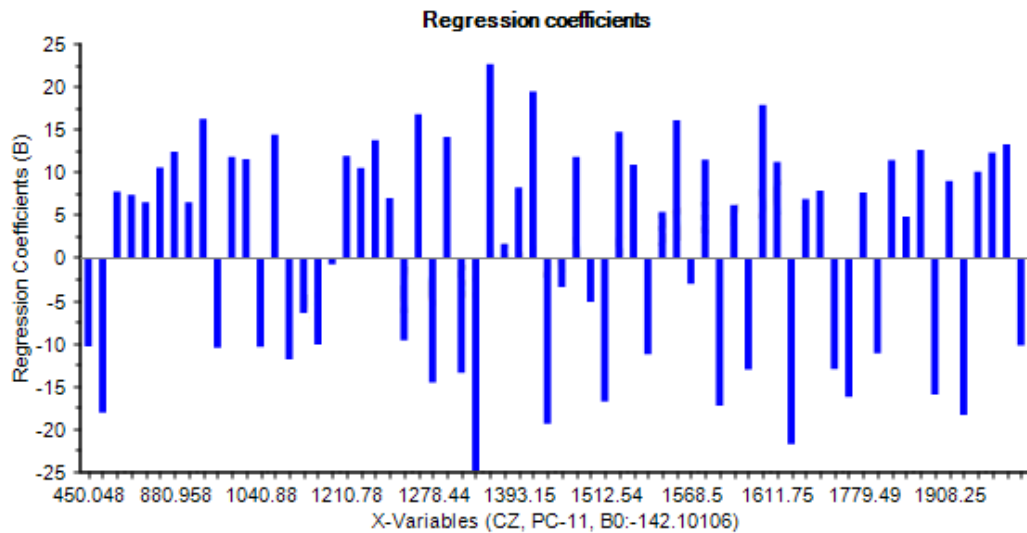
<i>Propiedad</i>	<i>CZ</i>	
	Varianza acum.	Varianza exp.
PC		
1	4.4	4.4
2	14.0	9.6
3	21.7	7.7
4	29.8	8.1
5	45.0	15.2
6	74.2	29.0
7	81.1	7.1
8	90.5	9.4
9	93.6	3.1

10	96.4	2.8
11	97.5	1.1
12	97.6	0.1
13	97.7	0.1
14	97.8	0.1

Se encontró que once componentes principales describieron el 97.5% de los datos. Una decimosegunda componente no aumentaba significativamente la varianza acumulada, por tanto el modelo se desarrolló con once componentes.

5.5.4.2 Coeficientes de regresión. Los números de onda que aparecen en la figura 23 fueron los más influyentes en el modelo de 11 componentes principales calculado por el programa.

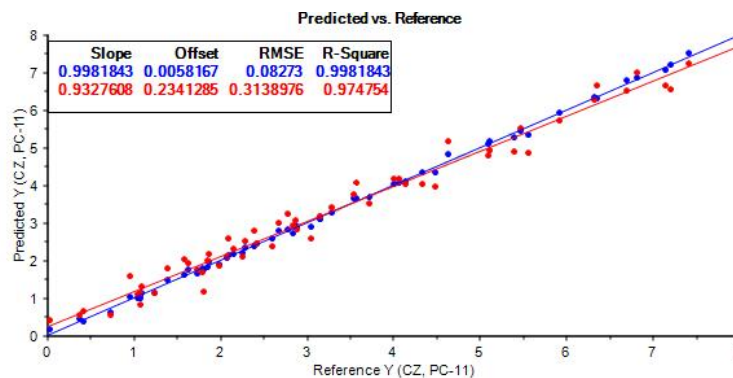
Figura 23. Gráfica de coeficientes de regresión para el modelo final de CZ.



La subsecuente eliminación de números de onda desmejoraba el modelo por lo tanto se determinó que estos son los 66 números de onda adecuados para el modelo propuesto.

5.5.4.3 Predicho vs Referencia. Tras la eliminación de 5 muestras y 446 números de onda se logró el modelo final (figura 24) los parámetros: pendiente, R^2 , separación y RMSE se resumen en la tabla 7.

Figura 24. Gráfica de CZ predicho vs CZ de referencia para modelo final. Curva roja: datos de validación, curva azul: datos de calibración.



5.5.5 Validación de los modelos PLS. A continuación, a través de los parámetros estadísticos obtenidos (pendiente, RMSEC, RMSECV, R^2 , las validaciones interna y externa y los errores globales presentados en la tabla 7), se evalúa la calidad de los modelos de calibración desarrollados y su capacidad para predecir las propiedades fisicoquímicas de CF, MV, PCal y CZ en futuras muestras.

Tabla 7. Parámetros estadísticos de los modelos PLS de predicción iniciales y finales de CF, MV, PCal y CZ. RMSEC: error de calibración, RMSECV: error de validación cruzada. *Parámetros de validación.

<i>Propiedad</i>	<i>CF</i>		<i>MV</i>		<i>PCal</i>		<i>CZ</i>	
Parámetro	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
Pendiente*	0.52	0.96	0.80	0.97	0.55	0.95	0.36	0.93
RMSEC	1.40	0.25	0.63	0.38	0.26	0.43	0.34	0.08
RMSECV	4.20	0.66	2.40	0.69	2.90	0.76	1.65	0.31
R²*	0.37	0.98	0.79	0.98	0.55	0.97	0.27	0.97
PC	9	9	9	8	10	8	9	11

5.5.5.1 Validación del modelo PLS para la predicción de CF. Los parámetros: pendiente, RMSEC, RMSECV, R² y número de componentes (PC) se resumen en la tabla 7.

La validación interna del modelo para CF se realizó con la opción validación cruzada completa (full cross validation) del programa *The Unscrambler X10.3*, esta validación se realizó con las muestras de calibración (es decir las 46 muestras que hicieron parte del modelo final). En la tabla 8 se presentan los porcentajes de error obtenidos.

Tabla 8. Validación interna del modelo de predicción para %CF.

Muestra	%CF teórico	%CF predicho	% error
1	80.41	80.08	0.41
5	85.64	85.85	0.24
7	78.73	78.73	0.01
8	82.46	83.01	0.68
9	86.78	86.66	0.14

12	86.58	86.7	0.13
13	70.8	71.05	0.36
14	67.99	68.15	0.23
15	73.42	73.5	0.11
16	81.67	81.43	0.29
18	83.81	83.93	0.15
19	86.37	86.09	0.33
22	78.53	78.71	0.23
23	78.53	78.39	0.18
24	79.04	78.88	0.19
25	81.37	81.49	0.15
27	81.58	81.87	0.35
28	82.54	82.46	0.09
Muestra	%CF teórico	%CF predicho	% error
29	81.3	81.17	0.16
30	82.4	82.89	0.59
31	84.37	84.05	0.39
32	85.04	85.02	0.02
33	85.04	84.93	0.13
34	83.8	83.03	0.93
36	78.48	78.23	0.32
37	85.02	85.22	0.24
38	81.08	81.04	0.05
41	75.33	75.08	0.34
42	76.84	76.86	0.03
45	74.82	74.59	0.31
46	72.37	72.51	0.19
47	72.26	72.01	0.34
48	74.01	74.12	0.14
51	75.31	75.57	0.34
53	71.79	71.56	0.33
55	75.36	75.04	0.43
57	74.56	74.51	0.06
58	76.57	76.75	0.23
59	71.93	72.24	0.43
61	73.82	73.77	0.07

62	71.51	71.85	0.47
63	80.07	80.38	0.38
64	74.31	74.22	0.12
65	74.07	73.92	0.2
66	86.58	86.94	0.42
67	78.77	78.61	0.21

La similitud entre los valores predichos por el modelo y los valores de referencia permiten la obtención de bajos porcentajes de error, siendo 0.93% el mayor error presentado y 0.01% el menor, lo cual se traduce en un ajuste adecuado de las muestras en el modelo.

La validación externa se realizó con 2 muestras ajenas al modelo de calibración, los porcentajes de error obtenidos se muestran en la tabla 9.

Tabla 9. Validación externa del modelo de predicción para %CF.

Muestra	%CF teórico	%CF predicho	%error
A	78.23	78.36	0.17
B	79.66	80.48	1.02

En la validación externa se obtuvo un error máximo de 1.02%, además teniendo en cuenta los parámetros estadísticos del modelo (alta correlación y pendiente, bajos errores promedio de calibración y validación. Tabla 7), el error global para CF (ver tabla 16) menor al 5%; se puede evidenciar un modelo de predicción para carbono fijo propuesto es confiable.

5.5.5.2 Validación del modelo PLS para la predicción de MV. El proceso de validación interna es el mismo que en el numeral 5.5.5.1. Se usaron las 48 muestras de calibración (tabla 10).

Tabla 10. Validación interna del modelo de predicción para %MV.

Muestra	%MV teórico	%MV predicho	% error
1	16.8	17.05	1.43
5	13.72	13.73	0.05
7	17.75	17.7	0.28
8	11.33	11.59	2.26
9	7.83	7.68	1.99
12	11.4	11.32	0.65
13	17.69	17.2	2.75
Muestra	%MV teórico	%MV predicho	% error
14	25.46	25.92	1.84
15	22.33	22.58	1.09
16	15	15.27	1.8
17	13.94	14.39	3.2
18	15.36	15.03	2.17
19	11.74	12.28	4.65
22	14	13.88	0.86
23	17.56	17.89	1.89
24	17.18	17.69	2.96
25	21.88	21.68	0.9
26	18.77	18.5	1.47
27	15.18	15.08	0.69
28	15.09	15.46	2.48
29	15.9	14.77	7.11
30	14.79	14.85	0.39
33	13.32	12.79	3.98
34	14.31	14.3	0.11
35	12.56	13.05	3.87
36	18.44	18.23	1.12
37	13.96	13.82	0.98

38	17.11	17.38	1.61
40	10	10.05	0.47
41	19.31	19.45	0.75
42	18.35	18.5	0.82
45	22.74	22.81	0.32
46	23.94	23.68	1.07
47	25.8	25.84	0.14
48	24.31	24.65	1.39
52	26.53	26.88	1.33
53	26.91	26.6	1.16
54	3.95	4.02	1.77
55	21.78	20.63	5.29
57	19.2	19.16	0.22
58	21.04	21.39	1.68
60	19.73	19.74	0.03
Muestra	%MV teórico	%MV predicho	% error
61	23.99	23.83	0.65
62	25.57	25.38	0.76
63	11.4	11.24	1.36
64	22.64	22.89	1.11
65	22.65	23.23	2.57

Como se observa en la tabla 10, la gran mayoría de errores son inferiores al 2%, siendo el error máximo de 5.29% (único que supera el 5%) y el mínimo de 0.03%. Dichos errores indican un ajuste adecuado de las muestras en el modelo.

La validación externa se realizó con 2 muestras diferentes a las muestras de calibración. Los porcentajes de error obtenidos se muestran en la tabla 11.

Tabla 11. Validación externa del modelo de predicción para %MV.

Muestra	%MV teórico	%MV predicho	%error
A	16.36	16.08	1.71
B	13.32	13.19	1.00

El error máximo en la validación externa fue de 1.71% y el mínimo fue de 1%. Los bajos %error, los parámetros estadísticos (ver tabla 7), y el porcentaje de error global para MV (tabla 16) presentan valores óptimos atribuibles a un modelo confiable.

5.5.5.3 Validación del modelo PLS para la predicción de PCal. El proceso de validación interna es el mismo que en el numeral 5.5.5.1. Se usaron las 43 muestras de calibración (tabla 12).

Tabla 12. Validación interna del modelo de predicción para PCal.

Muestra	PCal teórico (kJ)	PCal predicho (kJ)	% error
1	41.8	42.54	1.78
5	44.59	44.38	0.48
6	47.45	47.44	0.03
7	39	38.74	0.68
8	41.49	40.47	2.46
9	43.86	43.63	0.53
12	40.18	40.41	0.57
13	38.15	38.52	0.97
14	36.85	36.36	1.34
15	40.7	41.12	1.04
16	40.72	40.86	0.34
17	40.7	41.03	0.81
18	44.94	45.32	0.85

21	30.53	30.7	0.54
23	31.22	31.11	0.36
24	36.87	36.16	1.93
25	41.43	41.5	0.17
26	38.46	37.82	1.67
27	36.98	37.66	1.86
28	43.69	43.93	0.55
29	35.01	35.22	0.59
30	41.77	41.38	0.91
31	39.15	39.12	0.08
32	47.7	47.8	0.2
33	47.7	47.59	0.23
34	49.47	48.45	2.07
35	41.9	42.08	0.44
Muestra	PCal teórico (kJ)	PCal predicho (kJ)	% error
36	37.86	38.03	0.46
37	44	43.71	0.67
38	38.21	38.69	1.26
39	47.29	47.44	0.3
40	36.85	37.47	1.68
41	36.85	37	0.4
42	38.78	38.81	0.06
45	42.06	42.4	0.81
46	40.53	40.47	0.17
48	38.82	39.31	1.25
51	38.34	38.33	0.03
53	41.91	41.27	1.54
62	40.91	40.72	0.46
63	37.95	38.11	0.41
65	40.18	40.59	1.02
67	32.79	32.02	2.37

Como se observa en la tabla 12, todos los errores son inferiores al 3%, siendo el error máximo de 2.46% y el mínimo de 0.03%. Dichos errores indican un ajuste adecuado de las muestras en el modelo.

La validación externa se realizó con 2 muestras diferentes a las muestras de calibración. Los porcentajes de error obtenidos se muestran en la tabla 13.

Tabla 13. Validación externa del modelo de predicción para PCal.

Muestra	PCal teórico (kJ)	PCal predicho (kJ)	% error
A	31.22	34.35	10.03
B	39.62	37.42	5.55

El error máximo en la validación externa fue de 10.03% y el mínimo fue de 5.55%. Incluso cuando se obtuvieron los dos errores por encima de 5%, esto no significa que el modelo no sea confiable, pues el porcentaje de error global para PCal (tabla 16) presenta un valor óptimo (menor al 5%) y por su parte los parámetros estadísticos para el modelo presentados en la tabla 7 son atribuibles a un modelo bueno y confiable.

5.5.5.4 Validación del modelo PLS para la predicción de cenizas. El proceso de validación interna es el mismo que en el numeral **5.5.5.1**. Se usaron las 19 muestras de calibración (tabla 14).

Tabla 14. Validación interna del modelo de predicción para %CZ.

Muestra	%CZ teórico	%CZ Predicho	% error
1	2.94	2.87	2.33
2	0.99	1.08	8.15
3	1.15	1.09	5.79
5	0.38	0.42	11.35

6	3.11	3.16	1.46
7	3.67	3.58	2.49
8	5.26	5.4	2.52
10	6.33	6.35	0.39
11	4.09	4.14	1.23
12	1.89	1.98	4.49
13	1.75	1.82	3.85
14	5.94	5.93	0.25
16	3.26	3.3	1.12
17	5.34	5.56	3.94
18	0.99	1.04	4.8
19	1.75	1.63	7.48
20	4.34	4.48	3.14
Muestra	%CZ teórico	%CZ Predicho	% error
21	6.8	6.7	1.51
22	7.51	7.41	1.31
23	3.68	3.72	0.99
26	1.66	1.73	4.1
27	2.91	3.06	4.78
28	2.07	2.08	0.14
29	4.05	4.07	0.27
30	2.2	2.26	2.7
31	4.02	4.01	0.22
32	1.78	1.8	0.78
33	2.33	2.28	2.19
34	2.8	2.68	4.59
35	7.05	7.15	1.32
36	3.67	3.54	3.64
37	1.05	0.96	9.08
38	1.63	1.58	2.72
39	3.11	3.16	1.46
40	5.19	5.11	1.51
41	5.45	5.47	0.46
42	4.84	4.63	4.36
43	1.48	1.39	6.84
44	0.44	0.37	17.16

45	2.58	2.6	0.73
47	2.18	2.15	1.02
48	1.13	1.24	8.88
49	1.09	1.07	1.12
52	6.87	6.82	0.69
53	1.83	1.85	0.97
54	0.61	0.74	16.46
55	4.34	4.34	0.07
57	6.35	6.33	0.3
58	1.96	1.86	5.26
59	7.19	7.21	0.22
60	5.11	5.1	0.18
61	2.39	2.4	0.33
Muestra	%CZ teórico	%CZ Predicho	% error
62	2.84	2.78	2.23
63	2.46	2.42	1.65
64	2.91	2.89	0.76
65	2.72	2.85	4.39
67	2.13	2.1	1.29

Como se observa en la tabla 14, el error máximo es de 17.16% y el mínimo de 0.07%. Se presentan varios errores de validación interna por encima al 5%, que indican un modelo con pobre capacidad predictiva.

La validación externa se realizó con 2 muestras ajenas a las usadas en el modelo de calibración. Los porcentajes de error obtenidos se muestran en la tabla 15.

Tabla 15. Validación externa del modelo de predicción para %CZ.

Muestra	%CZ teórico	%CZ Predicho	% error
A	4.70	5.56	18.30
B	2.95	3.92	24.89

Los errores mínimo y máximo (18.30% y 24.89%, respectivamente) presentados en la tabla 15 son altos. Los errores presentados marcan la pauta para dudar de la confiabilidad del modelo de predicción propuesto. Sumado a esto, el error global es superior al 5% (tabla 16).

5.5.6 Errores globales. El porcentaje de error global de predicción del modelo (%EG), representa su confiabilidad y se determina mediante la siguiente expresión:

$$\%EG = \left(\frac{RMSECV}{promedio} \right) \times 100 \quad (7)$$

Donde el RMSECV (Tabla 7), es calculado internamente por el software para cada modelo y el valor promedio obtenido experimentalmente en cada propiedad fisicoquímica se reporta en la tabla 1. Los errores globales para los 4 modelos de predicción desarrollados en el presente trabajo se reporta en la tabla 16.

Tabla 16. Porcentaje del error global de predicción del modelo para cada propiedad de las muestras de coque.

Propiedad	%Error global
CF	0.84
MV	3.85
PCal	1.89

CZ	9.31
----	------

Como se puede observar, el carbono fijo, material volátil y poder calorífico exhiben porcentajes de error global de 0,84, 3.85 y 1.89%, respectivamente, valores adecuados (inferiores al 5%) que sumado a sus respectivos valores en los parámetros estadísticos (tabla 7) permiten considerar satisfactorios y favorables estos modelos de predicción.

Por otro lado, el modelo de cenizas presenta un porcentaje de error global mayor a los demás (9.31%), a pesar de tener un coeficiente de correlación cercanos a 1, y bajos errores promedio de calibración y validación (ver tabla 7). Lo anterior se puede atribuir a que los resultados de %CZ muestran valores experimentales pequeños y dispersos entre sí, esto último se corrobora en la relación entre el valor máx/valor mín de 19.87 (numeral 5.1) además del intervalo en el cual se encuentran los datos que es de 3.33 ± 1.88 (ver tabla 1, numeral 4.1).

Teniendo en cuenta el porcentaje de error global y los altos porcentajes de error en la validación externa y a pesar del esfuerzo por obtener un modelo de predicción óptimo, se considera que el modelo propuesto para predicción de %CZ es cuestionable; esto se atribuye a que el porcentaje de cenizas puede variar en un amplio intervalo y su contenido depende de la naturaleza de la muestra, obteniendo valores muy bajos y dispersos (ver tabla 1).

5.5.7 Efecto de la variación de intensidad sobre la capacidad de predicción.

Teniendo en cuenta los resultados de la tabla 2, y una vez obtenidos los modelos de predicción, se verificó el efecto que tiene la variación de las intensidades (en 5 espectros de una misma muestra de coque) en la predicción propiedades fisicoquímicas.

Tabla 17. Propiedades predichas para 5 pastillas de una muestra de coque.

ENSAYO	CF	MV	PCal
1	80.15	19.80	44.23
2	76.27	18.82	43.04
3	77.86	21.75	41.76
4	74.46	21.40	43.39
5	77.15	21.51	44.40
PROMEDIO	77.18	20.66	43.36
DESVIACIÓN	2.09	1.28	1.06
%CV	2.71	6.21	2.45

Los porcentajes de coeficiente de variación (%CV) presentados en la tabla 17 son aceptables (<10%) para CF, MV y PCal, lo cual implica que la variación de intensidades entre espectros de una misma muestra no representa un problema para la predicción de propiedades a través de espectroscopia Raman.

6. CONCLUSIONES

- La técnica de espectroscopia Raman combinada con el análisis multivariable PLS, permitieron el desarrollo de modelos de predicción como método alternativo para determinar poder calorífico y porcentajes de carbono fijo y material volátil en coques de petróleo de manera confiable y en cortos períodos de tiempo.
- La correlación entre datos espectroscópicos y propiedades fisicoquímicas en coques (CF, MV, PCal, CZ) se logró mediante las herramientas del PCA y PLS. Los números de onda más influyentes se hallaron mediante el estudio de coeficientes de regresión, una herramienta del análisis PLS.
- El número de componentes principales óptimo se determinó por análisis de varianza explicada y por recomendación del software siendo para %CF 9, %MV 8, PCal 8 y %CZ 11.
- Los parámetros estadísticos obtenidos en los cuatro modelos finales señalan que los datos se ajustaron bien a los modelos; todos los coeficientes de correlación (R^2) entre valores de referencia y predichos estuvieron por encima de 0.95, los errores cuadráticos promedio de validación obtenidos fueron bajos (CF 0.66, MV 0.69, PCal 0.76 y CZ 0.31), la validación cruzada interna para cada uno de los modelos PLS mostró resultados satisfactorios en la predicción de propiedades fisicoquímicas de CF, MV y PCal con bajos porcentajes de error (en promedio: CF 0.26%, MV 1.68%, PCal 0.84%) y para CZ 3.22%.
- Teniendo en cuenta los valores obtenidos para los parámetros estadísticos, la validación interna y el error global en el trabajo desarrollado, se consideró que

los modelos propuestos de CF, MV y PCal son confiables para predecir propiedades fisicoquímicas en coque de petróleo.

- A pesar de tener un coeficiente de correlación y pendiente altos y bajos errores promedio de calibración y validación, el modelo de predicción de cenizas presentó un porcentaje de error global superior al 5%. La sensibilidad del modelo se vio afectada principalmente por la dispersión de los datos e incluso por sus valores cercanos a cero, lo cual indica que este modelo es sensible a la naturaleza de la muestra. Adicionalmente, los espectros Raman medidos muestran información principalmente de la materia orgánica del coque, en contraste las cenizas del coque corresponden a su fracción inorgánica.
- En el trabajo desarrollado se muestra una metodología que es posible de implementar para la creación de nuevos modelos de predicción de propiedades fisicoquímicas de coque, mediante el uso de herramientas quimiométricas y espectroscopia Raman.

7. RECOMENDACIONES

- Considerar la idea de recalcular los modelos obtenidos adicionando más muestras con el fin de ampliar los rangos de calibración y además disponer de un mayor número de muestras para la calibración externa.
- Se recomienda verificar la homogeneidad en las muestras de coque para lograr pastillas con superficies microscópicamente planas.
- Para usar los modelos de predicción desarrollados en el presente trabajo, se deben emplear las condiciones de medición Raman especificadas y realizar el mismo tratamiento espectral (línea base y normalización promedio).

REFERENCIAS

1. SPEIGHT, J.; The Chemistry and Technology of Petroleum – Origin and Occurrence. 4ta ed. Taylor & Francis; 2006. p. 45 – 80.
2. AKMAZ, S., et al.; The Structural Characterization of Saturate, Aromatic, Resin, and Asphaltene Fractions of Batiraman Crude Oil. En: Pet. Sci. Technol. Vol. 29 (2011); p. 160-171.
3. FELIX, J., et al.; La importancia del petróleo pesado. En: Oilf. Rev. Vol. 18 (2006); p. 38-59.
4. DURAND, E., et al.; ¹H Diffusion-Ordered Spectroscopy (DOSY) Nuclear Magnetic Resonance (NMR) as a Powerful Tool for the Analysis of Hydrocarbon Mixtures and Asphaltenes. En: Energy & Fuels. Vol. 22 (2008); p. 2604-2610.
5. SPEIGHT, J.; The Chemistry and Technology of Petroleum – History and Terminology. 4ta ed. Taylor & Francis; 2006. p. 1-28.
6. SANTOS, A. y SILVA, R.; Análisis del consumo de coque de petróleo en algunos sectores industriales. En: Inf. Tecnol. Vol. 19 (2008); p. 93-101.
7. BOLSHAKOV, G.; Organic Sulfur Compounds of Petroleum. En: Sulfur reports. Vol. 5 (1986); p. 103-393.
8. Universidad Nacional de Colombia - Sede Medellín, “Análisis próximo”. [En línea]. Recuperado en 2016-03-18. Disponible en: http://www.unalmed.edu.co/~ctcarbon/analisis_proximos.htm

9. Grupo de Quimiometría y Cualimetría de Tarragona. "QUIMIOMETRÍA, Una disciplina útil para el análisis químico". [En línea]. Recuperado en 2016-03-24. Disponible en: www.quimica.urv.es/quimio/general/quimio.pdf
10. WISE, B., et al.; PLS_Toolbox Version 4.0 for Use with MATLAB TM. 4ta ed. Eigenvector Research Inc.; 2006. p. 467.
11. MASSART, D., et al.; Chemometrics: A textbook. 1era ed. Elsevier Science B.V.; 2003. p. 500.
12. SMITH, T.; Chemometric Analysis of Raman Spectroscopy Data. En: Innov. Pharm. Technol. Vol. 42 (2012); p. 28-33.
13. CAMO Software. The Unscrambler X. [programa de estadística avanzada y modelamiento matemático]. Última versión: 10.4.45271.25. Fecha de lanzamiento: 26 agosto 2016. Requerimientos del sistema: Windows 2000, XP, Vista, 7, 8, 8.1, 10 (incluyendo sistemas de 32 y 64 bits). Disponible para la descarga en: <http://www.camo.com/es/productos/unscramblerx.html>
14. SIMANZHENKOV, V.; Crude Oil Chemistry – Environmental Issues Facing the Refining Industry. 1era ed. Marcel Dekker, Inc.; 2003. p. 298-318.
15. BOYSEN, R. y SCHABRON, J.; The Automated Asphaltene Determinator Coupled with Saturates, Aromatics, and Resins Separation for Petroleum Residua Characterization. En: Energy & Fuels. Vol. 27 (2013); p. 4654-4661.
16. SPEIGHT, J.; The Chemistry and Technology of Petroleum – Recovery of Heavy Oil and Sand Bitumen. 4ta ed. Taylor & Francis; 2006. p. 141-174.

17. The International Council on Clean Transportation (ICCT), "Introducción a la Refinación del Petróleo y Producción de Gasolina y Diésel con Contenido Ultra Bajo de Azufre". [En línea]. Recuperado en: 2016-04-13. Disponible en: http://www.theicct.org/sites/default/files/ICCT_RefiningTutorial_Spanish.pdf
18. National Association of Manufacturers (NAM), "Petroleum Coke: Essential to Manufacturing". [En línea]. Recuperado en: 2016-03-14. Disponible en: <http://aboutpetcoke.com/wp-content/uploads/2013/12/Petroleum-Coke-Essential-to-Manufacturing.pdf>
19. ANDREWS, A. y LATTANZIO, R.; National Association of Manufacturers (NAM), "Petroleum Coke: Industry and Environmental Issues". [En línea]. Recuperado en: 2016-06-20. Disponible en: <http://www.nam.org/CRSreport/>
20. SPEIGHT, J.; The Chemistry and Technology of Petroleum – Structure of petroleum. 4ta ed. Taylor & Francis; 2006. p. 345-372.
21. SIMANZHENKOV, V.; Crude Oil Chemistry – Heavy Oil Processing. 1era ed. Marcel Dekker, Inc.; 2003. p. 353-390.
22. JAMBOR, V. y HÁJEKOVÁ, E.; Formation of Coke deposits and Coke inhibition methods during steam cracking. En: Petrol & Coal. Vol. 57 (2015); p. 143-153.
23. MILLER, J. y MILLER, J.; Estadística y quimiometría para química analítica. 4ta ed. Prentice Hall; 2002. p. 221.
24. GUTIERREZ, L. y RICARDO, J. Aplicación de Métodos Quimiométricos para la Caracterización y Control de Calidad de Plantas Medicinales. Tesis

Doctoral. Barcelona, Universidad de Barcelona. Departamento de Química, 2012. 165 p.

25. HENDRIKS, M., et al.; Preprocessing and exploratory analysis of chromatographic profiles of plant extracts. En: Anal. Chim. Acta. Vol. 545 (2005); p. 53-64.

26. MONGAY, C.; Quimiometría. 1era ed. Guada Impresores S.L.; 2005. p. 424.

27. BRERETON, R.; Applied Chemometrics for Scientists. 1era ed. John Wiley & Sons, Ltda.; 2007. p. 396.

28. GEMPERLINE, P.; Practical Guide to Chemometrics. 2da ed. CRC Press; 2007. p. 552.

29. BURNS, D. A. y CIURCZAK, E. W.; Handbook of near infrared spectroscopy. 2da ed. CRC Press. 2001. p. 185–209.

30. PÉREZ, R.; Procesado y Optimización de Espectros Raman mediante Técnicas de Lógica Difusa: Aplicación a la identificación de Materiales Pictóricos. Tesis Doctoral. Cataluña, Universidad Politécnica de Cataluña. Departamento de Teorías en Señales y Comunicaciones. 2005. 182 p.

31. PÉREZ, J., MURILLO, R. y GÓMEZ, R.; Universidad Autónoma de México, “Espectroscopías Infrarroja Y Raman”. [En línea]. Recuperado en: 2016-03-14. Disponible en: <http://sistemas.fciencias.unam.mx/~fam/EsRaman.pdf>

32. DONG, S., et al.; Study on the Effect of Heat Treatment and Gasification on the Carbon Structure of Coal Chars and Metallurgical Cokes using Fourier

Transform Raman Spectroscopy. En: Energy & Fuels. Vol. 23 (2009); p. 1651-1661.

33. DONG, S., et al.; Characterization of Tuyere-Level Core-Drill Coke Samples from Blast Furnace Operation. En: Energy & Fuels. Vol. 21 (2007); p. 3446-3454.

34. LI, K., et al.; Gasification of Graphite and Coke in Carbon-Carbon Dioxide-Sodium or Potassium Carbonate Systems. En: Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 53 (2014); p. 5737-5748.

35. SMITH, E. y DENT, G.; Modern Raman Spectroscopy – A Practical Approach. 1era ed. John Wiley & Sons Ltda.; 2005. 208 p.

36. CHUA, Y. y STAIR, P.; An ultraviolet Raman spectroscopic study of coke formation in methanol to hydrocarbons conversion over zeolite H-MFI. En: J. Catal. Vol. 213 (2003); p. 39-46.

37. CERQUEIRA, H., et al.; Multitechnique Characterization of Coke produced during Commercial Residue FCC Operation. En: Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 44 (2005); p. 2069-2077.

38. SMEDOWSKI, L., et al.; Development of Ordered Structures in the High-Temperature (HT) Cokes from Binary and Ternary Coal Blends Studied by Means of X-ray Diffraction and Raman Spectroscopy. En: Energy & Fuels. Vol. 25 (2011); p. 3142-3149.

39. ZHIYUAN, W., et al.; Effect of Potassium Acetate on Coke Growth during Light Naphtha Thermal Cracking. En: Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 50 (2011); p. 10292-10297.

40. ABDALLAH, W. y YANG, Y.; Raman Spectrum of Asphaltene. En: Energy & Fuels. Vol. 26 (2012); p. 6888-6896.
41. AIHUA, X., LI, W. y YULIN, S.; Evolution of Coke Deposit and Its Effect on Product Selectivity for Methanol-to-Olefin Reaction in Fluidized Bed. En: Energy & Fuels. Vol. 28 (2014); p. 3339-3344.
42. ESPINAT, D., et al.; Characterization of the coke formed on reforming catalysts by laser Raman spectroscopy. En: Appl. Catal. Vol. 16 (1985); p. 343-354.
43. LI, C. y STAIR, P.; Ultraviolet Raman spectroscopy of coke formation in zeolites. En: Catal. Today. Vol. 33 (1997); p. 353-360.
44. ALBAHRI, T.; Enhanced method for predicting the properties of light petroleum fractions. En: Fuel. Vol. 85 (2006); p. 748-754.
45. DIGNE, M., MARCHAND, K. y BOURGES, P.; Monitoring hydrotreating catalysts synthesis and deactivation using Raman spectrometry. En: Oil Gas Sci. Technol. Vol. 62 (2007); p. 91-99.
46. KALLEVIK, H., et al.; Crude Oil Model Emulsion Characterised by means of Near Infrared Spectroscopy and Multivariate Techniques. En: J. Dispers. Sci. Technol. Vol. 21 (2007); p. 245-262.
47. SATTLER, J. B., BEALE, A. M. y WECKHUYSEN, B. M.; Operando Raman Spectroscopy Study on the Deactivation of Pt/Al₂O₃ and Pt-Sn/Al₂O₃ Propane Dehydrogenation Catalysis. En: Phys. Chem. Chem. Phys. Vol. 15 (2013); p. 12095 – 12103.

48. Universidad de Princeton, "RamanLecture 8". [En línea]. Recuperado en: 2016-08-23. Disponible en: <https://www.princeton.edu/cefrc/Files/2011%20Lecture%20Notes/Alden/Lecture-8-Raman.pdf>
49. Universidad de Purdue, "Raman scattering". [En línea]. Recuperado en: 2016-08-19. Disponible en: <http://www.chem.purdue.edu/courses/chm424/Handouts/18.1%20Raman%20Scattering.pdf>
50. FERRARI, A. C. y ROBERTSON, J.; Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. En: Phys. Rev. III. Vol. 61 (2000); p. 14095 – 14107.
51. O'NEAL, K. R., et al.; High pressure vibrational properties of WS nanotubes. En: Nano Lett. Vol. 16 (2015); p. 993 – 999.
52. Universidad de Georgetown, "Vibrational spectroscopy – Infrared and Raman". [En línea]. Recuperado en: 2016-08-24. Disponible en: <http://faculty.georgetown.edu/popem/notes02.pdf>
53. Universidad de California, San Diego, "Chapter 5 – Symmetry and vibrational spectroscopy". [En línea]. Recuperado en: 2016-08-24. Disponible en: <http://troglerlab.ucsd.edu/GroupTheory224/chap5.pdf>
54. POTGIETER-VERMAAK, S.; Raman spectroscopy for the analysis of coal: a review. En: J. Raman Spectrosc. Vol. 42 (2011); p. 123 – 129.

BIBLIOGRAFÍA

ABDALLAH, W. y YANG, Y.; Raman Spectrum of Asphaltene. En: Energy & Fuels. Vol. 26 (2012); p. 6888-6896.

AIHUA, X., LI, W. y YULIN, S.; Evolution of Coke Deposit and Its Effect on Product Selectivity for Methanol-to-Olefin Reaction in Fluidized Bed. En: Energy & Fuels. Vol. 28 (2014); p. 3339-3344.

AKMAZ, S., et al.; The Structural Characterization of Saturate, Aromatic, Resin, and Asphaltene Fractions of Batiraman Crude Oil. En: Pet. Sci. Technol. Vol. 29 (2011); p. 160-171.

ALBAHRI, T.; Enhanced method for predicting the properties of light petroleum fractions. En: Fuel. Vol. 85 (2006); p. 748-754.

ANDREWS, A. y LATTANZIO, R.; National Association of Manufacturers (NAM), "Petroleum Coke: Industry and Environmental Issues". [En línea]. Recuperado en: 2016-06-20. Disponible en: <http://www.nam.org/CRSreport/>

BOLSHAKOV, G.; Organic Sulfur Compounds of Petroleum. En: Sulfur reports. Vol. 5 (1986); p. 103-393.

BOYSEN, R. y SCHABRON, J.; The Automated Asphaltene Determinator Coupled with Saturates, Aromatics, and Resins Separation for Petroleum Residua Characterization. En: Energy & Fuels. Vol. 27 (2013); p. 4654-4661.

BRERETON, R.; Applied Chemometrics for Scientists. 1era ed. John Wiley & Sons, Ltda.; 2007. p. 396.

BURNS, D. A. y CIURCZAK, E. W.; Handbook of near infrared spectroscopy. 2da ed. CRC Press. 2001. p. 185–209.

CAMO Software. The Unscrambler X. [programa de estadística avanzada y modelamiento matemático]. Última versión: 10.4.45271.25. Fecha de lanzamiento: 26 agosto 2016. Requerimientos del sistema: Windows 2000, XP, Vista, 7, 8, 8.1, 10 (incluyendo sistemas de 32 y 64 bits). Disponible para la descarga en: <http://www.camo.com/es/productos/unscramblerx.html>

CERQUEIRA, H., et al.; Multitechnique Characterization of Coke produced during Commercial Residue FCC Operation. En: Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 44 (2005); p. 2069-2077.

CHUA, Y. y STAIR, P.; An ultraviolet Raman spectroscopic study of coke formation in methanol to hydrocarbons conversion over zeolite H-MFI. En: J. Catal. Vol. 213 (2003); p. 39-46.

DIGNE, M., MARCHAND, K. y BOURGES, P.; Monitoring hydrotreating catalysts synthesis and deactivation using Raman spectrometry. En: Oil Gas Sci. Technol. Vol. 62 (2007); p. 91-99.

DONG, S., et al.; Characterization of Tuyere-Level Core-Drill Coke Samples from Blast Furnace Operation. En: Energy & Fuels. Vol. 21 (2007); p. 3446-3454.

DONG, S., et al.; Study on the Effect of Heat Treatment and Gasification on the Carbon Structure of Coal Chars and Metallurgical Cokes using Fourier Transform Raman Spectroscopy. En: Energy & Fuels. Vol. 23 (2009); p. 1651-1661.

DURAND, E., et al.; ^1H Diffusion-Ordered Spectroscopy (DOSY) Nuclear Magnetic Resonance (NMR) as a Powerful Tool for the Analysis of Hydrocarbon Mixtures and Asphaltenes. En: Energy & Fuels. Vol. 22 (2008); p. 2604-2610.

ESPINAT, D., et al.; Characterization of the coke formed on reforming catalysts by laser Raman spectroscopy. En: Appl. Catal. Vol. 16 (1985); p. 343-354.

FELIX, J., et al.; La importancia del petróleo pesado. En: Oilf. Rev. Vol. 18 (2006); p. 38-59.

FERRARI, A. C. y ROBERTSON, J.; Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. En: Phys. Rev. III. Vol. 61 (2000); p. 14095 – 14107.

GEMPERLINE, P.; Practical Guide to Chemometrics. 2da ed. CRC Press; 2007. p. 552.

Grupo de Quimiometría y Cualimetría de Tarragona. “QUIMIOMETRÍA, Una disciplina útil para el análisis químico”. [En línea]. Recuperado en 2016-03-24. Disponible en: www.quimica.urv.es/quimio/general/quimio.pdf

GUTIERREZ, L. y RICARDO, J. Aplicación de Métodos Quimiométricos para la Caracterización y Control de Calidad de Plantas Medicinales. Tesis Doctoral. Barcelona, Universidad de Barcelona. Departamento de Química, 2012. 165 p.

HENDRIKS, M., et al.; Preprocessing and exploratory analysis of chromatographic profiles of plant extracts. En: Anal. Chim. Acta. Vol. 545 (2005); p. 53-64.

JAMBOR, V. y HÁJEKOVÁ, E.; Formation of Coke deposits and Coke inhibition methods during steam cracking. En: Petrol & Coal. Vol. 57 (2015); p. 143-153.

KALLEVIK, H., et al.; Crude Oil Model Emulsion Characterised by means of Near Infrared Spectroscopy and Multivariate Techniques. En: J. Dispers. Sci. Technol. Vol. 21 (2007); p. 245-262.

LI, C. y STAIR, P.; Ultraviolet Raman spectroscopy of coke formation in zeolites. En: Catal. Today. Vol. 33 (1997); p. 353-360.

LI, K., et al.; Gasification of Graphite and Coke in Carbon-Carbon Dioxide-Sodium or Potassium Carbonate Systems. En: Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 53 (2014); p. 5737-5748.

MASSART, D., et al.; Chemometrics: A textbook. 1era ed. Elsevier Science B.V.; 2003. p. 500.

MILLER, J. y MILLER, J.; Estadística y quimiometría para química analítica. 4ta ed. Prentice Hall; 2002. p. 221.

MONGAY, C.; Quimiometría. 1era ed. Guada Impresores S.L.; 2005. p. 424.

National Association of Manufacturers (NAM), "Petroleum Coke: Essential to Manufacturing". [En línea]. Recuperado en: 2016-03-14. Disponible en: <http://aboutpetcoke.com/wp-content/uploads/2013/12/Petroleum-Coke-Essential-to-Manufacturing.pdf>

O'NEAL, K. R., et al.; High pressure vibrational properties of WS nanotubes. En: Nano Lett. Vol. 16 (2015); p. 993 – 999.

PÉREZ, J., MURILLO, R. y GÓMEZ, R.; Universidad Autónoma de México, "Espectroscopías Infrarroja Y Raman". [En línea]. Recuperado en: 2016-03-14. Disponible en: <http://sistemas.fciencias.unam.mx/~fam/EsRaman.pdf>

PÉREZ, R.; Procesado y Optimización de Espectros Raman mediante Técnicas de Lógica Difusa: Aplicación a la identificación de Materiales Pictóricos. Tesis Doctoral. Cataluña, Universidad Politécnica de Cataluña. Departamento de Teorías en Señales y Comunicaciones. 2005. 182 p.

POTGIETER-VERMAAK, S.; Raman spectroscopy for the analysis of coal: a review. En: J. Raman Spectrosc. Vol. 42 (2011); p. 123 – 129.

SANTOS, A. y SILVA, R.; Análisis del consumo de coque de petróleo en algunos sectores industriales. En: Inf. Tecnol. Vol. 19 (2008); p. 93-101.

SATTLER, J. B., BEALE, A. M. y WECKHUYSEN, B. M.; Operando Raman Spectroscopy Study on the Deactivation of Pt/Al₂O₃ and Pt-Sn/Al₂O₃ Propane Dehydrogenation Catalysis. En: Phys. Chem. Chem. Phys. Vol. 15 (2013); p. 12095 – 12103.

SIMANZHENKOV, V.; Crude Oil Chemistry – Environmental Issues Facing the Refining Industry. 1era ed. Marcel Dekker, Inc.; 2003. p. 298-318.

SIMANZHENKOV, V.; Crude Oil Chemistry – Heavy Oil Processing. 1era ed. Marcel Dekker, Inc.; 2003. p. 353-390.

SMEDOWSKI, L., et al.; Development of Ordered Structures in the High-Temperature (HT) Cokes from Binary and Ternary Coal Blends Studied by Means of X-ray Diffraction and Raman Spectroscopy. En: Energy & Fuels. Vol. 25 (2011); p. 3142-3149.

SMITH, E. y DENT, G.; Modern Raman Spectroscopy – A Practical Approach. 1era ed. John Wiley & Sons Ltda.; 2005. 208 p.

SMITH, T.; Chemometric Analysis of Raman Spectroscopy Data. En: Innov. Pharm. Technol. Vol. 42 (2012); p. 28-33.

SPEIGHT, J.; The Chemistry and Technology of Petroleum – History and Terminology. 4ta ed. Taylor & Francis; 2006. p. 1-28.

SPEIGHT, J.; The Chemistry and Technology of Petroleum – Origin and Occurrence. 4ta ed. Taylor & Francis; 2006. p. 45 – 80.

SPEIGHT, J.; The Chemistry and Technology of Petroleum – Recovery of Heavy Oil and Sand Bitumen. 4ta ed. Taylor & Francis; 2006. p. 141-174.

SPEIGHT, J.; The Chemistry and Technology of Petroleum – Structure of petroleum. 4ta ed. Taylor & Francis; 2006. p. 345-372.

The International Council on Clean Transportation (ICCT), “Introducción a la Refinación del Petróleo y Producción de Gasolina y Diésel con Contenido Ultra Bajo de Azufre”. [En línea]. Recuperado en: 2016-04-13. Disponible en: http://www.theicct.org/sites/default/files/ICCT_RefiningTutorial_Spanish.pdf

Universidad de California, San Diego, “Chapter 5 – Symmetry and vibrational spectroscopy”. [En línea]. Recuperado en: 2016-08-24. Disponible en: <http://troglerlab.ucsd.edu/GroupTheory224/chap5.pdf>

Universidad de Georgetown, “Vibrational spectroscopy – Infrared and Raman”. [En línea]. Recuperado en: 2016-08-24. Disponible en: <http://faculty.georgetown.edu/popem/notes02.pdf>

Universidad de Purdue, "Raman scattering". [En línea]. Recuperado en: 2016-08-19. Disponible en: <http://www.chem.purdue.edu/courses/chm424/Handouts/18.1%20Raman%20Scattering.pdf>

Universidad de Princeton, "RamanLecture 8". [En línea]. Recuperado en: 2016-08-23. Disponible en: <https://www.princeton.edu/cefr/Files/2011%20Lecture%20Notes/Alden/Lecture-8-Raman.pdf>

Universidad Nacional de Colombia - Sede Medellín, "Análisis próximo". [En línea]. Recuperado en 2016-03-18. Disponible en: http://www.unalmed.edu.co/~ctcarbon/analisis_proximos.htm

WISE, B., et al.; PLS_Toolbox Version 4.0 for Use with MATLAB TM. 4ta ed. Eigenvector Research Inc.; 2006. p. 467.

ZHIYUAN, W., et al.; Effect of Potassium Acetate on Coke Growth during Light Naphtha Thermal Cracking. En: Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 50 (2011); p. 10292-10297.

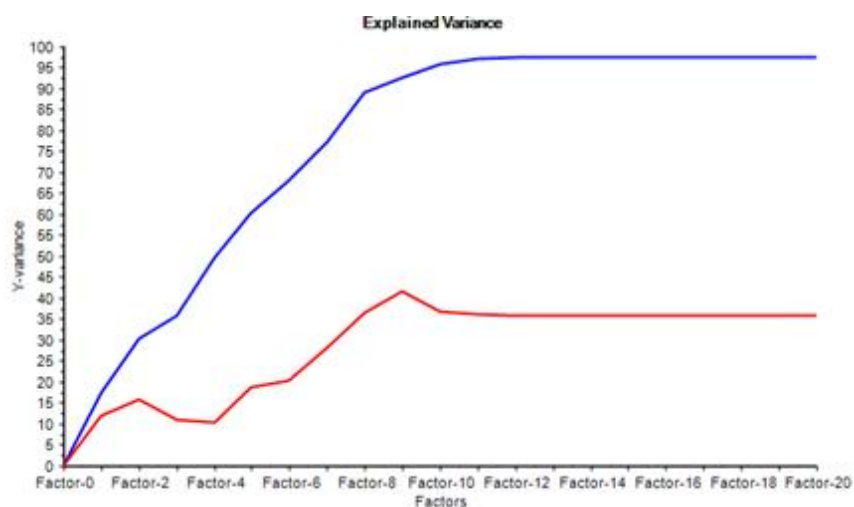
ANEXOS

Anexo A. Gráficas PLS iniciales para carbono fijo

A.1 Varianza explicada

En la gráfica siguiente se puede observar que la varianza explicada de validación (curva roja) es muy baja a lo largo de todo el rango que abarca. Esto implica que el modelo era, inicialmente muy pobre en la predicción.

Figura A.1. Gráfica de varianza explicada inicial para modelo de CF. Curva azul: varianza explicada de calibración, curva roja: varianza explicada de validación.



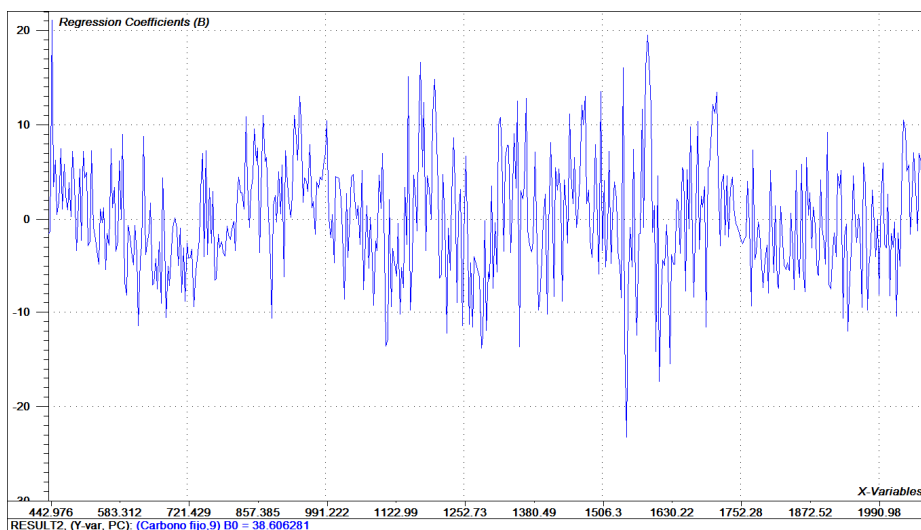
Las gráficas iniciales para los modelos de material volátil, poder calorífico y cenizas presentan un comportamiento muy similar a la figura A.1, sin embargo luego de trabajar en el software se obtuvieron modelos adecuados.

A.2 Coeficientes de regresión

Para PLS, los coeficientes de regresión pueden ser calculados a partir de cualquier número de componentes, en este caso para 9 componentes. Los números de onda que presenten grandes coeficientes de regresión juegan un papel importante en el modelo. Así, los números de onda con coeficientes de regresión pequeños pueden ser descartados dependiendo de cómo responda el modelo a esa acción.

La figura A.2 muestra los coeficientes de regresión obtenidos en el modelo inicial de CF.

Figura A.2. Gráfica de coeficientes de regresión para el modelo inicial de CF.

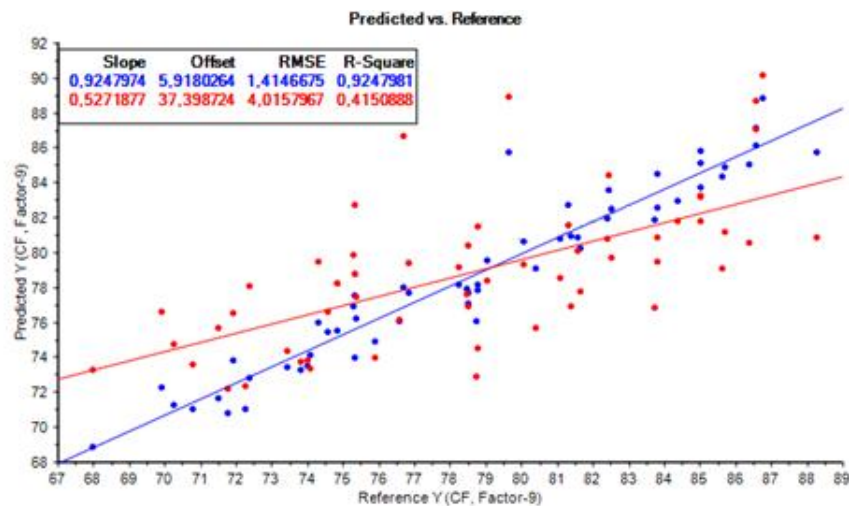


De manera similar en los modelos de material volátil, poder calorífico y cenizas inicialmente se observan muchos números de onda que al final se reducen quedando solo los más influyentes para cada modelo.

A.3 Predicho vs. Referencia

Inicialmente, antes de realizar la discriminación de números de onda poco influyentes y muestras atípicas, se tenía un modelo con las características mostradas en la figura A.3.

Figura A.3. Gráfica inicial de CF predicho vs CF de referencia. Curva roja: datos de validación, curva azul: datos de calibración.



En la gráfica se observan los parámetros descritos a continuación:

Pendiente (slope): Como el objetivo del modelamiento es obtener relaciones lineales entre los datos mediante componentes principales, se hace necesario que dicha relación mantenga una determinada pendiente. En este caso, mientras más cerca esté la pendiente a 1, mejor están modelados los datos. En la figura A.3 se observa que la pendiente de validación inicial no era adecuada pues se encontraba distante de 1 (0.527) y por lo tanto a lo largo del desarrollo del modelo fue mejorada.

Separación (offset): Este es el intercepto de la línea con el eje Y cuando el eje X es cero. Además, es un indicativo de qué tan cerca se encuentran los valores predichos de los de referencia.

En la figura A.3 los puntos rojos y azules están bastante alejados entre sí, esto conlleva a un alto valor de offset (5.918 calibración y 37.399 validación), ya que si las curvas están separadas entre sí al interceptar el eje y los valores predichos no concordarán en nada con respecto a los de referencia.

RMSE: El primero (en azul) es el error de calibración, el segundo (en rojo) es el error esperado de validación, ambos se expresan en la misma unidad de la variable Y.

De manera similar a la separación (offset), el RMSE está relacionado con el ajuste de los datos al modelo de calibración y con la capacidad predictiva del modelo [RMSEC (azul) y RMSECV (rojo) respectivamente] La figura A.3 muestra errores altos (1.415 calibración y 4.016 validación), implicando que las predicciones se realizarían con una alta desviación y por lo tanto no serían confiables, es decir inicialmente no se tenía un modelo funcional.

R² (R-square): El primero (en azul) es el valor de R² de calibración tomado de la varianza explicada de calibración para 9 componentes en el modelo, el segundo (en rojo) es también calculado a partir de la gráfica de varianza explicada aunque esta vez para el grupo de validación. Este parámetro expresa directamente la linealidad del modelo, adicionalmente junto con los parámetros anteriores, es un indicativo de qué se puede esperar en cuanto a predicciones futuras.

El valor para R² de validación en la figura A.3 fue 0.415, indicando una baja capacidad predictiva y un bajo ajuste de los datos al modelo.