

**PREDICCIÓN DE LA COMPOSICIÓN SARA Y CCR EN FONDOS DE VACÍO Y
FRACCIONES DE DM A PARTIR DEL ESPECTRO IR-FOTOACÚSTICA (FTIR-PAS)
Y MÁQUINAS DE SOPORTE VECTORIAL (SVM)**

JHONATAN ANTONIO LOZANO GALEANO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2017**

**PREDICCIÓN DE LA COMPOSICIÓN SARA Y CCR EN FONDOS DE VACÍO Y
FRACCIONES DE DM A PARTIR DEL ESPECTRO IR-FOTOACÚSTICA (FTIR-PAS)
Y MÁQUINAS DE SOPORTE VECTORIAL (SVM)**

JHONATAN ANTONIO LOZANO GALEANO

Trabajo de grado para optar por el título de

QUÍMICO

DIRECTOR

ENRIQUE MEJÍA OSPINO Qco. Ph. D.

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

BUCARAMANGA

2017

DEDICATORIA

A mis padres Esperanza y Ciro, quienes con su apoyo y amor incondicionales han sido la base fundamental en todos mis proyectos, recordándome siempre que lo más importante en la vida es ser feliz y que estamos en el mundo para servir a los demás.

A mi hermana Jhovana, quien con su gran ejemplo y amor me ha enseñado que puedo realizar todos mis sueños y que no debo rendirme pese a las adversidades que se puedan presentar en el camino.

A mi sobrina Manuelita, quien con sus locuras me ha hecho sentir el amor más tierno y noble que jamás conocí.

Y a toda mi familia quienes siempre han estado presentes en todas las etapas de mi vida.

AGRADECIMIENTOS

A mi novia, Lizeth Joanna Reyes quien con su apoyo y cariño me ha dado el soporte y la seguridad para creer aún más en mi trabajo.

Agradezco enormemente a toda mi familia y amigos quienes dieron su aporte para que este proyecto se llevara a cabo, especialmente a mi mejor amigo Jhon Fredy quien ha estado muy presente y dispuesto a darme su todo su apoyo desde siempre.

A mi director de trabajo de grado el profesor Enrique Mejía, quien con su sabiduría me guio durante todas las etapas del proyecto siempre mostrando su gran conocimiento, sencillez y amabilidad.

A mi maestro de Taekwondo U.I.S. William García, quien siempre tenía un gran consejo para las adversidades que se presentaron en mi vida personal.

Al equipo AMSA S.A.S. y su gerente general Jose Gabriel Mestre, quien me ha dado la gran oportunidad de crecer profesionalmente, me ha brindado su apoyo y me motivó durante la etapa final para culminar mi trabajo de grado.

Al Instituto Colombiano de Petróleos I.C.P. por otorgar las muestras con las cuales se logró realizar este trabajo.

A COLCIENCIAS que nos permitió adquirir el software necesario para desarrollar los modelos a través del proyecto No FP44842-039-2015.

Al laboratorio de Espectroscopía Atómica y Molecular L.E.A.M. por permitir que trabajara en sus instalaciones.

A la escuela de química de la Universidad Industrial de Santander y a todo el equipo de grandes docentes y personal administrativo que la conforman.

Finalmente agradezco a la UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER por darme la oportunidad de formarme en uno de los programas académicos más interesantes y que ofrece tantas soluciones y explicaciones a la humanidad.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	15
1. CONSIDERACIONES TEÓRICAS.....	17
1.1 PETRÓLEO	17
1.1.1 Generalidades.....	17
1.1.2 Fondos de vacío.....	18
1.1.3 Composición química de los fondos de vacío.	19
1.1.4 Fraccionamiento por Destilación Molecular.....	21
1.2 ESPECTROSCOPIA EN EL INFRAROJO.....	21
1.2.1 Aspectos generales.....	21
1.2.2 Análisis Infrarrojo.....	23
1.2.3 Efecto Fotoacústico (PA).....	23
1.3 QUIMIOMETRÍA	25
1.3.1 Calibración multivariable	26
1.3.2 Construcción de modelos de calibración multivariable.....	26
1.3.3 Máquinas de Soporte Vectorial (S.V.M.)	28
2. METODOLOGÍA.....	30
2.1 SELECCIÓN DE MUESTRAS	31
2.2 ADQUISICIÓN DE ESPECTROS	31
2.3 PRE-TRATAMIENTO DE DATOS ESPECTRALES	31
2.4 DESARROLLO DE MODELOS PREDICTIVOS SVM.....	32
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	33
3.1 CONSTRUCCIÓN DEL MODELO SVM PARA EL PORCENTAJE DE CCR.....	33

3.2 CONSTRUCCIÓN DEL MODELO DE PREDICCIÓN SVM DEL CONTENIDO DE SATURADOS	34
3.3 CONSTRUCCIÓN DEL MODELO DE PREDICCIÓN SVM DEL CONTENIDO DE AROMÁTICOS.....	36
3.4 CONSTRUCCIÓN DEL MODELO DE PREDICCIÓN SVM DEL CONTENIDO DE RESINAS.....	37
3.5 CONSTRUCCIÓN DEL MODELO DE PREDICCIÓN SVM DEL CONTENIDO DE ASFÁLTENOS	39
4. CONCLUSIONES.....	41
5. RECOMENDACIONES	42
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	43
BIBLIOGRAFÍA	46
ANEXOS	47

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Composición porcentual del crudo	17
Tabla 2. Densidad API de los crudos	18
Tabla 3. Regiones de espectroscopía en el IR.....	22
Tabla 4. Parámetros estadísticos modelo SVM para porcentaje de CCR	33
Tabla 5. Parámetros estadísticos modelo SVM del contenido de Saturados	35
Tabla 6. Parámetros estadísticos modelo SVM del contenido de aromáticos	36
Tabla 7. Parámetros estadísticos modelo SVM del contenido de Resinas	37
Tabla 8. Parámetros estadísticos modelo SVM del contenido de asfáltenos	39
Tabla 9. Resumen de los parámetros establecidos para la construcción de los modelos de predicción	40

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Generación de la señal Fotoacústica en un sólido	24
Figura 2. Esquema metodológico en la construcción de modelos predictivos	30
Figura 3. Curva de calibración del modelo SVR del %CCR	34
Figura 4. Curva de calibración del modelo SVR del %p Saturados.....	35
Figura 5. Curva de calibración del modelo SVR del %p Aromáticos	37
Figura 6. Curva de calibración del modelo SVR del %p Resinas	38
Figura 7. Curva de calibración del modelo SVR del %p Asfáltenos	39

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Data analítica del contenido de CCR y análisis SARA de las muestras de estudio.....	47
Anexo B. Estimación de valores de referencia y predichos para el modelo de predicción del contenido de CCR	49
Anexo C. Estimación de valores de referencia y predichos para el modelo de predicción del contenido de saturados	53
Anexo D. Estimación de valores de referencia y predichos para el modelo de predicción del contenido de aromáticos.....	57
Anexo E. Estimación de valores de referencia y predichos para el modelo de predicción del contenido de resinas	60
Anexo F. Estimación de valores de referencia y predichos para el modelo de predicción del contenido de asfáltenos.....	63

RESUMEN

TITULO: PREDICCIÓN DE LA COMPOSICIÓN SARA Y CCR EN FONDOS DE VACÍO Y FRACCIONES DE DM A PARTIR DEL ESPECTRO IR-FOTOACÚSTICA (FTIR-PAS) Y MÁQUINAS DE SOPORTE VECTORIAL (SVM)¹

AUTOR
JHONATAN ANTONIO LOZANO GALEANO**

PALABRAS CLAVES
FONDOS DE VACIO, ESPECTROSCOPIA IR-FOTOACUSTICA (FTIR-PAS), MAQUINAS DE SOPORTE VECTORIAL (SVM)

DESCRIPCIÓN:

Se desarrolló una metodología para obtener un modelo matemático que permite predecir la composición de saturados, aromáticos, resinas, asfáltenos y el porcentaje de CCR en 46 muestras entre fondos de vacío, fracciones, condensados y residuos, a partir de la correlación espectral de la espectroscopia FTIR-PAS y la caracterización por normas ASTM (suministrada por el Instituto Colombiano de Petróleo- ICP), mediante la regresión por máquinas de soporte vectorial (SVM).

Cada modelo de predicción se fundamenta en la validación cruzada; El modelo con mejor desempeño predictivo fue el desarrollado para el contenido del CCR, mostrando valores de error estándar de calibración (RMSEC) de 1,283, error estándar de validación (RMSECV) de 1,510 y coeficiente de correlación (R^2) superior al 0.99.

La función Kernel lineal utilizada en todos los modelos fue la que mostró los mejores resultados en la disminución del valor del RMSECV, en comparación con las demás funciones presentadas por el software THE UNSCRAMBLER, la precisión en el valor de C fue determinante en la optimización de cada modelo de predicción.

La espectroscopia de Infrarrojo fotoacústica (FTIR-PAS) en combinación con técnicas de análisis multivariado como el conjunto de algoritmos de aprendizaje (SMV), ha demostrado ser una técnica alternativa a las metodologías estándar en la caracterización y determinación del análisis SARA y el contenido de CCR en muestras de Fondos de vacío y sus fracciones de la unidad de Destilación Molecular, dada la rapidez y bajo costo que ésta representa en los procesos de la industria petroquímica.

¹ Trabajo de Grado

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

ABSTRACT

TITLE: PREDICTION OF THE SARA AND CCR COMPOSITION IN VACUUM BOTTOM AND DM FRACTIONS FROM THE IR-PHOTOACOUSTIC SPECTRUM (FTIR-PAS) AND SUPPORT VECTOR MACHINES (SVM)²

AUTHOR
JHONATAN ANTONIO LOZANO GALEANO**

KEYWORDS

VACUUM BOTTOM, ESPECTROSCOPY, IR-PHOTOACOUSTIC, SUPPORT VECTOR MACHINES (SVM)

DESCRIPTION:

A methodology was developed to obtain a mathematical model to predict the composition of saturates, aromatics, resins, asphaltenes and the percentage of CCR in 46 samples between vacuum bottoms, fractions, condensates and residues, based on the spectral correlation of the spectroscopy FTIR-PAS and the characterization by ASTM standards (supplied by the Colombian Institute of Petroleum - ICP), through the regression by vector support machines (SVM).

Each prediction model is based on cross-validation; The model with the best predictive performance was the one developed for the CCR content, showing standard calibration error (RMSEC) values of 1.283, standard error of validation (RMSECV) of 1.510 and correlation coefficient (R^2) higher than 0.99.

The linear Kernel function used in all models was the one that showed the best results in decreasing the value of RMSECV, compared to the other functions presented by THE UNSCRAMBLER software, the precision in the value of C was determinant in the optimization of Each prediction model.

Photoacoustic Infrared Spectroscopy (FTIR-PAS) in combination with multivariate analysis techniques such as the set of learning algorithms (SMV), has been shown to be an alternative technique to standard methodologies in the characterization and determination of SARA analysis and the content of CCR in samples of Vacuum Funds and their fractions of the Molecular Distillation unit, given the speed and low cost that this represents in the processes of the petrochemical industry.

² Bachelor tesis

** Facultad de ciencias. Escuela de Química. Director: Enrique Mejía Ospino.

INTRODUCCIÓN

Actualmente la industria petrolera recurre a la explotación de las reservas de crudos pesados, por lo que, se hace necesario conocer la caracterización fisicoquímica de los fondos de vacío, aportados por la destilación de esta clase de crudo. El enfoque hacia el aprovechamiento de estas fracciones está dirigido en principio a determinar sus propiedades con procedimientos convencionales como lo rigen las normas ASTM (American Society Test and Materials), sin embargo, debido al elevado consumo de solventes y costo en estos análisis, como alternativa se han implementado diversos métodos instrumentales para el estudio de la composición química de estas fracciones.

Realizar análisis químico en tiempo real ya sea en la industria o en investigación, permite mantener estándares de control de calidad altos. Técnicas instrumentales como la espectroscopia en el infrarrojo (IR) a demostrado ser una técnica válida para el análisis de hidrocarburos, además, en comparación con otras técnicas como la Resonancia Nuclear Magnética (RMN) o la Espectrometría de Masas (MS: Mass Spectrometry) tiene una gran diferencia en sus costos, permitiendo que sea aún más aplicable al campo industrial.

En este sentido, la espectroscopía IR no sólo permite minimizar la complejidad del tratamiento de estos residuos de la destilación del petróleo en las unidades de procesamiento, también permite predecir a partir de los datos espectrocópicos y máquinas de soporte vectorial (SVM), parámetros importantes en los fondos de vacío como la fracción S.A.R.A (Saturados, Aromáticos, Resinas, Asfaltenos) y el C.C.R (Residuo de Carbón Conradson); teniendo en cuenta, la alta dimensionalidad de los datos obtenidos por ésta técnica espectroscópica, es apropiado hacer uso del análisis multivariable.

En el marco del convenio de investigación entre la Universidad Industrial de Santander (UIS) y el Instituto Colombiano del Petróleo (ICP), el Laboratorio de Espectroscopía Atómica y Molecular (LEAM) desarrolla proyectos sobre la caracterización de diferentes propiedades fisicoquímicas del crudo colombiano y sus fracciones utilizando diversas técnicas analíticas como espectroscopía de Infrarrojo (modo PAS y ATR), espectrometría de masas, entre otras y mediante análisis multivariado.

Se presenta a continuación una metodología para la construcción de un modelo de predicción de las propiedades SARA y CCR de fondos de vacío y sus fracciones de la unidad de Destilación Molecular (DM), a partir de los datos obtenidos usando espectroscopía de infrarrojo fotoacústica con transformada de Fourier (FTIR-PAS) y por medio de análisis multivariado no lineal basado en regresión S.V.M. (*Support Vector Machine*) o máquinas de soporte vectorial.

1. CONSIDERACIONES TEÓRICAS

1.1 PETRÓLEO

1.1.1 Generalidades. El petróleo es de naturaleza hidrocarbonada y está constituido por una mezcla compleja de distintos tipos de hidrocarburos, su composición principalmente es carbono e hidrógeno, sin embargo contiene elementos en menor proporción como el azúfre, nitrógeno, y otros metales acoplados a hidrocarburos de estructuras más o menos complejas. [1] En la tabla 1 se puede observar la composición química aproximada del petróleo.

Tabla 1. Composición porcentual del crudo

Elemento	%Peso
Carbono	84-87
Hidrógeno	11-14
Azúfre	0-5
Nitrógeno	0-0,2

Fuente: García, R. C. 2002

El petróleo tiene propiedades químicas y físicas diferentes según el número de átomos de carbono que lo conformen, los hidrocarburos gaseosos tiene de 1 a 4 átomos de carbono, los líquidos de 5 a 10 átomos de carbono y los de más de 20 átomos son sólidos a temperatura ambiente. Además la composición química del petróleo varía mucho dependiendo del lugar del yacimiento de donde provenga. [2]

Se puede considerar que el petróleo está constituido en el 95% de hidrocarburos, es decir sustancias formadas por carbono e hidrógeno. La gravedad API es una escala específica

que mide la densidad relativa de varios tipos de crudos clasificándolos en livianos, intermedios, pesados, extrapesados fue desarrollada por la API (*American Petroleum Institute*) en la tabla 2 se encuentra la clasificación según su densidad y grados API. [3]

Tabla 2. Densidad API de los crudos

Tipo de crudo	Densidad (g/cm³)	Gravedad API (°API)
Extra pesado	<1.0	<10
Pesado	1.0 – 0.92	10.0 – 22.3
Mediano	0.92 – 0.87	22.3 – 31.1
Liviano	0.87 – 0.83	31.1 – 39
Super liviano	<0.83	>39

Fuente: Wauquier, J. P. 2004

1.1.2 Fondos de vacío. En las diferentes etapas de refinación del crudo se obtienen gran cantidad de subproductos entre los que se encuentran los fondos de vacío (F.V.). Los F.V. son fracciones pesadas del crudo que provienen de la destilación al vacío y se pueden fraccionar en productos más livianos por reducción de viscosidad, craqueo y procesos de hidrocraqueo. [4]

Normalmente no se le aplica ningún tratamiento especial a los fondos de vacío para usarlos como asfalto, aglutinante para los pavimentos en las carreteras, materiales para techos o como revestimientos en tuberías, también son usados para alimentar las unidades de craqueo térmico, o para alimentar la unidad de producción de coque.

Aunque en recientes publicaciones se ha encontrado que los F.V. tienen en su estructura química elementos como el azufre y nitrógeno que afectan de manera negativa el medio ambiente, [5] el uso o aprovechamiento estas fracciones, a causa de la disminución gradual de crudo liviano, se evidencia en investigaciones orientadas a la producción de combustibles ligeros, y materiales de mayor valor agregado como carbones, grafito, fibras activadas, entre otras. [6]

1.1.3 Composición química de los fondos de vacío. Los compuestos que están presentes en esta fracción del crudo tienen puntos de ebullición elevados, generalmente de más de 500°C, [5] además tienen moléculas complejas ya que presentan una gran diversidad de estructuras químicas las cuales tienen diferentes pesos moleculares, entre estos compuestos están los hidrocarburos parafínicos y nafténicos hasta los hidrocarburos poliaromáticos. En una menor proporción contienen parte de las impurezas presentes en el crudo, estas impurezas incluyen el azufre, nitrógeno, y oxígeno. La razón por la que los fondos de vacío presentan mezclas y estructuras complejas de hidrocarburos se debe a que los hidrocarburos livianos ya han sido separados en el proceso anterior de destilación.

- **CCR Contenido de Carbón Conradson:** definido como la cantidad de residuo carbonoso después de someter la muestra de un producto del petróleo a un fuerte estrés térmico. Para evaluar la cantidad de carbón CCR en este tipo de muestras, se utiliza el método ASTM D189 como medida estándar de la tendencia de formación de carbón para la industria del petróleo. [7] La prueba convencional de CCR, involucra el calentamiento de 10 g de muestra en un crisol y se mide el residuo como un porcentaje en peso de la muestra inicial (porcentaje de la muestra no volatilizada en el crisol).

La cantidad de residuo carbonoso de un combustible depende de los procesos de refinería empleados. Para los combustibles por destilación directa, el valor típico

de CCR es 10% a 12% en peso, y para los combustibles del refinado secundario esta cantidad depende de la severidad de los procesos aplicados, en algunas zonas se puede alcanzar un 20% en peso. [8]

- **Análisis S.A.R.A.** El análisis SARA consiste en el fraccionamiento de la muestra en cuatro fracciones, expresándolas como porcentaje en peso. La técnica para la separación, presenta como fortaleza un análisis de la muestra completa, desde los compuestos livianos hasta los pesados, permitiendo de esta manera comparar todos los petróleos con base en un estándar consistente, la desventaja, consiste en el uso variado de métodos para el pretratamiento de la muestra, así como de solventes para hacer posible su análisis. Así, el estudio de este tipo de fracciones se convierte en un procedimiento tedioso y con duración de análisis de hasta 3 días por muestra. [9]
- **Saturados.** Los hidrocarburos saturados son aceites claros, constituidos por hidrocarburos alifáticos lineales o con cadenas laterales alifáticas y aromáticas, no polares. El rango de peso molecular medio está entre 300 y 2000 Da. [10]
- **Aromáticos.** Son hidrocarburos cíclicos poliinsaturados, presentes en gran proporción en el petróleo crudo, generalmente son líquidos viscosos de color marrón anaranjado. Sus usos son muy variados y dependen de la sustitución de los hidrógenos en el anillo aromático (benceno, tolueno, xileno). [11]
- **Resinas.** Por definición de acuerdo a su solubilidad, constituyen la fracción del crudo soluble en alcanos livianos como pentano y heptano, pero insoluble en propano líquido. Contienen heteroátomos como N, S, O y a veces Ni y V, [3] son compuestos similares en estructura a los asfáltenos, con mayor relación parafina/aromático, pero de menor tamaño y con cierto carácter polar.

- **Asfaltenos.** Los asfaltenos son compuestos con estructuras químicas complejas y con altos pesos moleculares; estos son principalmente aromáticos policíclicos condensados. Son sólidos amorfos de color negro, insolubles en n-heptano y solubles en tolueno. La desalquilación y deshidrogenación de los asfaltenos se da como resultado del proceso de craqueo, siendo estas reacciones favorables para el proceso de formación del coque. [12]

1.1.4 Fraccionamiento por Destilación Molecular. El fraccionamiento por DM consiste en la separación de mezclas líquidas homogéneas que contienen sustancias termosensibles de alto peso molecular y baja volatilidad; está basado en la evaporación de los componentes más volátiles, su posterior condensación y enfriamiento. La evaporación ocurre a bajas presiones, en donde el principio de la separación se basa en la disminución de la temperatura de ebullición a causa del vacío, durante el proceso se generan destilados que contienen las moléculas que escaparon del evaporador y fueron atrapadas en el condensador, y residuos que corresponden a la fracción que no se evapora. [13]

1.2 ESPECTROSCOPIA EN EL INFRAROJO

1.2.1 Aspectos generales. En los años 30 del siglo XX fue cuando se desarrolló el potencial de la espectroscopía infrarroja en el campo de la química ya que se construyeron los primeros equipos para realizar análisis. Debido a las necesidades de análisis químico relacionadas con la industria de la goma sintética se estimularon el desarrollo comercial de la espectroscopía IR y los estudios básicos en esta área. Un importante avance para el tratamiento de las señales se alcanzó con la aplicación de la técnica transformada de Fourier (FT). [14]

La aplicación de la FT a la espectroscopía infrarroja extendió el uso de la técnica, ya que eliminó las limitaciones encontradas con los instrumentos dispersivos. De este modo, la

FT ha conseguido para la espectroscopía infrarroja una significativa ventaja práctica, y ha hecho posible el desarrollo de nuevas técnicas, como FTIR-CA (de camino abierto) y FTIR-ATR (de reflectancia total atenuada).

La espectroscopia en el infrarrojo se divide en tres grandes categorías relacionadas con tres regiones espectrales: el infrarrojo lejano, donde se producen las absorciones debidas a cambios rotacionales y el cual se encuentra en una longitud de onda de $5 \times 10^4 - 10^6$ nm; el infrarrojo medio tienen lugar las vibraciones fundamentales y una longitud de onda de $2500 - 5 \times 10^4$ nm y el infrarrojo cercano, donde se producen absorciones debidas a sobretonos y combinaciones de las bandas fundamentales y una longitud de onda de 700-2500 nm, en la Tabla 3 se puede observar otras características de cada una de las regiones en el infrarrojo.

Tabla 3. Regiones de espectroscopía en el IR

Regiones espectrales	Longitud de onda (nm)	Número de onda (cm^{-1})	Tipo de medida
Infrarrojo cercano (NIR)	700-2500	14300-4000	Reflectancia difusa Absorción
Infrarrojo medio (IR)	$2500 - 5 \times 10^4$	4000-200	Absorción Reflectancia difusa Emisión
Infrarrojo lejano	$5 \times 10^4 - 10^6$	200-10	Absorción

Fuente: Skoog, D. A., 2001

1.2.2 Análisis Infrarrojo. Un espectro IR proporciona los primeros datos para interpretar la estructura molecular de una muestra ya que presenta la información sobre las unidades estructurales básicas y los grupos funcionales. Aunque el espectro IR caracteriza a cada compuesto, ciertas agrupaciones atómicas dan lugar siempre a bandas en un determinado intervalo de frecuencias, independiente de la naturaleza del resto de la molécula. La existencia de estas bandas, permite una amplia utilización de la espectroscopía IR en la determinación estructural. Sin embargo pueden presentarse problemas con la reproducibilidad de los espectros por dificultades ligadas a la preparación de las muestras.

1.2.3 Efecto Fotoacústico (PA). El termino fotoacústica (PA), se refiere a la generación de ondas acústicas en una muestra debido a la absorción de radiación electromagnética de forma pulsada o modulada. La señal fotoacústica se origina en la fracción no radiativa (producción de calor) de la energía liberada por el decaimiento desde un estado excitado al estado fundamental; es una técnica complementaria con las técnicas convencionales en las cuales se utilizan los procesos radiativos (absorción-emisión, fluorescencia etc.). De esta manera, proporciona espectros similares a los de absorción óptica en cualquier tipo de material líquido, sólido, semisólido, gaseoso, cristalino, pulverizado o amorfo. Además, puesto que sólo la luz absorbida se convierte en sonido, la luz dispersada no genera mayores inconvenientes. [15]

El efecto PA fue descubierto por Alexander Graham Bell (1847-1922) en 1890 mientras intentaba transmitir la voz a grandes distancias utilizando la luz solar como portadora de la información, experimentando descubrió que una señal acústica puede producirse iluminando periódicamente con radiación modulada, una muestra colocada en una celda cerrada. [16]

La espectroscopía fotoacústica es una técnica espectroscópica no destructiva, la muestra a analizar se coloca en una celda cerrada que contiene aire u otro gas. La señal PA se conduce desde μ hasta la superficie donde calienta una delgada capa del gas que se encuentra más próxima a la muestra (Figura 1). La cantidad de calor transportada de este modo es dependiente tanto de las características termofísicas de la muestra como de las del gas. La capa calentada del gas actúa como pistón acústico que se expande y contrae contra el gas restante en la celda. Este proceso causa una oscilación periódica de la presión (onda acústica), que se propaga a través del volumen del gas. Un micrófono situado en el espacio del gas detecta esta señal y la retransmite a un amplificador, este toma la señal y la amplifica rechazando las señales de altas frecuencias que normalmente corresponden al ruido electrónico. Un sistema de adquisición de datos recoge y registra la señal de salida del amplificador. [17]

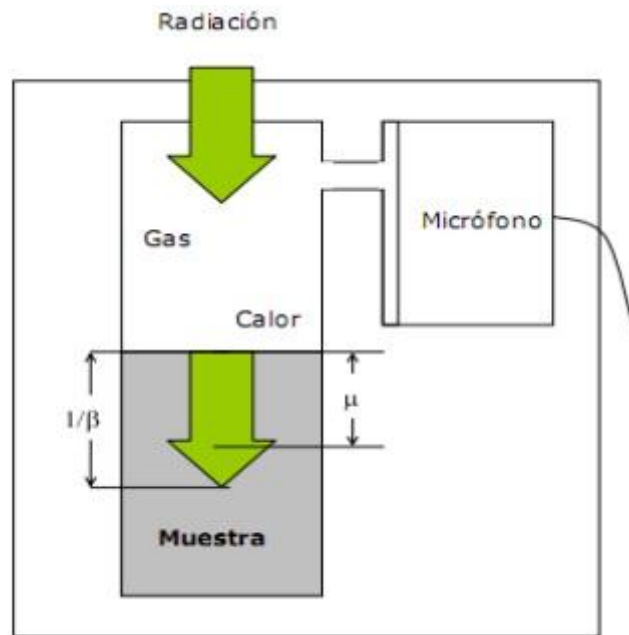


Figura 1. Generación de la señal Fotoacústica en un sólido

Fuente: Orrego, J. A., 2008

En la industria petroquímica la aplicación de la PAS inicia por la necesidad de caracterizar y analizar las fracciones pesadas de los crudos, y así asegurar que estos crudos sean bienes rentables para las industrias que los extraen y refinan, pues las técnicas con las que se analizan los crudos livianos no se han podido usar con éxito para estos fines.

1.3 QUIMIOMETRÍA

La quimiometría es la aplicación de métodos estadísticos y matemáticos a los problemas químicos con el objetivo de extraer la máxima y más útil información de los mismos. El desarrollo de la instrumentación química ha llevado a la necesidad de utilizar métodos avanzados de diseño de experimentos, calibración y análisis de los datos resultantes. Por esta razón ha venido despertando el interés como herramienta de análisis, clasificación y calibración multivariable, debido a la imposibilidad de describir y modelar sistemas químicos mediante la estadística univariable (calibración convencional). [18]

Recientemente, la calibración multivariable se ha aplicado para el análisis de muchos sistemas químicos, incluyendo aguas residuales, alimentos, formulaciones de medicamentos, aceites y combustibles, sin la necesidad de la separación de solutos antes de su análisis, como en el caso de los análisis por cromatografía. La calibración multivariable es un método de calibración efectivo en el cual la información química (absorción, emisión, transmisión, etc) de un conjunto de mezclas patrón, registrados con las diferentes variables (números de onda) están relacionados con la concentración o propiedades fisicoquímicas de los compuestos químicos presentes en las mezclas. En la calibración convencional la información química de un conjunto de soluciones depende de sólo una variable (es decir, un número de onda) que se relaciona con la concentración del soluto en la solución. Para el caso específico de la espectroscopía MIR, raramente se puede emplear el análisis univariable para fines cuantitativos; si se requiere un análisis cuantitativo, se debe emplear más de una o todas las variables espectrales con el fin de

obtener información suficiente para el desarrollo del procedimiento analítico (análisis multivariable). [19]

1.3.1 Calibración multivariable. La calibración multivariable se puede definir como la actividad de encontrar relaciones entre una o más variables de respuesta “y” y una matriz de variables predictoras “x”, de manera que se cumpla la ecuación 1.

$$Y = g(X) \qquad \text{(Ecuación 1)}$$

La variable “y” puede ser un parámetro cuantitativo o cualitativo que representa una propiedad de interés en el sistema, y la matriz “x” contiene información relevante de la muestra determinada por el número de variables en la matriz “x” y por la incertidumbre asociada a la determinación de los parámetros “y” y “x” . La forma de la función “g(x)” depende del método de regresión empleado, por lo cual puede existir más de una posibilidad de ajuste de los datos diferenciándose básicamente en la complejidad de la función y en sus parámetros estadísticos. [13]

1.3.2 Construcción de modelos de calibración multivariable. El objetivo de los métodos de calibración multivariable es establecer modelos de calibración que sean capaces de predecir el valor de la propiedad estudiada para nuevas muestras, a las que se ha registrado la señal analítica. Según La Norma ASTM E1655, [20] la construcción de modelos de calibración multivariable a partir de espectroscopía IR debe regirse por las siguientes etapas:

-Selección de muestras para la calibración: se debe contar con muestras altamente representativas que contengan la máxima variabilidad física y química esperada en las muestras para las cuales será aplicado el modelo.

-Caracterización de muestras de calibración: la caracterización se debe realizar por un método de referencia previamente establecido, el cuál sea altamente confiable y haya sido evaluado estadísticamente.

-Toma de espectros infrarrojo: incluye la selección de condiciones experimentales óptimas de adquisición espectral y tratamientos previos de acondicionamiento de la muestra.

-Pretratamiento: el suavizado para reducir el ruido en los datos, la normalización para lograr que los datos estén aproximadamente a la misma escala, la centralización para evitar que ciertos puntos tengan más peso que otros en el modelo y la derivación de diferente orden para extraer información detallada que no puede ser observada en el espectro normal.

-Cálculo del modelo matemático: después de encontrar el pretratamiento óptimo de la señal, se da la aplicación de técnicas de regresión sobre los datos espectrales.

-Selección del modelo: en esta etapa se establece la relación más simple posible entre la propiedad a determinar y la señal analítica. Esto en muchas situaciones implica un estudio complejo de la matriz de datos analíticos obtenidos, ya que no siempre es necesaria la utilización de toda la información registrada. Es necesaria la aplicación de técnicas de regresión sobre los datos espectrales.

-Validación del modelo de calibración: Después de calcular la ecuación para una determinada calibración es esencial determinar la capacidad del modelo para predecir valores desconocidos. Un parámetro estadístico utilizado es el error medio de predicción, basado en el cuadrado de las diferencias entre los valores de referencia y los predichos por el modelo de calibración, la ecuación 2 representa este parámetro estadístico.

$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^p (y_i - \hat{y}_i)^2}{p}} \quad (\text{Ecuación 2})$$

Donde y_i es el valor de referencia de la respuesta, \hat{y}_i es el valor de la respuesta predicho por el modelo y n_c es el número total de muestras en el conjunto de calibración.

1.3.3 Máquinas de Soporte Vectorial (S.V.M.). Las máquinas de soporte vectorial (Support Vector Machines, SVMs) son un conjunto de algoritmos de aprendizaje supervisado desarrollados por Vladimir Vapnik y su equipo en los laboratorios AT&T. [21]

Las S.V.M. es una nueva técnica de inteligencia artificial basada en una máquina de aprendizaje estadístico que a mostrado buenos resultados en problemas de clasificación. [22] Esta técnica utiliza el aprendizaje a través de ejemplos, es decir, estima una dependencia desconocida entre la entrada y la salida de un sistema mediante un número limitado de observaciones. Para que los datos estén bien clasificados se debe trabajar bajo el mismo parámetro de probabilidad.

Una Máquina de Soporte Vectorial aprende la superficie decisión de dos clases distintas de los puntos de entrada. Como un clasificador de una sola clase, la descripción dada por los datos de los vectores de soporte es capaz de formar una frontera de decisión alrededor del dominio de los datos de aprendizaje con muy poco o ningún conocimiento de los datos fuera de esta frontera. Los datos son mapeados por medio de un kernel Gaussiano u otro tipo de kernel a un espacio de características en un espacio dimensional más alto, donde se busca la máxima separación entre clases. Esta función de frontera, cuando es traída de regreso al espacio de entrada, puede separar los datos en todas las clases distintas, cada una formando un agrupamiento. [23]

De manera formal, una SVM construye un hiperplano o conjunto de hiperplanos en un espacio de dimensionalidad muy alta (o incluso infinita) que puede ser utilizado en problemas de clasificación o regresión. Una buena separación entre las clases permitirá una clasificación correcta.

La manera más simple de realizar la separación es mediante una línea recta, un plano recto o un hiperplano N-dimensional.

Desafortunadamente los universos a estudiar no se suelen presentar en casos idílicos de dos dimensiones, sino que un algoritmo SVM debe tratar con:

- Más de dos variables predictoras
- Curvas no lineales de separación
- Casos donde los conjuntos de datos no pueden ser completamente separados
- Clasificaciones en más de dos categorías.

Debido a las limitaciones computacionales de las máquinas de aprendizaje lineal, éstas no pueden ser utilizadas en la mayoría de las aplicaciones del mundo real. La representación por medio de funciones Kernel ofrece una solución a este problema, proyectando la información a un espacio de características de mayor dimensión el cual aumenta la capacidad computacional de las máquinas de aprendizaje lineal. Es decir, mapear el espacio de entradas x a un nuevo espacio de características de mayor dimensionalidad. [24]

Con el uso apropiado de una función Kernel, las Máquinas de Soporte Vectorial pueden clasificar los datos en un nuevo espacio, por lo que los algoritmos de clasificación lineal pueden extenderse a casos no lineales.

2. METODOLOGÍA

En la figura 2 se presenta de forma esquemática la metodología experimental que se siguió en este trabajo.

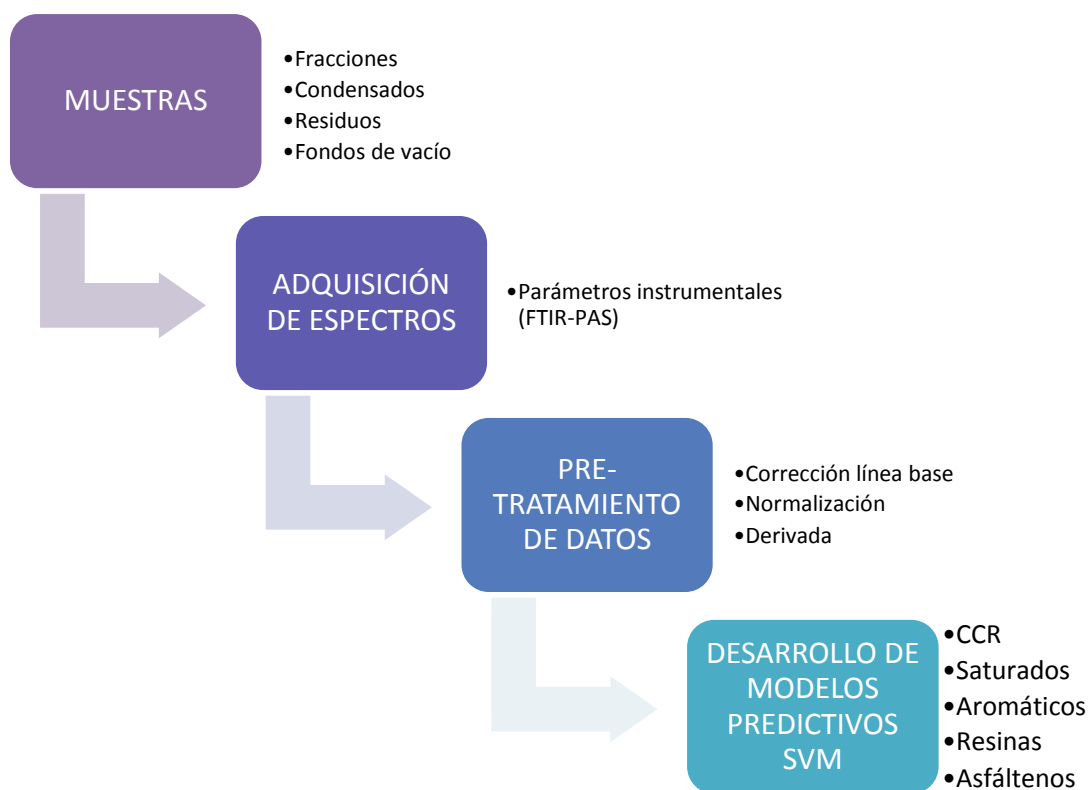


Figura 2. Esquema metodológico en la construcción de modelos predictivos

2.1 SELECCIÓN DE MUESTRAS

Para el desarrollo de este estudio se utilizaron cuarenta y seis muestras (46) entre fondos de vacío (FV), fracciones (F), condensados (C) y residuos (R) de diferentes zonas petrolíferas de Colombia y suministradas por el Instituto Colombiano de Petróleo con análisis SARA y porcentaje en peso del residuo de carbón Conradson (CCR), caracterizados según métodos estándar ASTM D189 y ASTM D2007, respectivamente. En el Anexo A se relaciona la data analítica de las muestras con la caracterización fisicoquímica para porcentaje de CCR y análisis SARA.

2.2 ADQUISICIÓN DE ESPECTROS

Los espectros FTIR-PAS se tomaron en el equipo IR Tensor 27 marca Bruker del laboratorio de Instrumental adscrito a la escuela de química de la Universidad Industrial de Santander, al cual se le adaptó una celda fotoacústica MTEC 200 adquirida por el Laboratorio de Espectroscopía Atómica y Molecular (LEAM). Para obtener los espectros con mejor relación señal ruido se variaron los parámetros instrumentales y las siguientes fueron las condiciones finales para la toma de espectros: 256 barridos, ganancia de 1, resolución de 8 cm^{-1} y velocidad de espejo de 0.0583 cm/s . Bajo estas condiciones establecidas se obtuvieron espectros en el rango de 2974 a 731 cm^{-1} .

2.3 PRE-TRATAMIENTO DE DATOS ESPECTRALES

Los datos espectroscópicos FTIR-PAS se analizaron con las herramientas de transformación del software The Unscrambler® versión X 10.3 licenciado por el Laboratorio de Espectroscopía Atómica y Molecular (LEAM) de la Universidad Industrial de Santander (UIS) y ECOPETROL S.A., de tal manera que se procesaron los datos con

el fin de disminuir la fuente de variabilidad causadas por efectos de ruido, diferencias de escala y solapamiento de bandas, entre otros.

Finalmente, se realizó corrección de línea base, normalización tipo unidad vector y derivada de primer orden Savitzky Golay, polinomio de orden 2 con ventana de 5 puntos a la derecha e izquierda.

2.4 DESARROLLO DE MODELOS PREDICTIVOS SVM

Mediante el análisis por Soporte de Máquinas Vectorial (SVM) se evaluó el potencial de la espectroscopia de infrarrojo fotoacústica con transformada de Fourier (FTIR-PAS) para predecir el porcentaje de CCR y el análisis SARA en muestras de fracciones, condensados, residuos y fondos de vacío.

Se desarrollaron 5 modelos predictivos (CCR, Saturados, Aromáticos, Resinas y Condensados) para los cuales se definieron diferentes parámetros de predicción como tipo *kernel* usado y valor de constantes para cada uno.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 CONSTRUCCIÓN DEL MODELO SVM PARA EL PORCENTAJE DE CCR

El modelo SVM para la predicción del porcentaje de CCR se realizó con un total de 120 espectros FTIR-PAS que corresponden a muestras entre fracciones, residuos, condensados y fondos de vacío.

El coeficiente de correlación (R^2) entre los datos de referencia y de predicción fue superior a 0.99, tanto para la curva de calibración (azul) como para la de validación cruzada (rojo) (Figura 3). El error estándar de predicción para las muestras de calibración y validación fue de 1.283 y 1.510, respectivamente; según los valores reportados por el procedimiento de la norma ASTM D189 para el porcentaje de CCR este error de predicción se ajusta a la medida, por lo que la regresión obtenida en este estudio se considera una herramienta útil para la estimación de esta propiedad. En la tabla 4 se resumen los parámetros estadísticos del desempeño de este modelo de predicción.

Tabla 4. Parámetros estadísticos modelo SVM para porcentaje de CCR

Región Espectral (cm^{-1})	Tipo SVM	Tipo Kernel	Tipo de muestras	RMSEC	R^2	RMSECV	R^2
736-2974	Regresión (nu SVR)	Lineal C=0,01 Nu=0,5	F,C,R,FV	1,283	0,99	1,510	0,99

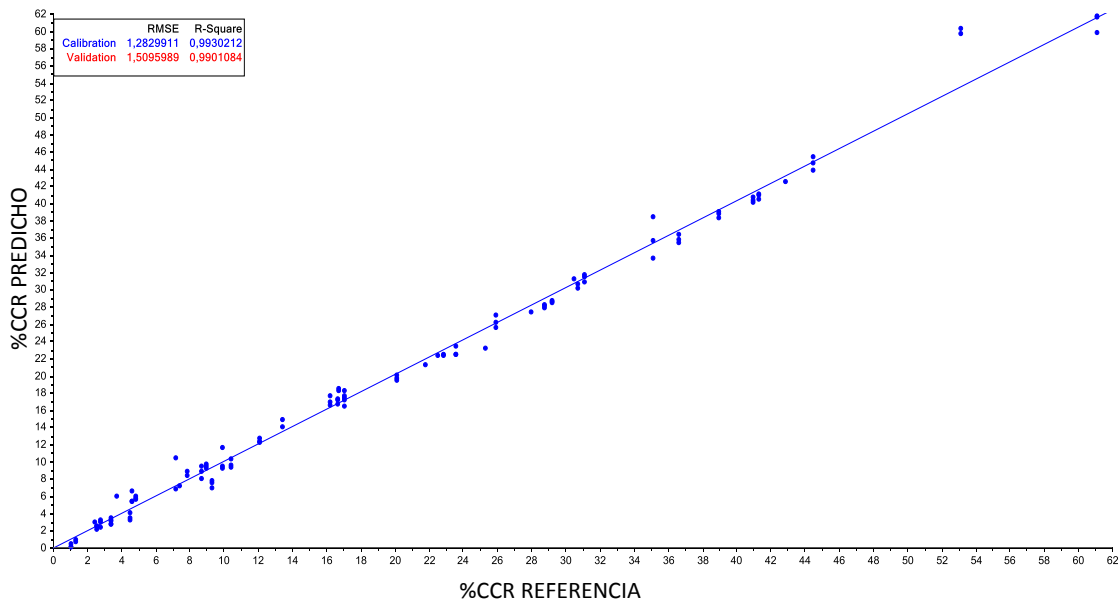


Figura 3. Curva de calibración del modelo SVR del %CCR

En el Anexo B se presenta la aproximación que relaciona los valores de referencia y los valores predichos en la validación cruzada del modelo de predicción del CCR, en esta tabla de datos se observa un valor hasta del 90% que corresponde a la muestra fracción con menor valor en la cantidad del %CCR; lo que marca una tendencia en el aumento de este error para muestras con cantidades mínimas de CCR.

3.2 CONSTRUCCIÓN DEL MODELO DE PREDICCIÓN SVM DEL CONTENIDO DE SATURADOS

El modelo SVM para la predicción saturados se desarrolló con 108 espectros FTIR-PAS que incluyen muestras entre fracciones, residuos, condensados y fondos de vacío.

En la tabla 5 se muestra el resumen de los parámetros estadísticos que se obtuvieron para el modelo final.

Tabla 5. Parámetros estadísticos modelo SVM del contenido de Saturados

Región Espectral (cm ⁻¹)	Tipo SVM	Tipo Kernel	Tipo de muestras	RMSEC	R ²	RMSECV	R ²
736-2974	Regresión (nu SVR)	Lineal C=1 Nu=0,5	F,C,R,FV	1,501	0,99	2,210	0,98

Se obtuvieron errores de calibración y predicción de 1.50% y 2.21%, respectivamente; mientras que el coeficiente de correlación (R²) entre los datos de referencia y de predicción fue superior a 0.97 tanto para la curva de calibración (azul) como para la de validación cruzada (rojo) (figura 4). El modelo de predicción tiene un rango de calibración de 1.93% a 49.17% en peso de saturados.

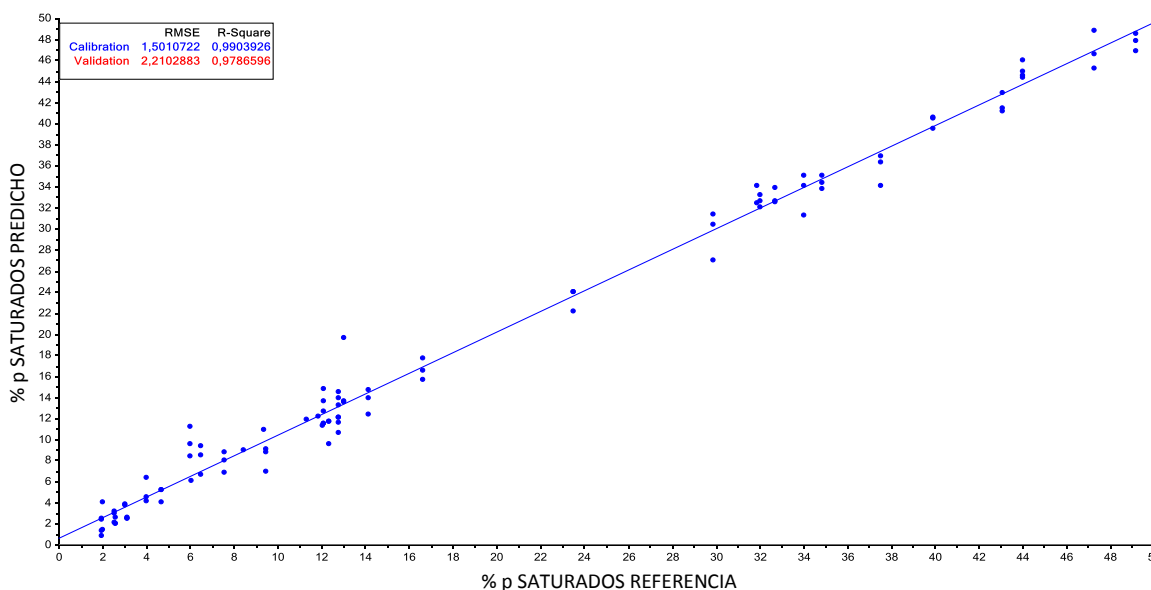


Figura 4. Curva de calibración del modelo SVR del %p Saturados

En el Anexo C se presenta la aproximación que relaciona los valores de referencia y los valores predichos en la validación cruzada del modelo de predicción del contenido de

saturados, estos datos reflejan un error relativo máximo del 27% para muestras con porcentaje en peso de saturados menor a 3%.

3.3 CONSTRUCCIÓN DEL MODELO DE PREDICCIÓN SVM DEL CONTENIDO DE AROMÁTICOS

En la tabla 6 se presentan los parámetros finales del modelo de predicción del contenido de aromáticos en 98 espectros FTIR-PAS de muestras entre fracciones, condensados, residuos y fondos de vacío.

Tabla 6. Parámetros estadísticos modelo SVM del contenido de aromáticos

Región Espectral (cm ⁻¹)	Tipo SVM	Tipo Kernel	Tipo de muestras	RMSEC	R ²	RMSECV	R ²
736-2974	Regresión (nu SVR)	Lineal C=1 Nu=0,5	F,C,R,FV	2,289	0,95	4,518	0,83

En la aproximación que relaciona los valores de referencia con los predichos (Anexo D) se identifica en promedio errores relativos menores a 4.30%, y como se observa en la figura 5, aunque el coeficiente de correlación (R²) entre los datos de referencia y de predicción fue superior a 0.95 para la curva de calibración (azul), para la de validación cruzada (rojo) fue de 0.83 y teniendo en cuenta que el rango de calibración del modelo de predicción es de 21.41% a 66.6% en peso de aromáticos y el promedio de 46.20%, se puede atribuir este valor de correlación relativamente bajo al corto rango de distribución de valores de la propiedad.

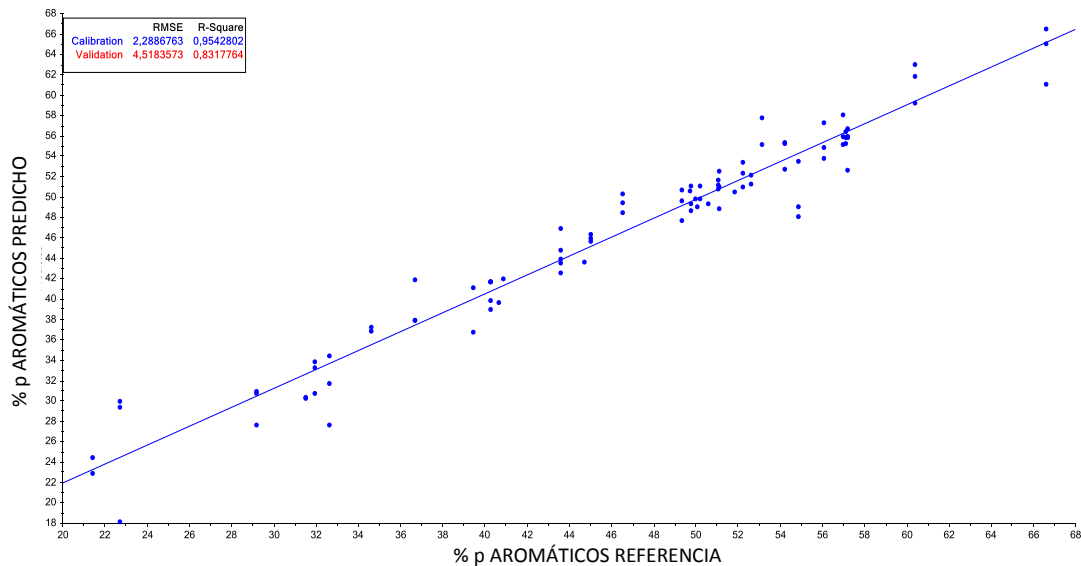


Figura 5. Curva de calibración del modelo SVR del %p Aromáticos

3.4 CONSTRUCCIÓN DEL MODELO DE PREDICCIÓN SVM DEL CONTENIDO DE RESINAS

Para el desarrollo del modelo predictivo SVM del contenido de se utilizaron 104 espectros FTIR-PAS de muestras entre fracciones, residuos, condensados y fondos de vacío.

En la tabla 7 se muestra el resumen de los parámetros estadísticos que se obtuvieron para el modelo final.

Tabla 7. Parámetros estadísticos modelo SVM del contenido de Resinas

Región Espectral (cm ⁻¹)	Tipo SVM	Tipo Kernel	Tipo de muestras	RMSEC	R ²	RMSECV	R ²
736-2974	Regresión (nu SVR)	Lineal C=1 Nu=0,5	F,C,R,FV	3,025	0,97	4,744	0,92

En la grafica 6 se observa la curva de calibración y los errores de calibración y predicción de 3.02% y 4.74%, respectivamente; mientras que el coeficiente de correlación (R^2) entre los datos de referencia y de predicción fue de 0.97 para la curva de calibración (azul) y de 0.92 para la de validación cruzada (rojo). El modelo de predicción tiene un rango de calibración de 4.96% a 70.95% en peso de resinas.

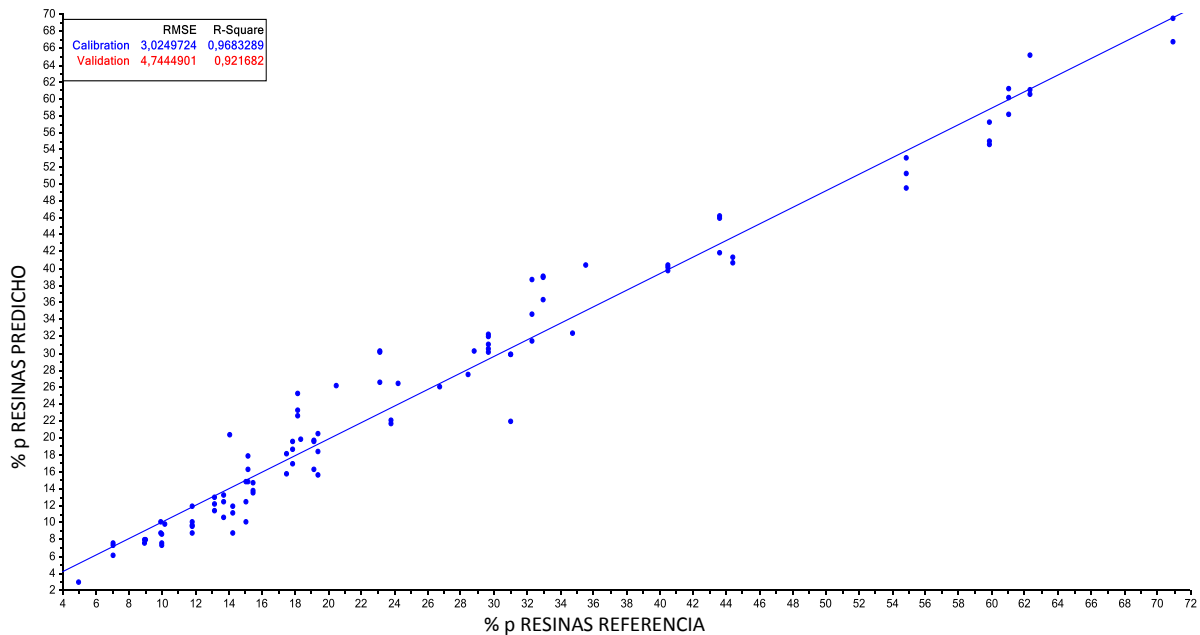


Figura 6. Curva de calibración del modelo SVR del %p Resinas

En el Anexo E se muestra una relación entre los valores de referencia y los valores predichos en la validación cruzada del modelo de predicción de contenido de resinas, estos datos reflejan un error relativo en promedio del 12% para muestras con porcentaje en peso de resinas menores al 10% que representan a los condensados, posiblemente por su bajo contenido de esta fracción.

3.5 CONSTRUCCIÓN DEL MODELO DE PREDICCIÓN SVM DEL CONTENIDO DE ASFÁLTENOS

La tabla 8 resume los estadísticos de desempeño obtenidos para la regresión SVR del modelo de predicción del contenido de asfáltenos en 77 espectros FTIR-PAS.

Tabla 8. Parámetros estadísticos modelo SVM del contenido de asfáltenos

Región Espectral (cm ⁻¹)	Tipo SVM	Tipo Kernel	Tipo de muestras	RMSEC	R ²	RMSECV	R ²
736-2974	Regresión (nu SVR)	Lineal C=0,5 Nu=0,5	F,C,R,FV	1,172	0,99	1,983	0,98

Como se observa en la curva de calibración del modelo de predicción (figura 7) el coeficiente de correlación (R²) para los valores de referencia con los predichos, es superior al 0.98 en los datos de calibración (azul) y en los de la validación cruzada (rojo). El error estándar de predicción encontrado para el conjunto de muestras de calibración y validación fue de 1.17 y de 1.98, respectivamente.

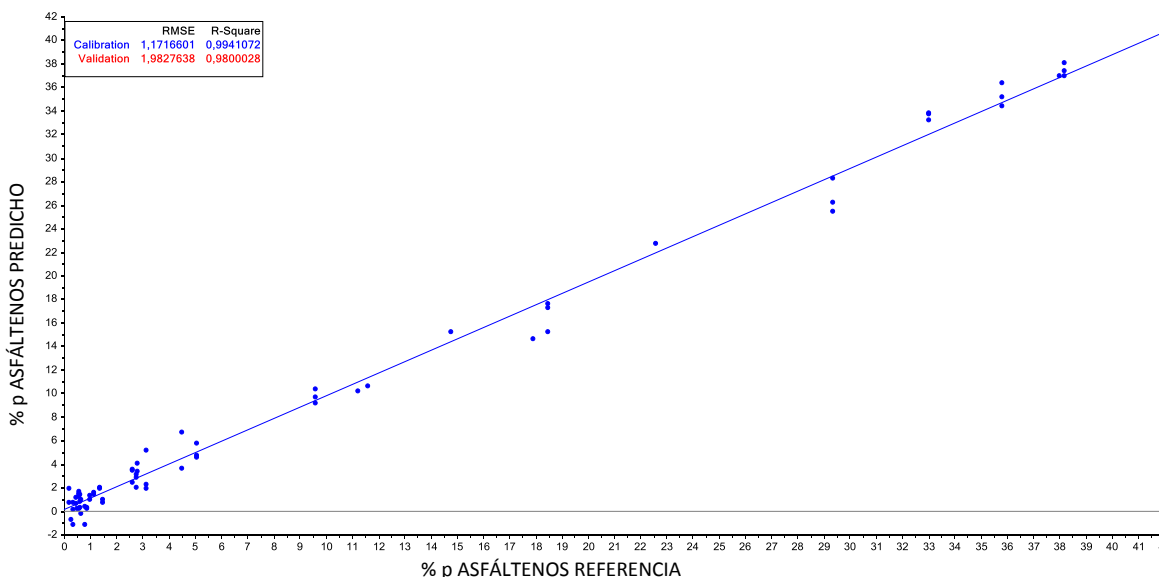


Figura 7. Curva de calibración del modelo SVR del %p Asfáltenos

En el Anexo F se muestra la relación entre los valores de referencia y los valores predichos en la validación del modelo de predicción del contenido de asfáltenos; en esta relación estimada, se observa un aumento elevado del error relativo para las muestras que presentan los menores valores de esta propiedad, en esta medida, se considera desfavorable el comportamiento del modelo SVR para la predicción de asfáltenos en fracciones, condensados, residuos y fondos de vacío con %p menores a 1,3.

Tabla 9. Resumen de los parámetros establecidos para la construcción de los modelos de predicción

Modelo	Muestras	Función Kernel	Rango de valores (min-max)	RMSECV	R²
CCR			1.04 – 61.1	1,510	0,99
Saturados	Fracciones Condensados Residuos Fondos de vacío	Lineal	1.93 – 49.17	2,210	0,98
Aromáticos			21.41 – 66.6	4,518	0,83
Resinas			4.96 – 70.95	4,744	0,92
Asfáltenos			0.2 – 41.96	1,983	0,98

Es importante tener en cuenta la distribución de las propiedades y los tipos de muestras utilizados en la construcción de cada modelo predictivo si se considera evaluar el desempeño de los mismos bajo otras condiciones experimentales. La función kernel lineal utilizada en todos los modelos fue la que mostró los mejores resultados en la disminución del valor del RMSECV, en comparación con los de función polinomial, base radial y sigmoid. En la tabla 9 se relacionan las principales características de cada modelo.

4. CONCLUSIONES

La espectroscopia de Infrarrojo fotoacústica (FTIR-PAS) en combinación con técnicas de análisis multivariado como el conjunto de algoritmos de aprendizaje (SMV), ha demostrado ser una técnica alternativa a las metodologías estándar en la caracterización y determinación del análisis SARA y el contenido de CCR en muestras de Fondos de vacío y sus fracciones de la unidad de Destilación Molecular, dada la rapidez y bajo costo que ésta representa en los procesos de la industria petroquímica.

El modelo con mejor desempeño predictivo fue el desarrollado en la determinación del contenido de CCR, debido a la amplia distribución en el rango de esta propiedad en las distintas muestras.

Los modelos desarrollados deben ser aplicados a muestras con propiedades similares y de igual forma, los espectros FTIR-PAS deben ser adquiridos bajo las mismas condiciones y parámetros instrumentales descritos en el presente trabajo. Pues, de aplicarse a muestras de distinta naturaleza se pueden obtener resultados erróneos y completamente inesperados.

5. RECOMENDACIONES

Ampliar el número de muestras utilizadas en la construcción de los modelos de predicción, con el fin de desarrollar modelos más robustos y de esta manera ser evaluados y actualizados constantemente para monitorear su desempeño.

Evaluar el desempeño de la espectroscopia FTIR-PAS en la predicción de otras propiedades fisicoquímicas utilizando el algoritmo de las maquinas de soporte vectorial (SVM) y simultáneamente desarrollar con ese grupo de muestras y datos espectroscópicos modelos de regresión lineal como PLS, para estimar de esta forma, una comparación de las técnicas quimiométricas en situaciones similares.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] García Gómez, R. C. Espectroscopía Fotoacústica: Una teoría antigua con nuevas aplicaciones. *Conciencia Tecnológica*. México, **2004**, (24): 1-7.
- [2] Empresacolombiana de petróleos ECOPETROL [En línea] www.ecopetrol.com.co/especiales/elpetróleoysumundo/ [Consultado el 15 de febrero de 2016]
- [3] Wauquier, J. P. Petróleo crudo, productos petrolíferos, esquemas de fabricación, En *El refino del petróleo*. Editorial Díaz Santos; Madrid, **2004**; pp 1-15.
- [4] Altgelt, K.H., Boduszinsky, M.M. Composition and analysis of heavy petroleum fractions. Segunda Edición; New York: Marcel Dekker, **1994**; p495
- [5] Morawsky, I., Mosio-mosiewsky, J. Effects of Parameters in Ni-Mo Catalysed Hydrocracking of Vacuum Residue on Composition and Quality of Obtained Products. En *Fuel procesing technology*, **2006**; 87: 659-669.
- [6] Zuñiga Liñan L. et al. Correlation for predicting the molecular weight of Brazilian petroleum residues and cuts: An application for the simulation of a molecular distillation process. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **2011**; 78: 78-85.
- [7] American Society for Testing and Materials. Standard Test Method for Conradson Carbon Residue of Petroleum Products. **2005**. (ASTM D 189-06) [En línea] <http://www.astm.org/Standards/D189.htm> [Consultado el 28 de marzo de 2016]
- [8] Meyers, R. Base aromatics production processes, En *Handbook of pretroleum refining processes*; McGraw-Hill, 3ª Ed.; New York, **2004**; p145.
- [9] Alboudwarej, H.; Joao, F.; Shawn, T. La importancia del petróleo pesado. En *Oilfield Review*; Edmonton; Canadá, **2006**; pp 46-47.

- [10] Martínez, A.; Martín, N. Betúnes Asfálticos: Materiales muy utilizados y poco conocidos químicamente. En *Canales de la real sociedad española de química*. España, **2003**; pp 43-52.
- [11] Vargas Patiño, G. E. Predicción del análisis SARA de fondos de vacío colombianos utilizando espectroscopia fotoacústica en el infrarrojo medio y métodos quimiométricos. Tesis. Universidad Industrial de Santander, **2011**; pp 34, 67.
- [12] Aske, N.; Kallevik, H.; Sjoblom, J. Determination of Sature, Aromatic, Resin, and Asphaltenic (SARA) Components in Crude Oils by Meansof Infrared and Near-Infrared Spectroscopy. *Energy & Fuels*. **2001**; 15: 1304-1312.
- [13] Vega Ramírez, K. J. Determinación de la masa molecular promedio de fondos de vacío de crudos colombianos utilizando espectrometría de masas LDI TOF/TOF. Tesis. Universidad Industrial de Santander, **2014**; pp 65-69.
- [14] Skoog, D. A; Holler, F. J.; Nieman T. A. *Principios de análisis instrumental*. Editorial McGraw Hill, 5ª ed; **2001**, pp 451-453.
- [15] Marin, E. Escuchando la Luz: Breve Historia y aplicaciones del Efecto Fotoacústico. *Lat. Am. J. phys. Educ.* México; **2008**, 2(2):130-134.
- [16] Rosencwaig, A., gersho, A. Theory of the Photoacoustic effect with solids J. Appl. Phy. **1976**, 47(1), 64.
- [17] Orrego, J.A. Estudio de la estructura de cinco carbones colombianos por Espectroscopía Fotoacústica en el infrarrojo medio. Bucaramanga. Tesis. Universidad Industrial de Santander. Facultad de ciencias. escuela de Química, **2008**, pp 34-38.
- [18] Ahamd Al-ghouti, M.; Salim Al-Degs, Y.; Amer, M. Application of chemometrics and FTIR for determination of viscosity index and base number of motor oils. *Talanta*, **2010**, 3(81):1096–1101.

- [19] Macho-Aparicio, S. Metodologías analíticas basadas en espectroscopía de infrarrojo y calibración multivariante. Aplicación a la industria petroquímica. Tesis doctoral. Univeritat Rovira i Virgili. Área de Química analítica. Tarragona; **2002**, pp 76-79.
- [20] American Society for Testing and Materials. ASTM: E 1655 “Standard practices for infrared multivariate quantitative analysis”. Philadelphia; **2005**, 29h.
- [21] Zhao, M.; Tang, K.; Zhou, M.; Zhang, F. Model parameter selection of Support Vector Machines- School of computer. *Science and Tecnology*, China; **2008**.
- [22] Y.-C. H. Huo-Ching Sun. Fault Diagnosis of Steam Turbine-Generator Sets Using Evolutionary Based. International Symposium on Computer, Consumer and Control, **2012**. pp 797-800.
- [23] Betancourt, G. A. Las Máquinas de Soporte Vectorial (SVMs). *Scientia et Technica Año XI*; Pereira. **2005**, 27: 67-72.
- [24] Pérez J.; García, F.; Calderón, A.; Fernández, J.; García, J.; Lozano, A.; Cardona L.; Cotaina N.; Prete P. Applying RCM in large scale systems: a case study with railway networks. *Reliability Engineering and System Safety*. **2003**; 3(82): 257-272.

BIBLIOGRAFÍA

AMOROCHO, E.; OLIVEROS G. Situación Colombiana, En *Apuntes sobre Energía y Recursos Energéticos*; Universidad Autónoma de Bucaramanga (UNAB); Bucaramanga, Colombia, 2000; pp 38-40.

CABRERA, E. R., FRANCO, J. F., MONDRAGÓN, F. & FERNÁNDEZ, J.J., Conversión de fondos de vacío de petróleo a semicoque. En *Rev. Energética*, 2007, Vol.37, pp 39-50.

MILLER J. N.; MILLER, J. C. Análisis Multivariante, En *Estadística y Quimiometría para Química Analítica*; Pearson Educación S.A., 4ª ed.; Madrid, 2002; pp 221-239.

ORREGO RUÍZ, J. A. Fraccionamiento por destilación molecular y caracterización de fondos de vacío de crudos Colombianos. Tesis. Universidad Industrial de Santander, 2014.

RUBINSON, K. A.; RUBINSON, J. F. Análisis Instrumental, Prentice Hall Hispanoamericana S.A. Madrid; Editorial Pearson Educación, 2001; pp 120-122.

SPEIGHT, J. G. The chemistry and technology of petroleum. En *Chemical Industry Series*, 4ª Ed.; Laramie, 2006; p 916.

SPEIGHT, J. G. Petroleum Analysis, En *The Chemistry and Technology of Petroleum*; Taylor and Francis Group, 4ª Ed.; U.S.A., 2007; pp 241-243.

WAUQUIER, J. P. Evaluación de los crudos de petróleo, En *El Refino del Petróleo*; Fundación Repsol YPF; Madrid, 2004; pp 317-323.

ANEXOS

Anexo A. Data analítica del contenido de CCR y análisis SARA de las muestras de estudio

TIPO	No.	MUESTRA	CCR	Saturados	Aromáticos	Resinas	Asfált.
FRACCIONES [F]	1	F1 C-15	1,04	47,29	45,02	7,03	0,66
	2	F2 C-15	2,8	43,06	46,55	9,95	0,44
	3	F3 C-15	4,83	31,85	54,24	13,71	0,2
	4	F4 C-15	7,86	23,49	57	19,16	0,35
	5	F5 C-15	13,43	12,11	56,08	31,01	0,8
	6	F6 C-15	20,11	7,55	51,09	40,5	0,86
	7	F7 C-15	25,93	4,02	34,63	59,89	1,46
	8	F8 C-15	31,13	2,6	31,95	62,32	3,13
	9	F7 C-16	30,74	4,66	31,52	61,08	2,74
	10	F8 C-16	36,65	3,13	21,41	70,95	4,51
	11	F9 C-16	61,1				
	12	F8 C-14	28,77				
	13	F9 C-14	53,15	2,55	5,78	14,11	77,56
CONDENSADOS [C]	14	C6 C-3	3,73	31,52	59,46	9,02	0
	15	C4 C-2	2,43	47,61	46,82	4,96	0,61
	16	C6 C-2	7,4	39,93	49,73	10,17	0,17
	17	C2 C-50	9,9	16,62	60,4	17,89	5,09
	18	C6 C-50	12,1	11,3	66,6	19,4	2,8
	19	C2 C-49	10,4	37,53	43,1	14,3	5,07
	20	C4 C-49	8,7	34,82	49,37	13,19	2,62
	21	C6 C-49	9	32,04	51,13	15,48	1,35
	22	C2 C-44	4,6	32,71	52,24	15,05	0
	23	C6 C-44	7,21	29,88	52,62	17,5	0
RESIDUOS [R]	24	R2 C-3	21,79	12,05	49,98	26,77	11,2
	25	R4 C-3	22,54	9,35	50,61	28,43	11,61
	26	R6 C-3	27,97	6,02	50,1	28,8	14,78
	27	R2 C-2	25,32	11,83	51,87	18,39	17,91
	28	R4 C-2	30,48	8,43	44,72	24,25	22,6
	29	R6 C-2	42,88	0,81	40,69	20,49	38,01

	30	R4 C-50	39	2	29,2	33	35,8
	31	R6 C-50	41,3	3,02	22,71	32,31	41,96
	32	R4 C-49	41	12,31	36,7	23,82	33,01
	33	R6 C-49	44,5	5,99	32,66	23,17	38,18
	34	R2 C-44	23,6	6,5	40,29	43,62	9,59
	35	R6 C-44	29,2	1,93	24,71	54,89	18,47
FONDOS DE VACIO [FV]	36	FV 1	35,11	13,02	39,48	18,16	29,34
	37	FV 2	3,4	43,99	43,63	11,82	0,56
	38	FV 3	9,3	34,02	50,2	15,19	0,59
	39	FV 4	16,7	12,1	53,16	34,73	0,01
	40	FV 5	16,2	12,77	57,13	29,62	0,48
	41	FV 6	2,58	39,92	49,78	10,02	0,27
	42	FV 7	17,04	12,77	57,19	29,71	0,33
	43	FV 8	22,86	9,47	54,87	35,54	0,12
	44	FV 9	4,54				
	45	FV 10	16,67	14,11	40,3	44,45	1,14
	46	FV 11	1,36	49,17	40,9	8,94	0,99

Anexo B. Estimación de valores de referencia y predichos para el modelo de predicción del contenido de CCR

MUESTRA	CCR Predicho	Referencia	Residual	%Error relativo
F1 C-15	0,18	1,04	-0,86	83,07
F1 C-15	0,43	1,04	-0,61	59,01
F1 C-15	0,1	1,04	-0,94	90,24
F2 C-15	2,44	2,8	-0,36	12,82
F2 C-15	3,03	2,8	0,23	8,3
F2 C-15	3,26	2,8	0,46	16,29
F3 C-15	5,69	4,83	0,86	17,83
F3 C-15	5,77	4,83	0,94	19,52
F3 C-15	6,04	4,83	1,21	24,98
F4 C-15	8,46	7,86	0,6	7,69
F4 C-15	8,92	7,86	1,06	13,54
F4 C-15	8,87	7,86	1,01	12,79
F5 C-15	14,04	13,43	0,61	4,52
F5 C-15	14,01	13,43	0,58	4,33
F5 C-15	14,89	13,43	1,46	10,85
F6 C-15	19,76	20,11	-0,35	1,72
F6 C-15	20,1	20,11	-0,01	0,04
F6 C-15	19,48	20,11	-0,63	3,13
F7 C-16	27,03	25,93	1,1	4,23
F7 C-16	25,64	25,93	-0,29	1,13
F7 C-16	26,23	25,93	0,3	1,15
F8 C-15	31,7	31,13	0,57	1,84
F8 C-15	31,43	31,13	0,3	0,97
F8 C-15	30,91	31,13	-0,22	0,71
F7 C-16	30,13	30,74	-0,61	1,98
F7 C-16	30,13	30,74	-0,61	1,99
F7 C-16	30,64	30,74	-0,1	0,32
F8 C-16	35,42	36,65	-1,23	3,34
F8 C-16	35,8	36,65	-0,85	2,31
F8 C-16	36,4	36,65	-0,25	0,68
F9 C-16	59,81	61,1	-1,29	2,11
F9 C-16	61,73	61,1	0,63	1,04

F9 C-16	61,64	61,1	0,54	0,88
F8 C-14	28,08	28,77	-0,69	2,41
F8 C-14	27,88	28,77	-0,89	3,09
F8 C-14	28,22	28,77	-0,55	1,93
F9 C-14	59,7	53,15	6,55	12,32
F9 C-14	60,29	53,15	7,14	13,44
C6 C-3	6,01	3,73	2,28	61,26
C4 C-2	3,05	2,43	0,62	25,56
C6 C-2	7,25	7,4	-0,15	2,03
C2 C-50	11,6	9,9	1,7	17,22
C2 C-50	9,46	9,9	-0,44	4,47
C2 C-50	9,29	9,9	-0,61	6,16
C6 C-50	12,32	12,1	0,22	1,78
C6 C-50	12,36	12,1	0,26	2,17
C6 C-50	12,72	12,1	0,62	5,13
C2 C-49	9,61	10,4	-0,79	7,64
C2 C-49	9,36	10,4	-1,04	10
C2 C-49	10,36	10,4	-0,04	0,43
C4 C-49	9,49	8,7	0,79	9,04
C4 C-49	8,06	8,7	-0,64	7,31
C4 C-49	8,9	8,7	0,2	2,27
C6 C-49	9,29	9	0,29	3,27
C6 C-49	9,49	9	0,49	5,47
C6 C-49	9,76	9	0,76	8,4
C2 C-44	5,44	4,6	0,84	18,27
C2 C-44	6,62	4,6	2,02	43,87
C2 C-44	5,38	4,6	0,78	17,04
C6 C-44	6,86	7,21	-0,35	4,87
C6 C-44	10,44	7,21	3,23	44,76
R2 C-3	21,23	21,79	-0,56	2,58
R4 C-3	22,38	22,54	-0,16	0,69
R6 C-3	27,35	27,97	-0,62	2,23
R2 C-2	23,24	25,32	-2,08	8,23
R4 C-2	31,22	30,48	0,74	2,43
R6 C-2	42,5	42,88	-0,38	0,89
R4 C-50	38,38	39	-0,62	1,59
R4 C-50	39,01	39	0,01	0,02

R4 C-50	38,83	39	-0,17	0,44
R6 C-50	40,98	41,3	-0,32	0,76
R6 C-50	41,14	41,3	-0,16	0,38
R6 C-50	40,52	41,3	-0,78	1,88
R4 C-49	40,1	41	-0,9	2,2
R4 C-49	40,38	41	-0,62	1,51
R4 C-49	40,69	41	-0,31	0,76
R6 C-49	43,89	44,5	-0,61	1,38
R6 C-49	44,64	44,5	0,14	0,32
R6 C-49	45,47	44,5	0,97	2,17
R2 C-44	22,42	23,6	-1,18	5,02
R2 C-44	23,47	23,6	-0,13	0,54
R2 C-44	22,46	23,6	-1,14	4,83
R6 C-44	28,51	29,2	-0,69	2,37
R6 C-44	28,58	29,2	-0,62	2,13
R6 C-44	28,71	29,2	-0,49	1,68
FV 1	33,66	35,11	-1,45	4,14
FV 1	38,4	35,11	3,29	9,38
FV 1	35,73	35,11	0,62	1,77
FV 2	3,18	3,4	-0,22	6,42
FV 2	2,78	3,4	-0,62	18,12
FV 2	3,45	3,4	0,05	1,51
FV 2	2,76	3,4	-0,64	18,91
FV 2	3,3	3,4	-0,1	2,97
FV 3	7,57	9,3	-1,73	18,6
FV 3	7,82	9,3	-1,48	15,94
FV 3	6,98	9,3	-2,32	24,95
FV 4	18,49	16,7	1,79	10,73
FV 4	18,31	16,7	1,61	9,63
FV 5	16,64	16,2	0,44	2,71
FV 5	16,96	16,2	0,76	4,66
FV 5	17,65	16,2	1,45	8,94
FV 6	2,55	2,58	-0,03	1,23
FV 6	2,19	2,58	-0,39	15,09
FV 6	2,56	2,58	-0,02	0,88
FV 7	17,42	17,04	0,38	2,25
FV 7	18,32	17,04	1,28	7,5

FV 7	16,43	17,04	-0,61	3,58
FV 7	17,64	17,04	0,6	3,54
FV 7	17,12	17,04	0,08	0,48
FV 8	22,48	22,86	-0,38	1,66
FV 7	22,37	22,86	-0,49	2,16
FV 8	22,4	22,86	-0,46	2,03
FV 9	3,26	4,54	-1,28	28,26
FV 9	3,48	4,54	-1,06	23,37
FV 9	4,05	4,54	-0,49	10,71
FV 10	17,17	16,67	0,5	3,02
FV 10	16,65	16,67	-0,02	0,12
FV 10	17,29	16,67	0,62	3,7
FV 11	0,97	1,36	-0,39	28,47
FV 11	0,74	1,36	-0,62	45,68

Anexo C. Estimación de valores de referencia y predichos para el modelo de predicción del contenido de saturados

MUESTRA	w% Saturados Pred.	Referencia	Residual	%Error relativo
F1 C-15	46,62	47,29	-0,67	1,42
F1 C-15	45,26	47,29	-2,03	4,29
F1 C-15	48,79	47,29	1,5	3,17
F2 C-15	41,19	43,06	-1,87	4,34
F2 C-15	42,92	43,06	-0,14	0,32
F2 C-15	41,46	43,06	-1,6	3,72
F3 C-15	32,43	31,85	0,58	1,83
F3 C-15	32,46	31,85	0,61	1,91
F3 C-15	34,1	31,85	2,25	7,08
F4 C-15	24,06	23,49	0,57	2,41
F4 C-15	22,17	23,49	-1,32	5,63
F4 C-15	24,04	23,49	0,55	2,34
F5 C-15	14,82	12,11	2,71	22,37
F5 C-15	11,55	12,11	-0,56	4,6
F5 C-15	13,7	12,11	1,59	13,13
F6 C-15	8,08	7,55	0,53	7
F6 C-15	8,86	7,55	1,31	17,3
F6 C-15	6,91	7,55	-0,64	8,52
F7 C-16	6,4	4,02	2,38	59,28
F7 C-16	4,6	4,02	0,58	14,46
F7 C-16	4,16	4,02	0,14	3,49
F8 C-15	2,01	2,6	-0,59	22,57
F8 C-15	2,63	2,6	0,03	1,25
F8 C-15	2,03	2,6	-0,57	21,89
F7 C-16	5,26	4,66	0,6	12,91
F7 C-16	4,06	4,66	-0,6	12,91
F7 C-16	5,26	4,66	0,6	12,95
F8 C-16	2,56	3,13	-0,57	18,23
F8 C-16	2,6	3,13	-0,53	16,84
F8 C-16	2,51	3,13	-0,62	19,85
F9 C-16	2,17	2,55	-0,38	14,77

F9 C-16	3,21	2,55	0,66	25,7
F9 C-16	3,01	2,55	0,46	17,85
F8 C-14	17,77	16,62	1,15	6,91
F8 C-14	16,55	16,62	-0,07	0,44
F8 C-14	15,65	16,62	-0,97	5,82
F9 C-14	11,88	11,3	0,58	5,13
F9 C-14	11,91	11,3	0,61	5,4
C6 C-50	11,94	11,3	0,64	5,67
C2 C-49	36,32	37,53	-1,21	3,23
C2 C-49	36,92	37,53	-0,61	1,64
C2 C-49	34,07	37,53	-3,46	9,22
C4 C-49	35,12	34,82	0,3	0,85
C4 C-49	34,42	34,82	-0,4	1,14
C4 C-49	33,8	34,82	-1,02	2,94
C6 C-49	33,22	32,04	1,18	3,68
C6 C-49	32,04	32,04	0	0
C6 C-49	32,64	32,04	0,6	1,87
C2 C-44	32,59	32,71	-0,12	0,38
C2 C-44	32,66	32,71	-0,05	0,16
C2 C-44	33,95	32,71	1,24	3,78
C6 C-44	31,42	29,88	1,54	5,16
C6 C-44	27,02	29,88	-2,86	9,57
C6 C-44	30,44	29,88	0,56	1,86
R2 C-3	11,32	12,05	-0,73	6,05
R4 C-3	10,99	9,35	1,64	17,56
R6 C-3	6,09	6,02	0,07	1,17
R2 C-2	12,25	11,83	0,42	3,52
R4 C-2	9,06	8,43	0,63	7,47
R6 C-2	4,07	2	2,07	103,71
R4 C-50	1,47	2	-0,53	26,36
R4 C-50	3,84	3,02	0,82	27,07
R4 C-50	3,83	3,02	0,81	26,72
R6 C-50	11,7	12,31	-0,61	4,99
R6 C-50	9,61	12,31	-2,7	21,9
R6 C-50	11,73	12,31	-0,58	4,74
R4 C-49	11,23	5,99	5,24	87,46
R4 C-49	8,47	5,99	2,48	41,32

R4 C-49	9,55	5,99	3,56	59,46
R6 C-49	8,55	6,5	2,05	31,47
R6 C-49	9,43	6,5	2,93	45,03
R6 C-49	6,69	6,5	0,19	2,88
R2 C-44	2,56	1,93	0,63	32,4
R2 C-44	2,47	1,93	0,54	27,97
R2 C-44	1,33	1,93	-0,6	30,97
R6 C-44	0,84	1,93	-1,09	56,67
R6 C-44	19,67	13,02	6,65	51,07
R6 C-44	13,71	13,02	0,69	5,3
FV 1	13,55	13,02	0,53	4,06
FV 2	44,57	43,99	0,58	1,31
FV 2	44,55	43,99	0,56	1,28
FV 2	44,97	43,99	0,98	2,24
FV 2	46,01	43,99	2,02	4,59
FV 2	44,4	43,99	0,41	0,93
FV 3	31,26	34,02	-2,76	8,11
FV 3	35,12	34,02	1,1	3,25
FV 3	34,08	34,02	0,06	0,17
FV 4	12,65	12,1	0,55	4,51
FV 4	11,51	12,1	-0,59	4,87
FV 5	14,58	12,77	1,81	14,15
FV 5	11,65	12,77	-1,12	8,79
FV 5	10,66	12,77	-2,11	16,49
FV 6	40,52	39,92	0,6	1,49
FV 6	39,53	39,92	-0,39	0,98
FV 6	40,59	39,92	0,67	1,69
FV 7	12,15	12,77	-0,62	4,86
FV 7	12,15	12,77	-0,62	4,83
FV 7	13,93	12,77	1,16	9,06
FV 7	12,16	12,77	-0,61	4,81
FV 7	13,31	12,77	0,54	4,26
FV 8	9,13	9,47	-0,34	3,58
FV 8	8,83	9,47	-0,64	6,75
FV 8	6,94	9,47	-2,53	26,74
FV 10	13,92	14,11	-0,19	1,32
FV 10	14,77	14,11	0,66	4,64

FV 10	12,43	14,11	-1,68	11,93
FV 11	48,53	49,17	-0,64	1,3
FV 11	46,86	49,17	-2,31	4,69
FV 11	47,83	49,17	-1,34	2,73

Anexo D. Estimación de valores de referencia y predichos para el modelo de predicción del contenido de aromáticos

MUESTRA	w% Aromáticos Pred.	Referencia	Residual	%Error relativo
F1 C-15	45,64169	45,02	0,62	1,38
F1 C-15	46,33694	45,02	1,32	2,93
F1 C-15	45,92332	45,02	0,9	2,01
F2 C-15	48,39746	46,55	1,85	3,97
F2 C-15	50,28173	46,55	3,73	8,02
F2 C-15	49,36387	46,55	2,81	6,04
F3 C-15	55,26958	54,24	1,03	1,9
F3 C-15	55,1888	54,24	0,95	1,75
F3 C-15	52,67318	54,24	-1,57	2,89
F4 C-15	55,84963	57	-1,15	2,02
F4 C-15	58,0278	57	1,03	1,8
F4 C-15	55,13708	57	-1,86	3,27
F5 C-15	54,81717	56,08	-1,26	2,25
F5 C-15	57,25585	56,08	1,18	2,1
F5 C-15	53,75962	56,08	-2,32	4,14
F6 C-15	51,59381	51,09	0,5	0,99
F6 C-15	50,75103	51,09	-0,34	0,66
F6 C-15	51,13187	51,09	0,04	0,08
F7 C-15	37,21055	34,63	2,58	7,45
F7 C-15	36,82793	34,63	2,2	6,35
F8 C-15	33,75002	31,95	1,8	5,63
F8 C-15	33,20984	31,95	1,26	3,94
F8 C-15	30,71608	31,95	-1,23	3,86
F7 C-16	30,22353	31,52	-1,3	4,11
F7 C-16	30,23026	31,52	-1,29	4,09
F7 C-16	30,34362	31,52	-1,18	3,73
F8 C-16	24,36348	21,41	2,95	13,79
F8 C-16	22,80106	21,41	1,39	6,5
C6 C-2	50,5171	49,73	0,79	1,58
C2 C-50	59,20073	60,4	-1,2	1,99
C2 C-50	61,78858	60,4	1,39	2,3

C2 C-50	62,97852	60,4	2,58	4,27
C6 C-50	61,06956	66,6	-5,53	8,3
C6 C-50	65,01051	66,6	-1,59	2,39
C6 C-50	66,46407	66,6	-0,14	0,2
C4 C-49	47,66618	49,37	-1,7	3,45
C4 C-49	49,63557	49,37	0,27	0,54
C4 C-49	50,63211	49,37	1,26	2,56
C6 C-49	48,81983	51,13	-2,31	4,52
C6 C-49	52,46168	51,13	1,33	2,6
C6 C-49	50,90714	51,13	-0,22	0,44
C2 C-44	53,32309	52,24	1,08	2,07
C2 C-44	52,26026	52,24	0,02	0,04
C2 C-44	50,93712	52,24	-1,3	2,49
C6 C-44	52,11588	52,62	-0,5	0,96
C6 C-44	51,21227	52,62	-1,41	2,68
R2 C-3	49,80936	49,98	-0,17	0,34
R4 C-3	49,26595	50,61	-1,34	2,66
R6 C-3	48,98758	50,1	-1,11	2,22
R2 C-2	50,48833	51,87	-1,38	2,66
R4 C-2	43,62439	44,72	-1,1	2,45
R6 C-2	39,59428	40,69	-1,1	2,69
R4 C-50	27,58226	29,2	-1,62	5,54
R4 C-50	30,87305	29,2	1,67	5,73
R4 C-50	30,69358	29,2	1,49	5,12
R6 C-50	29,96186	22,71	7,25	31,93
R6 C-50	18,07977	22,71	-4,63	20,39
R6 C-50	29,35931	22,71	6,65	29,28
R4 C-49	37,84883	36,7	1,15	3,13
R4 C-49	41,79226	36,7	5,09	13,88
R4 C-49	37,87461	36,7	1,17	3,2
R6 C-49	27,54939	32,66	-5,11	15,65
R6 C-49	31,62711	32,66	-1,03	3,16
R6 C-49	34,32769	32,66	1,67	5,11
R2 C-44	38,94654	40,29	-1,34	3,33
R2 C-44	38,88723	40,29	-1,4	3,48
R2 C-44	41,59655	40,29	1,31	3,24
FV 1	36,69125	39,48	-2,79	7,06

FV 1	41,09988	39,48	1,62	4,1
FV 2	43,8396	43,63	0,21	0,48
FV 2	42,48456	43,63	-1,15	2,63
FV 2	46,91937	43,63	3,29	7,54
FV 2	43,5027	43,63	-0,13	0,29
FV 2	44,7126	43,63	1,08	2,48
FV 3	49,7886	50,2	-0,41	0,82
FV 3	49,7773	50,2	-0,42	0,84
FV 3	51,08138	50,2	0,88	1,76
FV 4	55,14596	53,16	1,99	3,74
FV 4	57,72358	53,16	4,56	8,58
FV 5	55,21279	57,13	-1,92	3,36
FV 5	56,41381	57,13	-0,72	1,25
FV 5	55,7917	57,13	-1,34	2,34
FV 6	49,2824	49,78	-0,5	1
FV 6	48,63781	49,78	-1,14	2,29
FV 6	50,99609	49,78	1,22	2,44
FV 7	56,69448	57,19	-0,5	0,87
FV 7	55,91163	57,19	-1,28	2,24
FV 7	52,56563	57,19	-4,62	8,09
FV 7	55,83348	57,19	-1,36	2,37
FV 7	55,91394	57,19	-1,28	2,23
FV 8	48,01246	54,87	-6,86	12,5
FV 8	49,00941	54,87	-5,86	10,68
FV 8	53,47526	54,87	-1,39	2,54
FV 10	41,65993	40,3	1,36	3,37
FV 10	39,76828	40,3	-0,53	1,32
FV 10	41,64511	40,3	1,35	3,34
FV 11	41,9775	40,9	1,08	2,63
FV 11	41,96738	40,9	1,07	2,61

Anexo E. Estimación de valores de referencia y predichos para el modelo de predicción del contenido de resinas

MUESTRA	w% Resinas Pred.	Referencia	Residual	%Error relativo
F1 C-15	7,5	7,03	0,47	6,74
F1 C-15	7,32	7,03	0,29	4,09
F1 C-15	6,13	7,03	-0,9	12,86
F2 C-15	8,72	9,95	-1,23	12,37
F2 C-15	8,78	9,95	-1,17	11,75
F2 C-15	10,08	9,95	0,13	1,31
F3 C-15	12,4	13,71	-1,31	9,54
F3 C-15	10,56	13,71	-3,15	22,98
F3 C-15	13,21	13,71	-0,5	3,61
F4 C-15	19,6	19,16	0,44	2,3
F4 C-15	19,53	19,16	0,37	1,91
F4 C-15	16,29	19,16	-2,87	15
F5 C-15	29,86	31,01	-1,15	3,72
F5 C-15	21,93	31,01	-9,08	29,3
F5 C-15	29,79	31,01	-1,22	3,94
F6 C-15	39,7	40,5	-0,8	1,97
F6 C-15	40,4	40,5	-0,1	0,24
F6 C-15	40,03	40,5	-0,47	1,15
F7 C-15	55,03	59,89	-4,86	8,11
F7 C-15	54,57	59,89	-5,32	8,89
F7 C-15	57,22	59,89	-2,67	4,46
F8 C-15	61,09	62,32	-1,23	1,97
F8 C-15	60,49	62,32	-1,83	2,93
F8 C-15	65,07	62,32	2,75	4,41
F7 C-16	58,18	61,08	-2,9	4,74
F7 C-16	60,13	61,08	-0,95	1,55
F7 C-16	61,11	61,08	0,03	0,05
F8 C-16	69,46	70,95	-1,49	2,11
F8 C-16	66,64	70,95	-4,31	6,07
F9 C-14	20,32	14,11	6,21	43,99
C6 C-3	7,91	9,02	-1,11	12,34
C4 C-2	2,92	4,96	-2,04	41,11

C6 C-2	9,76	10,17	-0,41	3,99
C2 C-50	18,55	17,89	0,66	3,71
C2 C-50	16,85	17,89	-1,04	5,84
C2 C-50	19,53	17,89	1,64	9,17
C6 C-50	20,49	19,4	1,09	5,61
C6 C-50	18,34	19,4	-1,06	5,45
C6 C-50	15,58	19,4	-3,82	19,7
C2 C-49	8,68	14,3	-5,62	39,3
C2 C-49	11,04	14,3	-3,26	22,83
C2 C-49	11,85	14,3	-2,45	17,16
C4 C-49	12,91	13,19	-0,28	2,13
C4 C-49	12,16	13,19	-1,03	7,79
C4 C-49	11,41	13,19	-1,78	13,47
C6 C-49	13,45	15,48	-2,03	13,14
C6 C-49	13,69	15,48	-1,79	11,58
C6 C-49	14,71	15,48	-0,77	4,99
C2 C-44	10,05	15,05	-5	33,24
C2 C-44	12,47	15,05	-2,58	17,15
C2 C-44	14,79	15,05	-0,26	1,75
C6 C-44	15,74	17,5	-1,76	10,08
C6 C-44	18,08	17,5	0,58	3,3
R2 C-3	25,93	26,77	-0,84	3,14
R4 C-3	27,49	28,43	-0,94	3,3
R6 C-3	30,25	28,8	1,45	5,05
R2 C-2	19,75	18,39	1,36	7,39
R4 C-2	26,39	24,25	2,14	8,84
R6 C-2	26,11	20,49	5,62	27,44
R4 C-50	38,97	33	5,97	18,1
R4 C-50	38,88	33	5,88	17,8
R4 C-50	36,22	33	3,22	9,76
R6 C-50	31,35	32,31	-0,96	2,98
R6 C-50	38,59	32,31	6,28	19,43
R6 C-50	34,51	32,31	2,2	6,82
R4 C-49	21,63	23,82	-2,19	9,18
R4 C-49	21,65	23,82	-2,17	9,09
R4 C-49	22,04	23,82	-1,78	7,46
R6 C-49	30,06	23,17	6,89	29,72

R6 C-49	30,25	23,17	7,08	30,54
R6 C-49	26,47	23,17	3,3	14,25
R2 C-44	46,15	43,62	2,53	5,81
R2 C-44	41,8	43,62	-1,82	4,17
R2 C-44	45,95	43,62	2,33	5,33
R6 C-44	51,15	54,89	-3,74	6,81
R6 C-44	52,94	54,89	-1,95	3,56
R6 C-44	49,43	54,89	-5,46	9,95
FV 1	25,13	18,16	6,97	38,4
FV 1	23,25	18,16	5,09	28,02
FV 1	22,6	18,16	4,44	24,44
FV 2	10,03	11,82	-1,79	15,13
FV 2	11,9	11,82	0,08	0,65
FV 2	8,71	11,82	-3,11	26,33
FV 2	9,67	11,82	-2,15	18,17
FV 2	9,53	11,82	-2,29	19,41
FV 3	17,77	15,19	2,58	17
FV 3	14,77	15,19	-0,42	2,77
FV 3	16,2	15,19	1,01	6,65
FV 4	32,29	34,73	-2,44	7,03
FV 4	32,27	34,73	-2,46	7,07
FV 6	7,29	10,02	-2,73	27,23
FV 6	7,51	10,02	-2,51	25,1
FV 6	8,59	10,02	-1,43	14,32
FV 7	30,01	29,71	0,3	1
FV 7	30,99	29,71	1,28	4,32
FV 7	30,45	29,71	0,74	2,48
FV 7	32,13	29,71	2,42	8,14
FV 7	31,89	29,71	2,18	7,35
FV 8	40,38	35,54	4,84	13,63
FV 10	40,63	44,45	-3,82	8,6
FV 10	41,24	44,45	-3,21	7,21
FV 10	41,28	44,45	-3,17	7,14
FV 11	7,91	8,94	-1,03	11,47
FV 11	7,49	8,94	-1,45	16,25

Anexo F. Estimación de valores de referencia y predichos para el modelo de predicción del contenido de asfaltenos

MUESTRA	w% Aromáticos Pred.	Referencia	Residual	%Error relativo
F1 C-15	-0,21	0,66	-0,87	131,96
F1 C-15	0,99	0,66	0,33	50,45
F1 C-15	1,01	0,66	0,35	53,09
F2 C-15	1,13	0,44	0,69	156,69
F2 C-15	0,65	0,44	0,21	47,74
F3 C-15	0,74	0,2	0,54	270,52
F3 C-15	1,94	0,2	1,74	871,8
F4 C-15	0,14	0,35	-0,21	60,57
F4 C-15	0,72	0,35	0,37	105,21
F5 C-15	-1,12	0,8	-1,92	239,43
F5 C-15	0,4	0,8	-0,4	49,99
F6 C-15	0,21	0,86	-0,65	75,08
F6 C-15	0,27	0,86	-0,59	68,31
F7 C-15	0,95	1,46	-0,51	34,75
F7 C-15	0,98	1,46	-0,48	32,92
F7 C-15	0,71	1,46	-0,75	51,49
F8 C-15	2,24	3,13	-0,89	28,45
F8 C-15	5,19	3,13	2,06	65,76
F8 C-15	1,89	3,13	-1,24	39,55
F7 C-16	1,97	2,74	-0,77	28,12
F7 C-16	2,83	2,74	0,09	3,35
F7 C-16	3,1	2,74	0,36	13,01
F8 C-16	3,63	4,51	-0,88	19,51
F8 C-16	6,69	4,51	2,18	48,25
C4 C-2	1,4	0,61	0,79	129,17
C6 C-50	3,39	2,8	0,59	21,13
C6 C-50	4,08	2,8	1,28	45,66
C2 C-49	5,75	5,07	0,68	13,34
C2 C-49	4,58	5,07	-0,49	9,61
C2 C-49	4,76	5,07	-0,31	6,2
C4 C-49	3,55	2,62	0,93	35,46

C4 C-49	2,46	2,62	-0,16	6,17
C4 C-49	3,45	2,62	0,83	31,81
C6 C-49	1,97	1,35	0,62	45,88
C6 C-49	1,93	1,35	0,58	43,33
R2 C-3	10,2	11,2	-1	8,91
R4 C-3	10,61	11,61	-1	8,62
R6 C-3	15,21	14,78	0,43	2,89
R2 C-2	14,61	17,91	-3,3	18,44
R4 C-2	22,77	22,6	0,17	0,74
R6 C-2	36,96	38,01	-1,05	2,76
R4 C-50	34,45	35,8	-1,35	3,77
R4 C-50	35,19	35,8	-0,61	1,71
R4 C-50	36,39	35,8	0,59	1,65
R6 C-50	39,89	41,96	-2,07	4,93
R6 C-50	40,56	41,96	-1,4	3,33
R6 C-50	40,03	41,96	-1,93	4,61
R4 C-49	33,19	33,01	0,18	0,56
R4 C-49	33,75	33,01	0,74	2,26
R4 C-49	33,78	33,01	0,77	2,33
R6 C-49	36,95	38,18	-1,23	3,21
R6 C-49	37,4	38,18	-0,78	2,05
R6 C-49	38,11	38,18	-0,07	0,17
R2 C-44	9,72	9,59	0,13	1,32
R2 C-44	10,32	9,59	0,73	7,65
R2 C-44	9,2	9,59	-0,39	4,02
R6 C-44	15,22	18,47	-3,25	17,62
R6 C-44	17,29	18,47	-1,18	6,38
R6 C-44	17,58	18,47	-0,89	4,82
FV 1	25,48	29,34	-3,86	13,14
FV 1	26,24	29,34	-3,1	10,56
FV 1	28,29	29,34	-1,05	3,59
FV 2	1,66	0,56	1,1	197,26
FV 2	1,4	0,56	0,84	149,34
FV 2	1,24	0,56	0,68	121,97
FV 2	1,5	0,56	0,94	167,29
FV 2	0,25	0,56	-0,31	55,94
FV 3	0,81	0,59	0,22	37,81

FV 3	0,29	0,59	-0,3	50,61
FV 5	0,19	0,48	-0,29	60,3
FV 6	-0,72	0,27	-0,99	365,36
FV 7	-1,17	0,33	-1,5	455,23
FV 10	1,6	1,14	0,46	40,74
FV 10	1,56	1,14	0,42	37,08
FV 10	1,43	1,14	0,29	25,39
FV 11	1,36	0,99	0,37	36,92
FV 11	1,01	0,99	0,02	1,88