

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y
TEXTIL**



“ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO CERCANO COMO RESPUESTA ALTERNATIVA EN LA CARACTERIZACIÓN Y VALORACIÓN DE CRUDO EN LA REFINERÍA DE PETRÓLEO”

**TESIS PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE:
INGENIERO QUÍMICO**

PRESENTADO POR:

Patricia Araujo Pantoja

LIMA – PERÚ
2013

Dedico este trabajo a Dios, compañero de mi vida, a mis padres, Aquiles y Francisca Amelia, por su amor, apoyo, sacrificio y entrega, que desde siempre guían mí día a día. Lo dedico también a Roberto, mi novio y amigo, por su apoyo y amor, a mis hermanos Amelia, Aquiles Julio, Ana María y a mis cuñados.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios, por la culminación de este trabajo, a mis padres, a Roberto mi novio, a mis hermanos y cuñados, por su apoyo, confianza y amor.

A la Universidad de São Paulo y a la Petrobrás, por el apoyo en infraestructura y materiales para la realización del presente trabajo.

A Prof. Ing. Julia Salinas por la orientación y apoyo en el desarrollo de la tesis.

A los Profesores: Ing. Violeta Chavarri, Ing. Emerson Collado y al Ing. Alex Pilco, por sus valiosos aportes y buena disposición en la mejora del texto.

A mis amigos, Dr. Francisco Falla Sotelo, Prof. Dr. Galo Antonio Carrillo Le Roux y Prof. Gilberto García Galloza, por el apoyo y amistad constante a través de sugerencias enriquecedoras en mi vida profesional.

A la Secretaria de la Facultad de Ingeniería Química y Textil, así como a la Secretaria de la Escuela Profesional de Ingeniería Química, por la ayuda administrativa mostrada en todo momento.

ÍNDICE

| | |
|---|-----------|
| RESUMEN | 7 |
| ÍNDICE DE TABLAS | 9 |
| ÍNDICE DE FIGURAS | 10 |
| LISTA DE SIGLAS | 13 |
| 1. INTRODUCCIÓN | 15 |
| 1.1. MOTIVACIÓN Y JUSTIFICATIVA | 15 |
| 1.2. OBJETIVOS DEL PROYECTO | 16 |
| 1.3. ESTRUCTURA DE LA TESIS | 16 |
| 2. FUNDAMENTO TEÓRICO | 19 |
| 2.1. EL PETRÓLEO | 19 |
| 2.2. REFINACIÓN DEL PETRÓLEO | 20 |
| 2.3. CARACTERIZACIÓN DEL PETRÓLEO | 22 |
| 2.4. EVALUACIÓN DE CRUDOS DE PETRÓLEO | 25 |
| 2.4.1. Curvas de Destilación | 26 |
| 2.4.1.1. Curvas TBP (<i>True Boiling Point</i>) | 26 |
| 2.4.1.2. Curvas SimDis (<i>Simulated Distillation</i>) | 28 |
| 2.5. ESPECTROSCOPIA NIR | 30 |
| 2.5.1. Transmitancia | 32 |
| 2.5.2. Reflectancia Total Atenuada (ATR) en la región NIR | 33 |
| 2.6. TECNICAS MULTIVARIABLES – QUIMIOMETRIA | 36 |
| 2.6.1. Pre – tratamiento espectral | 37 |
| 2.6.2. Construcción de los modelos – Calibración | 37 |
| 2.6.3. Validación del modelo | 42 |
| 2.7. ESPECTROSCOPIA NIR APLICADA A LA CARACTERIZACIÓN DEL PETRÓLEO | 45 |

| | |
|---|-----------|
| 3. MATERIALES Y MÉTODOS..... | 50 |
| 3.1. MUESTRAS..... | 50 |
| 3.2. INSTRUMENTACIÓN..... | 50 |
| 3.2.1. Espectrómetro | 50 |
| 3.2.2. Fibras ópticas | 51 |
| 3.2.3. Sensores NIR | 51 |
| 3.2.4. Densímetro | 52 |
| 3.2.5. Cromatógrafo de gases | 52 |
| 3.3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL..... | 52 |
| 3.3.1. Procedimiento para la obtención de los espectros NIR | 52 |
| 3.3.2. Procedimiento para obtención de las curvas SIMDIS | 54 |
| 3.4. METODOLOGÍA COMPUTACIONAL..... | 59 |
| 4. DISCUSIÓN Y RESULTADOS..... | 62 |
| 4.1. ESPECTROS NIR Y TBP..... | 62 |
| 4.1.1. Efecto de la temperatura | 62 |
| 4.1.2. Análisis de Reproducibilidad | 65 |
| 4.1.3. Región espectral | 66 |
| 4.1.4. Pre-tratamiento | 67 |
| 4.1.5. Técnica de calibración | 68 |
| 4.1.6. Modelos NIR de las curvas TBP – Resultados | 70 |
| 4.2. ESPECTROS NIR Y SIMDIS | 76 |
| 4.2.1. Muestras | 76 |
| 4.2.2. Región espectral | 76 |
| 4.2.3. Análisis de Reproducibilidad | 77 |
| 4.2.5. Modelos NIR de las curvas SIMDIS – Resultados | 79 |
| 4.2.5.1. Variables del proceso | 80 |
| 4.2.5.2. Distribución de los puntos experimentales: conjuntos de aprendizaje y test | 81 |
| 4.2.5.4. Precisión de la metodología en función al número de neuronas de la capa oculta. | 82 |
| 4.3. ESPECTROS NIR CON SENSOR ATR | 84 |
| 4.3.2. Influencia del <i>background</i> con el sensor ATR | 87 |
| 5. ESTIMACIÓN DE COSTOS..... | 91 |
| 5.1. VARIABLES DE DECISIÓN DEL PROCESO..... | 91 |
| 5.2.1. Información de las fracciones ligeras | 93 |
| 5.2.2. Base de Diseño | 94 |
| 5.2.3. Modificaciones proyectadas | 94 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 5.3. | ESTIMACIÓN DE COSTOS..... | 95 |
| 6. | CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES | 100 |
| 6.1. | CONCLUSIONES..... | 100 |
| 6.2. | RECOMENDACIONES | 101 |
| 7. | REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA..... | 102 |
| | APÉNDICE | 109 |
| | ANEXO..... | 117 |

RESUMEN

La necesidad de comburentes y combustibles de muy buena calidad debido a las normas de legislaciones ambientales existentes y a la fuerte competencia en la industria de refinación del petróleo, esta se ve obligada a producir productos de alta calidad a bajos costos.

El proceso clásico de caracterización está basado principalmente en las curvas de destilación TBP (*True Boiling Point*, Punto de Ebullición Verdadero) no permite la introducción los factores de corrección en forma dinámica al proceso. A partir de 1973 fue introducido por la ASTM métodos padrones de análisis por destilación simulada (SIMDIS), cuyo objetivo principal es simular el proceso de destilación a partir de los datos obtenidos por cromatografía gaseosa y operado bajo condiciones apropiadas, una cromatografía a gas funciona como una unidad de micro destilación eficiente, pudiendo generar resultados entre 3 a 5 horas.

En el Perú, petróleo pesado es producido de forma predominante, el cual es mezclado con frecuencia con petróleo ligero importado antes del proceso de refino. Como consecuencia, en las refinerías peruanas las características del petróleo mudan en promedio, cada tres días, siendo una tasa de variación incompatible con la determinación de las curvas de destilación TBP. Actualmente el análisis SIMDIS aproxima estas curvas de destilación de forma alternativa, pero aun presenta características que la vuelven tan laboriosas como la técnica TBP.

La espectroscopia de infrarrojo cercano (NIR) se presenta como una herramienta útil para atender esta necesidad en forma rápida y confiable, por su gran potencialidad y aplicaciones en numerosas aplicaciones industriales, determinando parámetros cuantitativos. En este trabajo, metodologías innovadoras son propuestas para visando reproducir con mayor dinamismo el proceso de refinación peruano, tomando como base resultados generados a partir de petróleo brasilero. Fueron utilizados dos tipos de sensores, de transmitancia y de reflectancia total atenuada

(ATR). Reproducción de curvas de destilación de cargas del proceso de destilación atmosférica a través de su espectro NIR han sido el punto de partida para el desarrollo del presente trabajo. Métodos de calibración multivariada y redes neurales fueron utilizados en la construcción de los algoritmos computacionales que permiten la previsión de los perfiles de destilación del petróleo procesado. La buena calidad de reproducción de las propiedades físico – químicas del petróleo a través del NIR fue comprobada, una vez que los modelos construidos fueron condicionales a las características de la materia analizada.

En los resultados observamos los mejores resultados obtenidos con ambos sensores en el rango NIR, siendo el sensor de transmitancia el que mejores resultados confiables presentó. Con todo lo visto, los resultados totales de este estudio refuerza la relevancia del papel de la espectroscopia NIR, juntamente con técnicas clásicas de laboratorio utilizadas, en un nuevo concepto de caracterización, que posee rapidez y confiabilidad queriendo obtener una mejor calidad de operación.

ÍNDICE DE TABLAS

| | | |
|-------------------|--|----|
| TABLA 2.1. | Evaluación de crudo de petróleo – Curva TBP ⁶⁶ | 20 |
| TABLA 3.1. | Parámetros de cromatografía en la destilación simulada de petróleo ⁴⁹ | 55 |
| TABLA 4.1. | Sub-regiones NIR definidas para la selección de la región adecuada para análisis ¹⁴ | 67 |
| TABLA 4.2. | Resultados de la calibración PLS de los modelos NIR 5263 – 6060 cm ⁻¹ . ²² | 74 |
| TABLA 4.3. | Principales datos de entrada de la red neural (RN) ⁴⁹ | 81 |
| TABLA 4.4. | Valor del residuo de RN para los conjuntos LS y TS. ⁴⁹ | 82 |
| TABLA 4.5. | RMST para una red neural con 7 neuronas en la capa oculta ⁴⁹ | 83 |
| TABLA 5.1. | Temperaturas de corte de una unidad de la destilación primaria UDP I. ⁶⁶ | 94 |
| TABLA 5.2. | Factores de estimación de costos de equipos y construcción de planta ⁶¹ | 98 |
| TABLA 5.3. | Costo de los equipos y costo total de capital fijo | 99 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | | |
|---------------------|---|----|
| FIGURA 2.1. | Esquema de refinación de la refinería La Pampilla (Lima – Perú) en Julio del 2009 ⁵³ | 22 |
| FIGURA 2.2. | Ejemplo de la distribución de productos destilados en una curva TBP ²² | 27 |
| FIGURA 2.3. | Esquema de cortes anchos frecuentemente utilizados en una refinería de petróleo ⁶⁶ | 28 |
| FIGURA 2.4. | El espectro electromagnético | 31 |
| FIGURA 2.5. | Fenómenos de absorción, transmisión y reflexión de la radiación electromagnética en una muestra | 31 |
| FIGURA 2.6. | Representación de la propagación de radiación infrarroja a través del elemento ATR ⁴³ | 34 |
| FIGURA 2.7. | Ejemplo de la descomposición de la información contenida en los espectros | 39 |
| FIGURA 2.8. | Regresión PLS (Esbensen, 2006) ¹⁹ | 40 |
| FIGURA 2.9. | Organización de las capas de redes neurales (RN). | 41 |
| FIGURA 2.10. | Representación esquemática de validación cruzada | 44 |
| FIGURA 3.1. | Espectrofotómetro FTNIR modelo FTLA 2000 – 160 (Bomem) ⁴⁹ | 51 |
| FIGURA 3.2. | (a) Sensor de transmitancia modelo 661.760 – NIR (Hellma) ⁴⁹ . (b) Sensor ATR modelo 661.812 (Hellma) ⁴⁹ | 52 |
| FIGURA 3.3. | Esquema de medición de los espectros NIR de petróleo bruto | 53 |
| FIGURA 3.4. | Espectro de cromatografía del bisulfato de carbono (CS ₂) ⁴⁹ | 56 |
| FIGURA 3.5. | Análisis de la mezcla de calibración de n–alcanos C ₅ –C ₁₂₀ . (a) Cromatograma de calibración, (b) Curva de tiempo de retención vs Punto de ebullición de parafinas. ⁴⁹ | 56 |
| FIGURA 3.6. | Gas oleo de referencia ⁴⁹ | 57 |

| | | |
|---------------------|---|----|
| FIGURA 3.7. | Curva de destilación simulada del petróleo ⁴⁹ | 57 |
| FIGURA 3.8. | Espectros de petróleo con y sin padrón interno (SIMDIS) ⁴⁹ | 58 |
| FIGURA 3.9. | Análisis de cinco muestras de petróleo a través de SIMDIS ⁴⁹ | 59 |
| FIGURA 3.10. | Ilustración teórica de la validación de un modelo ²² | 61 |
| FIGURA 4.1. | Espectros NIR a diferentes temperaturas para dos muestras de petróleo A y B. ²² | 63 |
| FIGURA 4.2. | Espectros NIR residuales para (a) $\Delta = 10^{\circ}\text{C}$ e (b) $\Delta = 20^{\circ}\text{C}$ ²² | 64 |
| FIGURA 4.3. | Resultados de los test de reproducibilidad ²² | 65 |
| FIGURA 4.4. | Espectros NIR de las muestras de petróleo analizadas ²² | 66 |
| FIGURA 4.5. | Gráficos de paridad para el modelo a 200°C utilizando PCR y PLS ²² | 68 |
| FIGURA 4.6. | Gráficos de paridad para el modelo a 400°C utilizando PCR y PLS ²² | 69 |
| FIGURA 4.7. | Gráficos de paridad para algunos de los modelos NIR de las curvas TBP del petróleo bruto analizado ²² | 72 |
| FIGURA 4.8. | Comparación entre las curvas TBP: ASTM (curva medida) y NIR (curva prevista). (a) Petróleo A, (b) Petróleo B, (c) Petróleo C ²² | 73 |
| FIGURA 4.9. | Espectros NIR obtenidos por el sensor de transmitancia (a) Rango $14000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$, (b) Rango $6000 - 5600 \text{ cm}^{-1}$ ⁴⁹ | 77 |
| FIGURA 4.10. | Análisis de reproducibilidad. Desvío padrón de 6 repeticiones de una muestra de petróleo ⁴⁹ | 78 |
| FIGURA 4.11. | Espectros NIR pre tratados de muestras de petróleo bruto.(a) Media móvil, (b) Primera Derivada ⁴⁹ | 79 |
| FIGURA 4.12. | Red Neural utilizada en el modelaje con sus respectivas variables de entrada y salida ⁴⁹ | 80 |

| | | |
|---------------------|---|----|
| FIGURA 4.13. | RMST de la red neural con 7 neuronas en la capa oculta, en función del número de iteraciones ⁴⁹ | 83 |
| FIGURA 4.14. | Comparación entre curvas SIMDIS medidas (norma ASTM) y las previstas (a través del NIR) para una muestra de petróleo ⁴⁹ | 84 |
| FIGURA 4.15. | Espectros NIR medios en intervalos de 3 minutos (sensor ATR) ⁵⁰ | 85 |
| FIGURA 4.16. | Espectros NIR medios en intervalos de 3 min en el rango de 4500 – 8000 cm ⁻¹ (sensor ATR) ⁵⁰ | 86 |
| FIGURA 4.17. | Derivada primera de los espectros NIR correspondientes a una muestra medida en intervalos de 3 minutos (sensor ATR) ⁵⁰ | 86 |
| FIGURA 4.18. | Desvío padrón relativo (línea roja) comparado con los seis espectros NIR del respectivo conjunto (línea negra) utilizando el sensor ATR ⁵⁰ | 87 |
| FIGURA 4.19. | Espectros del Ciclohexano con aire como background ⁵⁰ | 80 |
| FIGURA 4.20. | Derivada primera de los espectros del Ciclohexano con aire como <i>background</i> ⁵⁰ | 88 |
| FIGURA 4.21. | Espectros de petróleo bruto con CCl ₄ como <i>background</i> | 89 |
| FIGURA 4.22. | Derivada primera de los espectros de petróleo bruto con CCl ₄ como <i>background</i> ⁵⁰ | 89 |
| FIGURA 4.23. | Espectros del CCl ₄ y MgO con <i>backgrounds</i> MgO y CCl ₄ respectivamente ⁵⁰ | 90 |
| FIGURA 5.1. | Esquema de la implementación del sensor NIR en línea, en la zona denominada “área fría” (30 - 50°C). ⁴⁹ | 95 |

LISTA DE SIGLAS

| | |
|--------|---|
| API | Instituto Americano de petróleo - <i>American Petroleum Institute</i> |
| AR | Residuo atmosférico (Atmospheric Residue) |
| ASTM | <i>American Society for testing and Materials</i> |
| ATR | Reflectancia Total Atenuada – <i>Attenuated Total Reflectance</i> |
| CG | Cromatógrafo gasoso |
| CV | Validación cruzada (<i>Cross Validation</i>) |
| EPUSP | Escuela politécnica de la USP |
| FID | Detector de ionización de chama |
| FTNIR | Transformada de Fourier NIR |
| GCD | <i>Gas chromatography distillation</i> |
| GLP | Gas licuado de petróleo |
| HPLC | <i>High performance liquid chromatography</i> |
| IR | Infrarrojo |
| LGO | Gas oleo ligero |
| LSR | <i>Light straight – run</i> |
| LV | Variables latentes |
| LS | <i>Learning Set</i> de la red neural |
| MIR | Infrarrojo medio |
| MLR | Regresión múltiple linear (<i>Multiple linear regression</i>) |
| MON | Número de octano Motor (<i>Motor octane number</i>) |
| MSC | <i>Multiplicative scatter correction</i> |
| MSE | Error medio cuadrático (<i>Mean squared error</i>) |
| MSECV | Error medio cuadrático por validación cruzada (<i>Mean square error by cross validation</i>) |
| NH | Capa oculta de la red neural |
| NIPALS | Iteración no lineal por mínimos cuadrados parciales (<i>Nonlinear interative partial least squares</i>) |
| NIR | Infrarrojo cercano |

| | |
|-----------|---|
| NMR | Resonancia magnética nuclear |
| PC | Componentes principales |
| PCA | Análisis por componentes principales |
| PCR | Regresión por componentes principales |
| Petrobrás | Petróleo brasileiro SA |
| PEV | Punto de ebullición verdadero |
| PLS | Mínimos cuadrados parciales |
| PRESS | Suma de los cuadrados de los errores de previsión |
| PVT | Presión, Volumen, Temperatura |
| RMSE | Raíz cuadrada del error medio cuadrático (<i>Root mean squared error</i>) |
| RMSECV | Error medio cuadrático por validación cruzada |
| RMSEP | Raíz cuadrada del error medio de predicción |
| RN | Red neural |
| RON | Número de octano Research (<i>Research octane number</i>) |
| SimDis | Destilación Simulada |
| TBP / PEV | Punto de ebullición verdadero |
| TS | <i>Test set</i> de la red neural |
| TT | Tratamiento térmico |
| UV | Espectroscopia en el Ultravioleta |

1. INTRODUCCIÓN

1.1. MOTIVACIÓN Y JUSTIFICATIVA

La caracterización del petróleo en tiempo real es un problema particularmente complejo, porque los cambios en la composición no pueden ser detectados rápidamente por métodos convencionales. El método de evaluación del crudo considerado más confiable para la predicción del proceso de refinación por medio de simuladores de proceso, es la curva de destilación TBP (*True boiling Point* – PEV, Punto de ebullición verdadero). La TBP es la técnica que por excelencia representa el perfil general del petróleo, estimando el rendimiento de sus derivados o fracciones, pero como este método no fue creado para ser introducido en simuladores de proceso, su procedimiento resulta ser demorado y de elevado costo. Esta situación se torna más compleja, si consideramos que la mayoría de las refinerías, incluyendo la peruana, utilizan en su proceso de refino mezclas de una amplia gama de crudos, que también están sujetas a mezclas naturales en los tanques de almacenamientos y posterior estratificación. Esto hace que la composición del crudo alimentado en un proceso varíe frecuentemente, tornando difícil controlar la calidad de los productos en tiempo real.

También, además de la necesidad técnica de un cambio en el abordaje de este problema en el proceso de refino, la demanda por esa mejoría responde a la presión económica creciente sobre las refinerías, para reducir los costos del proceso para permanecer competitivas. En este contexto, una alternativa al desafío actual es el uso de nuevas técnicas de análisis capaces de caracterizar el petróleo de manera eficaz reduciendo los costos en tiempo y dinero, cuya metodología podría ser utilizada en conjunto con los datos de las corrientes del proceso para propósitos de simulación y control de refino.

El análisis a través de infrarrojo cercano (NIR) y medio (MIR), están teniendo aplicación industrial en la industria del petróleo con éxito^{30, 15, 27, 49, 22, 50}. El hecho que no necesite una instalación de costo elevado y de exigir una mínima preparación de muestra las convierte en técnicas muy interesantes a la industria. Pero, debemos considerar, que estas técnicas tienen limitaciones cuando se trabajan con muestras muy complejas como el crudo de petróleo, por lo que la aplicación de técnicas estadísticas multivariadas, conocidas como quimiometría, han ayudado a desarrollar métodos matemáticos que permiten extraer mayor cantidad de informaciones, con la finalidad de predecir propiedades físicas sin la necesidad de experimentos complicados y demorados.

1.2.OBJETIVOS DEL PROYECTO

El objetivo general del proyecto es el desarrollo de nuevas metodologías de caracterización de petróleo para el proceso de refino. Específicamente, esto implica en el uso de nuevas técnicas que permitan mayor frecuencia y estabilidad en la caracterización del petróleo alimentado a una unidad de destilación atmosférica.

NIR (*Near InfraRed* o Infrarrojo Cercano) es un tipo de espectroscopia que se ha consagrado en las últimas décadas como un método rápido y factible en numerosas aplicaciones industriales para la predicción de propiedades físico-químicas. En el mundo entero muchas refinerías poseen espectrómetros NIR instalados en diferentes procesos. Así, en este proyecto, será estudiado el análisis NIR del petróleo bruto proveniente de una refinería brasileña, que permite obtener información útil en cuanto a su caracterización.

1.3. ESTRUCTURA DE LA TESIS

Este trabajo contiene, además de este capítulo inicial, seis capítulos más, un apéndice y un anexo:

El capítulo dos contiene el fundamento teórico, donde se describen las metodologías convencionales de caracterización del petróleo procesado en las refinерías, así como los principales trabajos experimentales desarrollados en los últimos años a través de las curvas de destilación TBP y, las curvas SimDis (*Simulated Distillation* o Destilación Simulada) y la espectroscopia NIR. Por último, se explica el significado de quimiometria, su significado e importancia en el tratamiento de espectros NIR.

En el capítulo tres, de materiales y métodos, es mencionada la procedencia de las muestras en estudio y su almacenamiento antes de los análisis. Asimismo, es realizada una descripción de los principales instrumentos utilizados. Para finalizar el capítulo es descrita la metodología experimental y computacional realizada en el desarrollo de la tesis.

En el capítulo cuatro es presentada la discusión de resultados, donde se muestra los resultados experimentales obtenidos a través de la espectroscopia NIR y los modelos matemáticos obtenidos para caracterización del petróleo con su respectiva validación.

El capítulo 5 contiene la estimación de costos en la aplicación de la técnica.

El capítulo 6 muestra las Conclusiones y Recomendaciones de la tesis, en donde las principales conclusiones son expuestas en conjunto con algunas recomendaciones para el desarrollo de investigaciones futuras en este contexto, presentando las perspectivas del trabajo.

En el apéndice se encuentra el análisis multivariable, donde es detallado el tratamiento de datos NIR por Redes Neuronales. Es presentado una revisión de la técnica de redes neuronales (no lineal) que fueron utilizadas en la construcción de los modelos NIR en la predicción de las curvas de destilación es mostrada en este apéndice.

El anexo muestra los resultados de las muestras de petróleo calibradas por redes neurales en la predicción de las curvas SIMDIS.

2. FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1. EL PETRÓLEO

El petróleo es una mezcla altamente compleja de compuestos orgánicos diferentes formados a partir del ciclo geológico del carbono en períodos de tiempo muy largos ⁶⁴. El petróleo crudo no es un compuesto químico, es una mezcla compleja de hidrocarburos, donde el C, constituye entre el 83 – 87%*m*, el H entre el 10 – 14%*m*, el S entre el 0,05 – 6,0%*m*, el N entre el 0,1 – 2,0%*m*, el O entre el 0,05 – 1,5%*m* y finalmente los metales entre 0,001 – 0,1%*m*, principalmente Ni, V, Na, Ca y Cu. Es importante resaltar que los heteroátomos (S, N, O, Ni, y V) están fundamentalmente concentradas en las fracciones más pesadas. La mezcla de hidrocarburos presentes, posee una distribución muy grande de pesos moleculares y a diferencia de los compuestos químicos puros, tiene un amplio rango de temperaturas de ebullición. Este fenómeno físico llamado de destilación y es ampliamente usado en la industria del petróleo ⁶⁶.

Por la complejidad de constitución de los petróleos crudos, es difícil fijar con exactitud los límites de composición, de modo que el conjunto de las especificaciones relativas a un producto no lo caracteriza más que de una forma imprecisa ⁶⁷.

Químicamente, el petróleo crudo está formado por tres grandes familias de hidrocarburos: parafínicos, cicloparafínicos (naftenos) y aromáticos, cuya distribución en el crudo define su clasificación, sus propiedades físico químicas, su calidad, los rendimientos de cada uno de los productos, la calidad de estos productos y algunas condiciones de operación de los procesos de refinación. Adicionalmente, la distribución porcentual de los hidrocarburos en el crudo, define su precio y las condiciones de transporte por oleoductos.

2.2. REFINACIÓN DEL PETRÓLEO

En estado crudo, el petróleo no tiene aplicación práctica, siendo el refino el proceso mediante el cual él es diseccionado en cortes o fracciones comercialmente útiles en función de sus volatilidades las cuales pueden ser expresadas por su temperatura de ebullición para este caso específico. La Tabla 2.1 presenta los principales cortes comerciales del petróleo con sus respectivas temperaturas de ebullición. Sin embargo, la naturaleza infinitamente variable de factores composicionales provoca que todos los crudos y productos de petróleo procesados en una refinería sean diferentes entre sí. Esa variabilidad representa una característica química del tipo *fingerprint* o impresión digital para cada petróleo y proporciona una base para caracterizarlo.

TABLA 2.1. Evaluación de crudo de petróleo – Curva TBP ⁶⁶.

| DERIVADOS | Rango de Temperatura (°C) – Curva TBP |
|---|--|
| GLP (C₃ – C₄) | 15 |
| Nafta (C₅ – C₁₀) | 15 – 150 |
| Kerosene | 150 – 250 |
| Diesel | 250 – 385 |
| Gasóleo | 385 – 550 |
| Residuo | Mayor a 550 |

La refinación del petróleo se ha ido modificando debido al continuo incremento de la necesidad de productos ligeros (gasolina, gasóleo) en disminución de productos pesados (fuel oil). La evolución de la demanda va acompañada en un aumento de calidad de los productos, como por ejemplo, aumento del índice de octano de las gasolinas y del índice de cetano en los gasóleos, asimismo, con la implementación de nuevas normas de

anticontaminantes y las limitaciones previstas en los compuestos químicos que constituyen productos terminados, el actual esquema de refinación y sobre todo después del año 2000, se adapta a las nuevas especificaciones con la puesta en funcionamiento de nuevos procesos⁶⁶.

La refinación del petróleo hace uso o la combinación de los siguientes procesos:

- **Procesos de separación:** entre los principales tenemos la destilación (a presión atmosférica y al vacío), absorción (absorción de los gases de refinación como H₂S con las aminas), extracción (extracción por disolvente de las bases lubricantes), cristalización y adsorción (purificación del hidrógeno o desmercurización del gas natural).
- **Procesos de transformación:** procesos de mejora de características, con reordenación molecular (reformado catalítico, isomerización) y con intervención de otros reactivos (alquilación, síntesis de éteres, oligomerización); procesos de conversión, térmicos (viscorreducción, coquización) y catalíticos (craqueo catalítico, reformado con vapor, hidroconversión); procesos de acabado, como el hidrotratamiento (hidrogenación) y endulzamiento; procesos de protección al medio ambiente (tratamiento de gases ácidos, tratamiento de humos, tratamiento de aguas residuales).

La Figura 2.1 muestra el esquema de refinación de una refinación de petróleo peruana, con sus procesos existentes hasta Julio del 2009.

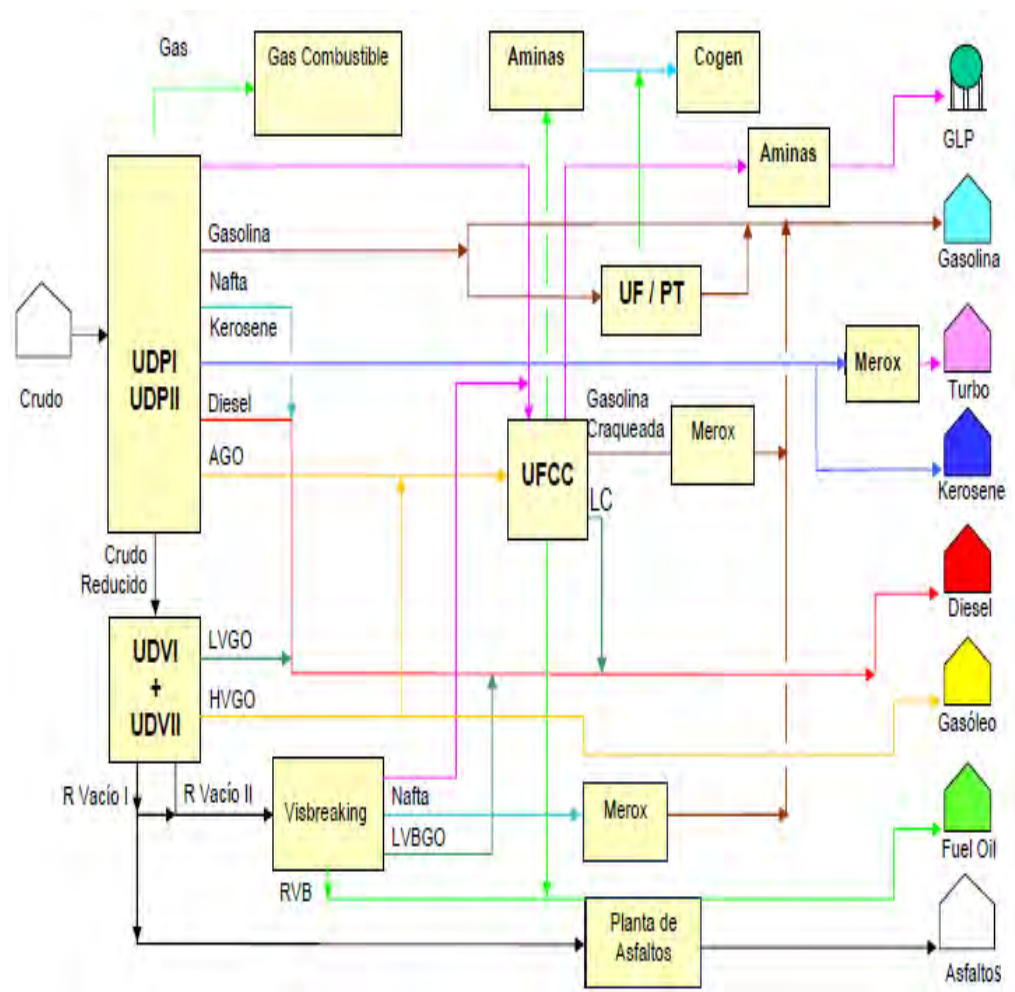


FIGURA 2.1. Esquema de refinación de la refinería La Pampilla (Lima – Perú) en Julio del 2009 ⁵³.

2.3. CARACTERIZACIÓN DEL PETRÓLEO

Los métodos para caracterizar crudos, tienen como objetivo fundamental, orientar a la industria del petróleo en sus diferentes escenarios, proporcionando datos de calidad del crudo y sus productos, definiendo criterios para su producción, comercialización, transporte y refinación. Esta caracterización es realizada a través de ensayos para la determinación de propiedades físicas, físico-químicas y químicas, que pueden ser aplicadas y utilizadas como una expresión de rendimiento y calidad del mismo. Los crudos se pueden caracterizar por los siguientes métodos:

- **Según su °API:** La gravedad API (°API) es una función de la gravedad específica (SG), dada por la ecuación 2.1. Según esta propiedad, los crudos se clasifican en cuatro grandes grupos: livianos (°API >30), intermedios (20°API<30), pesados (10°API<20) y extrapesados (°API<10).

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141,5}{\text{SG}(15^{\circ}\text{C})} - 131,5 \quad (2.1.)$$

- **Según el factor de caracterización K:** es un indicador general del origen, de la naturaleza del crudo y de los tipos de hidrocarburos que prevalecen en su composición. Fue concebido originalmente para mostrar las características de craqueo de las fracciones pesadas. Existen diferentes formas de definir el factor K, a partir de su temperatura de ebullición media, según la norma UOP 375, por destilación simulada de alta temperatura para crudos pesados o por métodos alternos en función de su viscosidad cinemática y °API. La ecuación 2.2 define el factor K a partir de la temperatura media de ebullición T_B .

$$K = \frac{{}^3\sqrt{T_B}}{\text{SG}} \quad (2.2.)$$

El valor del factor K de los hidrocarburos puros, permitió definir los rangos para los diferentes tipos de crudos. Crudos que predominen los hidrocarburos parafínicos, tienen valores de K mayores de 12, crudos con hidrocarburos nafténicos presentan valores de K entre 11,5 y 12, finalmente los crudos aromáticos tienen valores menores de 11,5.

- **Según su índice de correlación (CI):** desarrollada en base de la grafica de gravedad específica contra el recíproco del punto de ebullición en grados Kelvin, de las diferentes familias de hidrocarburos. Esta relación esta esquematizada matemáticamente en la ecuación 2.3.

$$CI = \frac{473,7*d - 456,8 + 48640}{k} \quad (2.3.)$$

Donde:

“k” → Punto de ebullición promedio para fracciones de petróleo, en grados Kelvin;

“d” → Gravedad específica.

En el desarrollo de la formula establecieron que las fracciones donde predominan los hidrocarburos parafínicos presentan CI entre 0 – 15, valores de CI entre 15 – 50 corresponden a hidrocarburos nafténicos y a mezclas entre hidrocarburos parafínicos, nafténicos y aromáticos. A medida que el CI se acerque a 50, aumenta la concentración de hidrocarburos aromáticos en la fracción, donde índices de correlación por encima de 50 indican la presencia de especies aromáticas.

- **Según la constante VGC (Constante viscosidad – gravedad):** es un parámetro utilizado crudo y sus fracciones relacionando la composición y el tipo de hidrocarburo predominante. Se determina con la norma ASTM D2501 y se calcula por medio de la ecuación 2.4, para una viscosidad cinemática a 40°C donde “V” es la viscosidad cinemática en cSt a 40°C y “G” es la densidad a 15°C, en gr/ml. La ecuación 2.5 es para una viscosidad cinemática de 100°C y V’ es la viscosidad en cSt a esta temperatura.

$$VGC = \frac{G - 0,0664 - 0,1154*\text{Log}(V - 5,5)}{0,94 - 0,109*\text{Log}(V - 5,5)} \quad (2.4.)$$

$$VGC = \frac{G - 0,108 - 0,0255*\text{Log}(V - 0,8)}{0,90 - 0,097*\text{Log}(V - 0,8)} \quad (2.5.)$$

De acuerdo con el método, los crudos parafínicos presentan valores de VGC cercanos a 0,800, los crudos nafténicos tienen valores cercanos a 0,900 y los

crudos aromáticos presentan valores alrededor de 1,0. La constante VGC no es aplicable a crudos residuales, ni material asfáltico o muestras que contengan cantidades apreciables de compuestos que no son hidrocarburos.

- **Según su contenido de azufre:** es un parámetro de calidad que involucra el precio del crudo y puede definir la complejidad de los procesos de refinación requeridos para su procesamiento. El costo de su transporte y refinación aumenta con el incremento de este contaminante. Según su contenido de azufre el crudo es clasificado en :
 - dulce (%masa de azufre < 0,5),
 - medios (0,5 < %masa de azufre < 1,5),
 - agrios (%masa de azufre > 1,5).

2.4.EVALUACIÓN DE CRUDOS DE PETRÓLEO

La evaluación del crudo de petróleo es necesaria principalmente por los siguientes motivos:

- Para conocer sus propiedades y su composición química y la de sus diferentes fracciones. A partir de este conocimiento definir sus diferentes usos y aplicaciones;
- Para seleccionar el esquema de refinación más conveniente;
- Para definir los mejores esquemas de mezcla con otros crudos;
- Para predecir condiciones de operación, rendimientos y calidad de productos;
- Para desarrollar la formulación de crudos sintéticos de acuerdo con los requerimientos del mercado;
- Para facilitar la toma de decisiones, estudiar sus efectos y buscar el mayor valor agregado en los procesos de refinación y comercialización;
- Para contribuir a un mayor conocimiento del yacimiento;

- Para definir su transporte mediante métodos convencionales y no convencionales.

Entre los principales ensayos físico – químicos para evaluar la calidad intrínseca del petróleo y su potencial de refino (rendimiento y calidad de derivados), además de los mencionados en caracterización del petróleo, tenemos las curvas de destilación, que representan el perfil general del petróleo analizado.

2.4.1. Curvas de Destilación

La distribución de los puntos de ebullición es uno de los factores críticos relacionados a la evaluación y procesamiento de petróleo bruto ⁵⁶. Por lo tanto, es de extrema importancia disponer de métodos capaces de dar de manera precisa los perfiles de destilación (o curvas de destilación) en un espacio de tiempo razonable que permita la toma oportuna de decisiones para el control del proceso de refino. En este sentido, la industria del petróleo cuenta con dos análisis, uno ya tradicional (análisis TBP) y el otro más reciente (análisis SimDis) que ha ganado más espacio en las últimas décadas, y que son presentados a continuación.

2.4.1.1. Curvas TBP (*True Boiling Point*)

La destilación TBP fracciona los diversos hidrocarburos constituyentes del petróleo crudo en función de su temperatura de ebullición. Para ello utiliza una columna de destilación discontinua (de relleno), que debe equivaler aproximadamente a 15 platos teóricos y funciona con una relación de reflujo de orden de 5 ^{5,6}. El destilado se recoge en estado líquido y gaseoso. La destilación TBP es de alta selectividad y permite utilizar los constituyentes puros del petróleo crudo con temperaturas de ebullición constante y recogerlos sucesivamente en probetas colectoras ⁶⁷.

Los datos obtenidos de la destilación permiten trazar la curva de destilación TBP del crudo, la cual representa la caracterización más eficiente y confiable del mismo. A partir de ella, es posible predecir el rendimiento térmico de productos del petróleo analizado (Figura 2.2.).

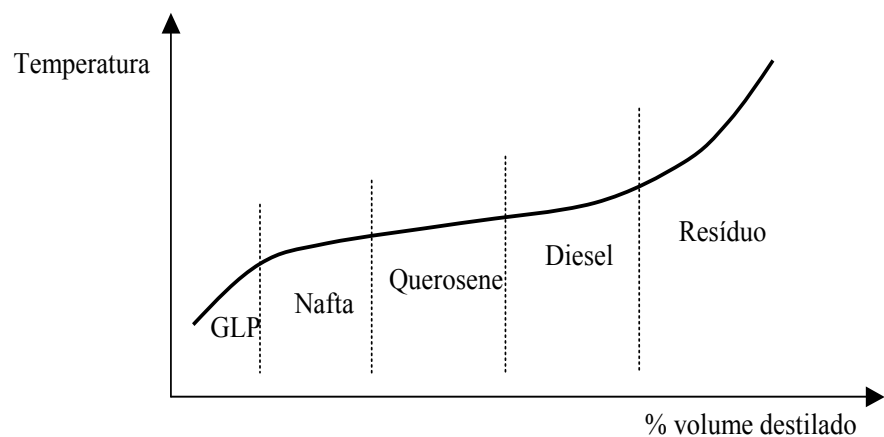


FIGURA 2.2. Ejemplo de la distribución de productos destilados en una curva TBP ²².

El crudo se descompone en una cincuenta de cortes con un intervalo de destilación muy estrecho, lo que va permitir considerarlos como hidrocarburos puros ficticios, cuyo punto de ebullición será igual a la media aritmética de las temperaturas inicial y final de destilación, siendo las otras características físicas las propiedades medias medidas en cada corte.

Se recogen varios cortes obtenidos, se anotan sus temperaturas de destilación inicial y final, y se mide su peso, densidad y otras características físicas como número de cetano, presión de vapor, peso molecular PONA, % de azufre, etc. Para las fracciones ligeras, punto de anilina, densidad, viscosidad, contenido de azufre, contenido de asfaltenos, etc, para las fracciones pesadas.

La determinación de las propiedades de cada corte permite trazar las curvas propiedades – rendimiento y las curvas de isopropiedades que sirven en el estudio de valoración de los crudos.

Es posible calcular las propiedades de cortes más anchos a partir de características de fracciones pequeñas, cuando estas propiedades son aditivas en volumen, peso o moles. Solo la densidad, la presión de vapor, el contenido de azufre, el contenido en aromáticos, presentan esta ventaja. Es preferible proceder a una destilación TBP con cortes idénticos a los producidos en refinería, a los que se miden sus propiedades. Los cortes llamados anchos frecuentemente utilizados son presentados en la Figura 2.3.

| | |
|----------------------------|-----------------------------------|
| Gas | $C_3 - C_4$ |
| Nafta ligera desbutanizada | $C_5 - 70\text{ }^\circ\text{C}$ |
| | $C_5 - 80\text{ }^\circ\text{C}$ |
| | $C_5 - 100\text{ }^\circ\text{C}$ |
| Nafta pesada | $70 - 140\text{ }^\circ\text{C}$ |
| | $80 - 180\text{ }^\circ\text{C}$ |
| | $100 - 180\text{ }^\circ\text{C}$ |
| Querosenos | $160 - 260\text{ }^\circ\text{C}$ |
| | $180 - 260\text{ }^\circ\text{C}$ |
| Gasóleos | $260 - 325\text{ }^\circ\text{C}$ |
| | $260 - 360\text{ }^\circ\text{C}$ |
| | $160 - 360\text{ }^\circ\text{C}$ |
| Residuos | $T > 325\text{ }^\circ\text{C}$ |
| | $T > 360\text{ }^\circ\text{C}$ |

FIGURA 2.3. Esquema de cortes anchos frecuentemente utilizados en una refinería de petróleo ⁶⁶.

2.4.1.2. Curvas SimDis (*Simulated Distillation*)

El concepto de Destilación Simulada (SimDis) está basado en la dilución de los componentes de la muestra en una columna de cromatografía en orden de sus puntos de ebullición, dando como resultado una aproximación de la curva de destilación de la muestra analizada. Esta técnica de cromatografía gaseosa asume que los

hidrocarburos son separados de forma consecutiva a sus puntos de ebullición. La Destilación Simulada fue estandarizada en la norma ASTM D2887⁴ para fracciones de petróleo hasta un punto final de 539°C, asumiendo 100% de dilución de la muestra. Este método fue ampliado para óleos con punto de ebullición final de 750°C. Durand¹⁷, Raia⁵⁴, Sharma⁵⁸ son algunos de los trabajos que tratan sobre el avance de esta técnica.

Actualmente, la norma ASTM D5307⁷ permite la determinación de perfiles de destilación de muestras de petróleo bruto con temperaturas de ebullición hasta 538°C. Pero este método considera una dilución parcial del residuo, usando para ello un patrón interno.

Como resultado, la curva SimDis representa el porcentaje en peso de crudo destilado para diferentes temperaturas, siendo una de sus principales desventajas la imposibilidad de medir, como en el análisis TBP, el punto inicial de ebullición de las muestras, como producto de la pérdida de volátiles durante su condicionamiento.

El análisis SimDis lleva aproximadamente tres horas para ser realizada (esto incluye la preparación de las muestras y dos barraduras cromatográficas, con y sin patrón interno).

Además de ello, otros dos análisis cromatográficos: de un blanco y de un patrón (para la calibración del tiempo de elusión en el punto de ebullición) deben ser realizados periódicamente, cada dos o tres análisis de muestras. A pesar de la aceptación generalizada de este método y de su precisión, estos hechos hacen que exista ciertas dificultades en automatizarlo ¹⁸.

Puede decirse, por lo tanto, que la búsqueda de nuevas técnicas de caracterización obedece al objetivo de compromiso entre el tiempo de análisis y la necesidad de información con precisión adecuada para el control del proceso. En este contexto, es presentada la espectroscopia NIR.

2.5. ESPECTROSCOPIA NIR

Los espectros NIR (*Near infrared* – Infrarrojo cercano) son producto de sobretonos y de la combinación de bandas fundamentales de vibraciones. Los enlaces del tipo C-H, O-H y N-H, poseen longitudes de onda de absorción características. Estas absorciones no son muy intensas, y muchas veces se superponen, dando lugar a bandas anchas, y de baja absorptividad molar (baja sensibilidad).

En consecuencia, los espectros NIR no son fácilmente interpretables, habiendo la necesidad de la aplicación de métodos de calibración multivariada para extraer la información contenida en ellos.

Las bandas de absorción en la región NIR corresponden a la región espectral de 12800 a 4000 cm^{-1} (780 a 2500nm). En la Figura 2.4 se muestra el espectro electromagnético dividido en regiones. NIR recibe este nombre debido a su proximidad del espectro visible. Cuando la radiación incide en la muestra (Figura 2.5), esta puede sufrir diferentes fenómenos: absorción, transmisión y reflexión.

La intensidad de la luz transmitida a través de la muestra (P_T) es menor que la intensidad incidente (P_O). Una parte de esta intensidad incidente se ha reflejado (P_R), mientras que otra parte ha sido absorbida por la sustancia (P_A).

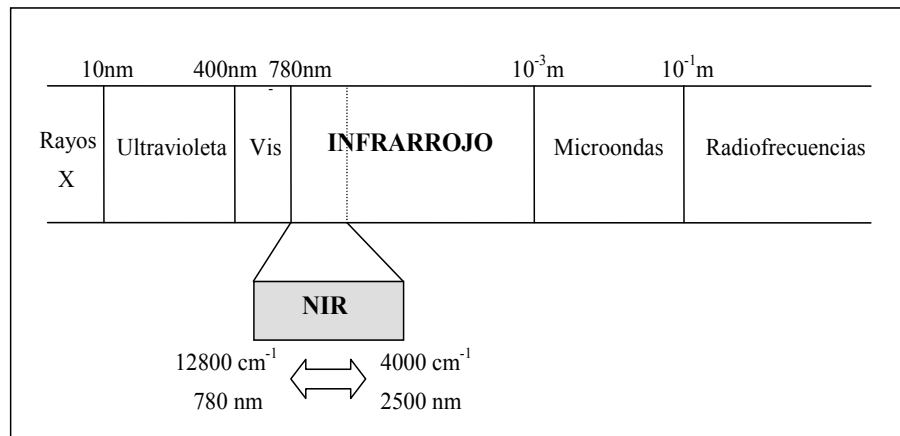


FIGURA 2.4. El espectro electromagnético

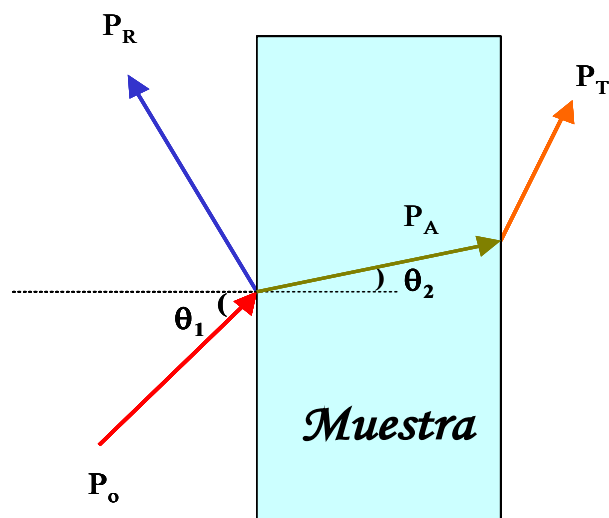


FIGURA 2.5. Fenómenos de absorción, transmisión y reflexión de la radiación electromagnética en una muestra.

La medida más común en el infrarrojo es la basada en la intensidad transmitida, habiéndose desarrollado también técnicas de análisis basadas en la reflexión, como son la reflectancia total atenuada ATR.

La mayoría de los estudios realizados con espectroscopia NIR y petróleo emplean estas técnicas de análisis, y son las que desarrollamos en el transcurso de la tesis.

2.5.1. Transmitancia

La transmitancia, T , se calcula como la fracción de radiación (P_T/P_0) transmitida a través de la muestra. La intensidad de absorción de luz, absorbancia (A) se calcula por:

$$A = -\log T = \log\left(\frac{P_0}{P_T}\right) \quad (2.6.)$$

La representación de la transmitancia o de la absorbancia como una función de la longitud de onda " λ " o del número de onda " $\bar{\nu}$ ", es lo que conforma el espectro de la muestra. La mayoría de trabajos presentados de espectroscopia NIR y petróleo son con el uso de esta técnica. Así, en la década pasada, la espectroscopia NIR en combinación con las técnicas de calibración multivariada han recibido bastante atención por sus múltiples ventajas, dentro de los procedimientos químicos para la determinación de parámetros físico-químicos de una muestra ³².

El primer aspecto a ser llevado en consideración para definir la técnica espectroscópica a ser utilizada, es el conjunto de ventajas que ella ofrece. En el caso de la espectroscopia NIR, gracias a la diversidad de aplicaciones y a la considerable cantidad de literatura existente, se pueden citar conclusiones experimentales valiosas como:

- La energía de radiación NIR es suficientemente pequeña y permite el análisis no destructivo de las muestras. Esto es muy importante porque mientras más tratamiento la muestra sufre, antes de obtener una respuesta final, mayor será la introducción de errores en el análisis.
- La radiación NIR es suficientemente intensa para permitir caminos ópticos mayores a través de la muestra sin absorción completa de la radiación.

- La espectroscopia NIR permite el uso de fibras ópticas, facilitando el análisis a distancia ya que el instrumento puede permanecer en un ambiente más limpio y libre de vibración. Siendo así, la ingeniería del instrumento es más simple porque éste no precisa ser resistente a vibraciones o ser a prueba de explosión. Finalmente, se disminuye la exposición del operario a ambientes potencialmente tóxicos, como la planta de una refinería.
- La técnica NIR posee sistemas ópticos fácilmente disponibles, detectores eficientes, simplicidad relativa en la instrumentación, y el hecho de que casi todos los compuestos orgánicos absorben en esta región.

La facilidad de uso y disponibilidad de la espectroscopia NIR la hacen particularmente adaptable a la caracterización remota, aumentan su utilidad y potencial económico³⁰. Aplicaciones más recientes han sido realizadas en las industrias de petróleo, carbón, cosméticos, polímeros, química, tintas y farmacia.

En el campo del petróleo, se tiene una amplia gama de aplicaciones relacionadas a productos destilados, tales como gasolina, diesel, nafta y kerosene^{33, 36, 40, 14, 37}. Otros trabajos como los de Chung¹⁵, Aske², Falla²¹, Pantoja, P. A.⁴⁹, Pantoja⁵¹, describen metodologías de correlación entre espectros NIR de petróleo y propiedades físico-químicas (densidad API y curvas de destilación) con buenos resultados.

2.5.2. Reflectancia Total Atenuada (ATR) en la región NIR

La técnica ATR (*Attenuated Total Reflectance* – Reflectancia Total Atenuada) se caracteriza por las múltiples reflexiones de radiación infrarroja que ocurren en el interior de cristales con alto índice de refracción, interactuando apenas con la muestra localizada en la superficie del cristal. Este cristal debe ser compuesto por un material con alto índice de refracción

para que, solamente una pequeña parte del haz de radiación incidente sea reflejado al ser alcanzado. El fenómeno de reflectancia interna es observado bajo ciertas condiciones. Cuando la radiación entre en un prisma, hecho con un índice de reflexión alto en relación al medio interno (cristal ATR), la radiación será reflejada totalmente en su interior. Esta reflexión interna crea una onda evanescente la cual se extiende a la muestra en contacto con el cristal. En la región del infrarrojo donde la muestra absorbe energía la onda evanescente será atenuada²⁹. Este fenómeno es visualizado en la Figura 2.6.

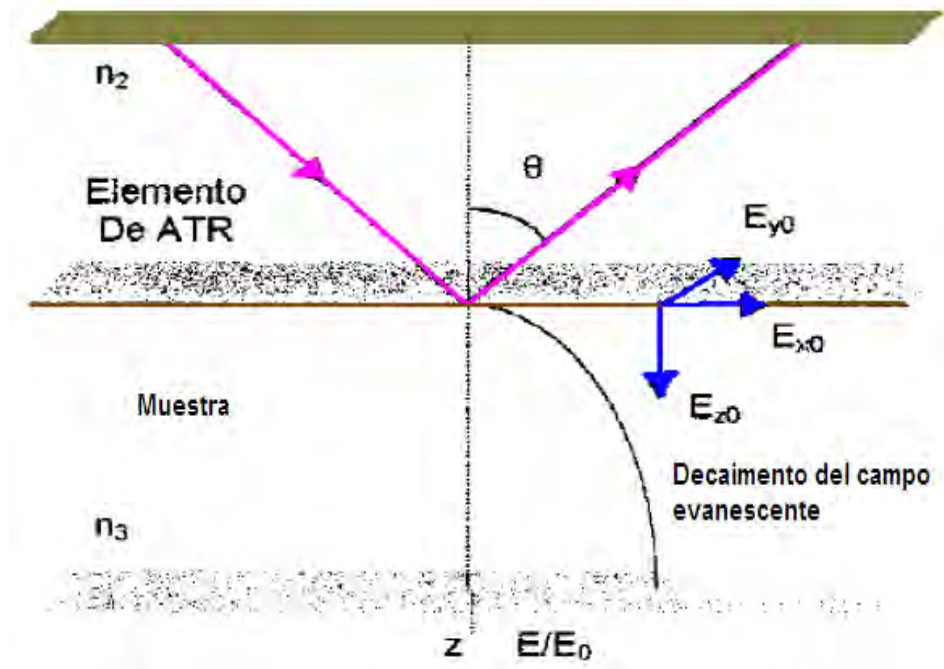


FIGURA 2.6. Representación de la propagación de radiación infrarroja a través del elemento ATR⁴³.

Durante el proceso de reflexión la radiación se comporta como si penetrase una cierta distancia en un medio denso antes de reflejar. Esta distancia es la profundidad de penetración (d_p), que puede variar, desde una fracción de longitud de onda hasta varias longitudes, dependiendo de la longitud de onda de radiación incidente (λ), del índice de refracción de los

materiales (n_2 y n_3) y del ángulo que forma la radiación con la interface (θ_1)⁶⁰. En la ecuación 2.6 observamos la dependencia entre ellos:

La profundidad de penetración también varía con el índice de refracción de la muestra. Este efecto es menos pronunciado cuando el índice de refracción del cristal de ATR es mayor²⁹.

$$dp = \frac{\lambda}{2\pi \eta_2 [\text{sen}^2\theta_1 - (\eta_3/\eta_2)^2]^{1/2}} \quad (2.7.)$$

Donde:

θ_1 → el ángulo de incidencia.

η_2 → es el índice de refracción del elemento de ATR.

η_3 → es el índice de refracción de la muestra.

λ → es la longitud de onda de radiación.

La radiación que ingresa se denomina onda evanescente. Por eso, cuando el medio menos denso absorbe esta radiación, produce una atenuación en las longitudes de onda de las fajas de absorción. Este fenómeno se llama reflectancia total atenuada (ATR).

La aplicación del ATR en el rango NIR fue desarrollada inicialmente por Fahrenfort²³ y Hart²⁸ con la finalidad de determinar la humedad en semillas. En las últimas décadas, el estudio del ATR estuvo enfocado en la caracterización de proteínas, aceites y lípidos en productos agrícolas, obteniéndose buenos resultados. Wilt⁶⁵ estudiaron como determinar asfaltenos en petróleo bruto a través de ATR e MIR (*Infrared Medium - Infrarrojo Medio*). Chung¹⁵ determinó la densidad API del residuo atmosférico con el sensor ATR en el rango MIR y el método PLS (*Partial Least Squares - Mínimos Cuadrados Parciales*). Aske² determinó a través

del ATR y el MIR los componentes SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos) de muestras de petróleo bruto.

2.6.TECNICAS MULTIVARIABLES – QUIMIOMETRIA

El término quimiometría (*chemometrics*) fue propuesto al final de los años 70 para describir un conjunto de técnicas y operaciones asociadas a la manipulación matemática e interpretación de datos químicos. Con el transcurrir de los años y evolución de los computadores y sistemas de procesamiento de datos, los investigadores y científicos desarrollaron y utilizaron estas herramientas para extraer de forma más sencilla mayores informaciones de los datos. Para ello, comenzaron a surgir diversos métodos de análisis multivariados que conducían a un tratamiento rápido de extensos conjuntos de datos de un proceso o sistema cualquier.

Las técnicas multivariantes tienen una actuación sobresaliente con técnicas espectroscópicas, permitiendo la extracción de informaciones de los espectros completos y/o de rangos espectrales. Por ejemplo, en la región NIR es utilizada en forma efectiva en la sobre posición de señales (característica de los espectros NIR por la presencia de bandas espectrales semejantes como consecuencia de los diversos estiramientos y deformaciones vibracionales de cada molécula y por la interferencia del agua) para un proceso de caracterización de petróleo, posibilitando la obtención de una relación entre la señal analítica y las propiedades de interés.

Entre los métodos de calibración multivariada tenemos MLR (*Múltiple Linear Regresión* – Regresión lineal múltiple), PCR (*Principal Components Regression* – Regresión por componentes principales) y PLS (*Partial Least Squares* – Mínimos cuadrados parciales).

Todos estos métodos asumen una relación lineal entre los datos con la propiedad de interés. Cuando a través de este tratamiento no conseguimos un

ajuste adecuado para los datos a ser correlacionados, se debe a que los datos espectrales en estudio no presentan características lineales con las propiedades en estudio. Así fueron desarrolladas diversas técnicas no lineales que ayudan a resolver este tipo de problema.

Las redes neurales son algunas de las técnicas no lineales más utilizadas. Estas técnicas computacionales presentan un modelo matemático inspirado en una estructura neural de organismos inteligentes que adquieren conocimiento a través de la experiencia. Ellas presentan un mejor ajuste a los datos experimentales obteniendo mayor capacidad de previsión de los datos.

2.6.1. Pre – tratamiento espectral

El pre tratamiento matemático de los espectros, tiene la finalidad de disminuir el ruido espectral y hacer que la información contenida en los espectros sea más sensible a las diferencias entre las muestras, dando una mejor relevancia a los datos. Entre estas técnicas, las utilizadas en el desarrollo de la tesis son:

- a) Alisamiento (*smoothing*) técnica encargada de reducir el ruido espectral.
- b) Corrección del factor multiplicativo de señal (*Multiplicative Scatter correction* - MSC). Originalmente fue desarrollada para corregir las variaciones debidas a la dispersión de la luz para medidas de reflectancia difusa en la región NIR.
- c) Primera y Segunda Derivada, con estas operaciones en los espectros, las informaciones contenidas en ellos en las diferentes longitudes de onda son acentuadas. Se debe tener especial cuidado en la aplicación de esta técnica, porque si es aplicada en una región con ruido predominante, este tiende a sobresalir.

2.6.2. Construcción de los modelos – Calibración

El objetivo de esta etapa de calibración es construir un modelo matemático que relacione los datos espectrales con la información obtenida por un método de referencia.

a) Análisis de Componentes Principales (PCA)

El método PCA consiste en una manipulación de la matriz de datos X , con el objetivo de representar las variaciones presentes en muchas variables a través de un número menor de “factores”, llamados de Componentes principales o “Variables Latentes”. La propuesta del análisis PCA es expresar la información principal contenida en las variables X , a través de un número menor de variables, que son combinaciones lineales de las variables originales. El método analiza los factores en que la matriz de espectros es descompuesta: *loadings* (pesos) y *scores* (escores). Los espectros originales pueden ser considerados como combinaciones lineales de las variaciones de los espectros (pesos) donde los *scores* representan la contribución de cada espectro original.

En la Figura 2.7 podemos observar una representación esquemática de la descomposición de la información contenido en los espectros en *Loadings* y *Scores*. Los *loadings* contienen la información de cómo las variables están relacionados entre sí. Los *scores* contienen la información de cómo las muestras se relacionan entre ellas.

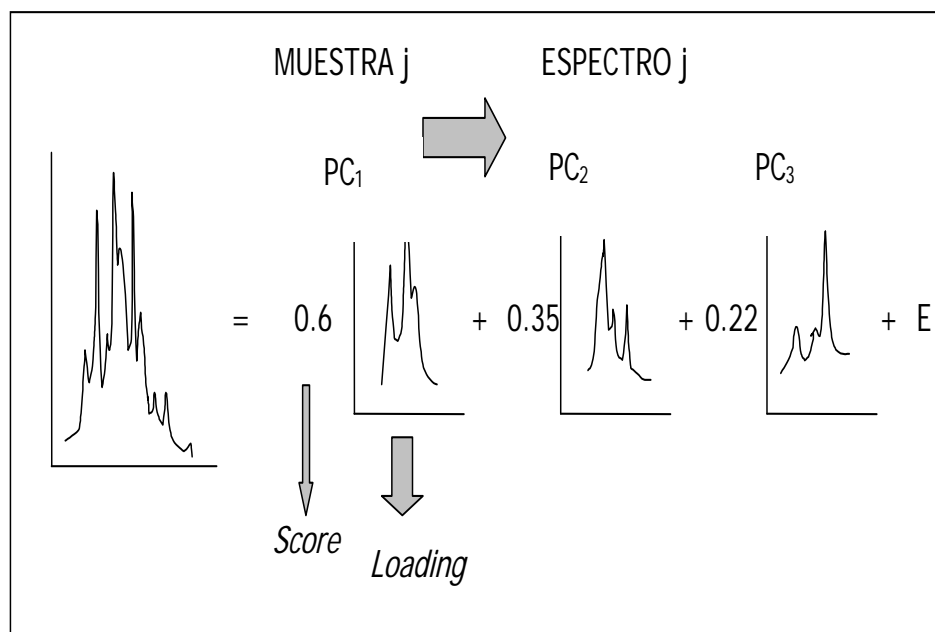


FIGURA 2.7. Ejemplo de la descomposición de la información contenida en los espectros.

b) Regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS)

La regresión PLS es un método importante en la compresión de datos. Ella se diferencia principalmente del método PCA por usar las variables Y durante la descomposición bilineal de la matriz X. Por el hecho de balancear la información de X e Y, ella reduce variaciones que no poseen importancia significativa en X, para el modelo de calibración⁴².

Existen diversos métodos de cálculo de los parámetros del modelo PLS, siendo uno de los métodos más efectivos e intuitivo el NIPALS (*Nonlinear Iterative Partial Least Squares* – Mínimos cuadrados parciales iterativos no lineal), que es un algoritmo eficiente para extraer los vectores de “pesos” a partir de los espectros en orden decreciente de sus contribuciones a la variación en los espectros de calibración²⁶.

NIPALS calcula los *scores* y los *loadings* en un conjunto adicional de vectores llamados *weights* (pesos). La adición de los *weights* es necesaria para mantener los *scores* ortogonales. El algoritmo NIPALS

para PLS también funciona cuando existe más de una variable predicha, Y, por esto los *scores* U, e los *loadings* Q, son calculados para el bloco Y (Figura. 2.8.). Un vector de los coeficientes de las relaciones internas b, relaciona los *scores* de los bloques X e Y, que también deben ser calculados¹⁹.

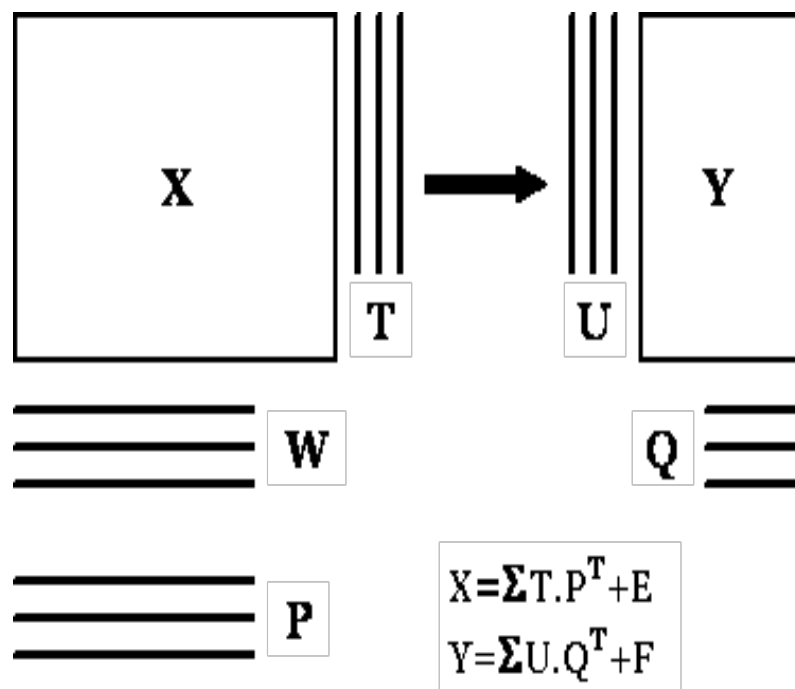


FIGURA 2.8. Regresión PLS¹⁹.

c) Redes Neuronales - RN

La mayoría de los modelos de RN posee una regla de entrenamiento, donde los pesos y sus conexiones son ajustados de acuerdo a sus padrones presentados. En otras palabras, ellas aprenden a través de ejemplos. La arquitectura de las redes neuronales es típicamente organizada en capas, con unidades que pueden ser conectadas a las unidades de la capa posterior (Figura 2.9).

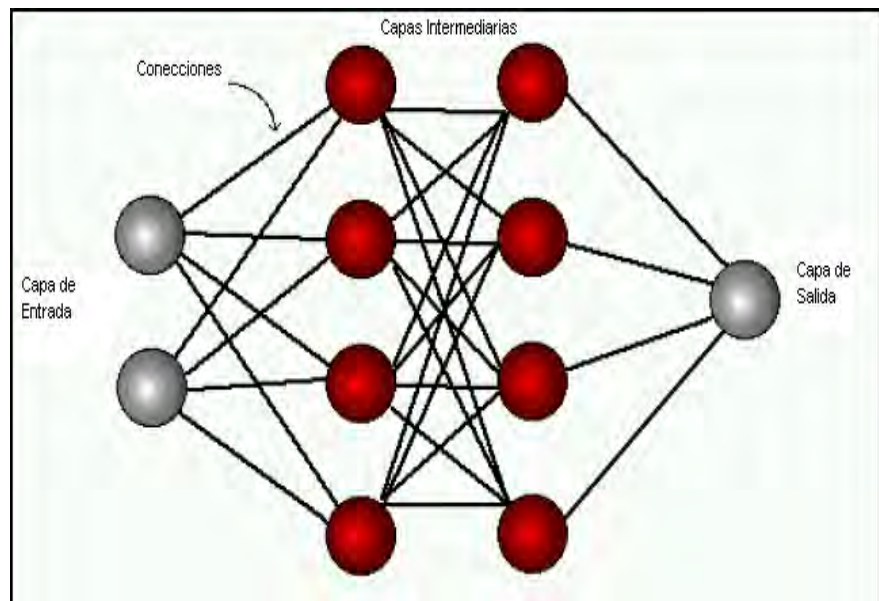


FIGURA 2.9. Organización de las capas de redes neurales (RN)

Generalmente las capas de las RN son clasificadas en tres grupos:

- Capa de Entrada: donde los datos son presentados a la red.
- Capa Intermediaria u Ocultas: donde es realizada la mayor parte del procesamiento a través de conexiones ponderadas, pueden ser consideradas como extractora de características.
- Capa de Salida: donde el resultado final es concluido y presentado.

Las RN son también son clasificadas de acuerdo a su arquitectura en las que fueron implementadas, topologías, características de sus nudos, reglas de aprendizaje y tipos de modelos.

El modelo de red neural tiene varias neuronas conectados por pesos con capacidad de adaptación, que pueden ser organizados en una estructura paralela. Es por causa de este paralelismo que la falla de alguna neurona no

causa efecto significativo en el desempeño del sistema en general. Esto es llamado como tolerancia a fallas.

Otra característica significativa de las redes neurales está en su habilidad de aproximar cualquier función continua no lineal de un grado de corrección deseado. Esta habilidad es útil para modelar sistemas no lineares en combinación con controladores también no lineares.

2.6.3. Validación del modelo

Una vez que los modelos son construidos, es necesario validar su calidad, a través del error de previsión para una población de muestras determinada. El objetivo es determinar la complejidad del modelo, expresada por el número de componentes principales a utilizar. El error de previsión debe estar relacionado a los valores medidos de las propiedades (por medio del método de referencia) e de los valores de previsión estimados o calculados con modelos quimiométricos. El error es denominado MSE (*Mean Squared Error* - Error Medio Cuadrático) o RMSE (*Root Mean Squared Error* – Raíz Cuadrada del Error Medio Cuadrático), cuyas unidades son las mismas que el de las propiedades medidas.

La selección del número de factores es importante porque el modelo debe describir las fuentes significativas de varianza sin sobre ajustar los datos. Un modelo está sobre ajustado cuando incluye información no relevante en el modelo, tales como ruido o fluctuaciones debido a condiciones experimentales³⁸.

Por otro lado, es preciso también evitar la situación contraria, falta de ajuste del modelo, que significa que el modelo no representa adecuadamente la varianza de los datos con relación a la cantidad original de varianza o a la información contenida en los espectros.

Existen dos formas de validar un modelo mediante la previsión, la primera se utiliza un conjunto de prueba separado e diferente del conjunto de calibración (validación externa), y la segunda forma consiste en utilizar un conjunto de prueba generado del mismo conjunto de calibración (validación interna).

a) Validación Externa

También llamado de *Prediction Testing*, calcula el MSE a partir de un conjunto diferente del conjunto de calibración original. A pesar que es uno de los métodos más simples, su principal desventaja es la necesidad de generar otro conjunto de muestras, que implica una colecta de espectros y la realización de análisis convencionales, que implica inversión de tiempo y dinero solo para fines de prueba. Además, es difícil obtener un número de muestras de previsión suficiente para hacer RMSEP (*Root Mean Squared Error Prediction* – Raíz del error Medio Cuadrático de Previsión) estadísticamente efectivo³⁸. El RMSEP está definido por la expresión:

$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{I_p} (y_i - \hat{y}_i)^2}{I_p}} \quad (2.8.)$$

Donde:

- y_i es el valor medido de la propiedad.
- \hat{y}_i es el valor calculado o previsto del modelo de la propiedad.
- I_p es el número de muestras de previsión (que no son usadas en la construcción del modelo).

b) Validación Interna

Esta forma de validación es ampliamente utilizada por ser el método más económico para validar el modelo de calibración. Teniendo disponibles

los datos de calibración, calculamos una aproximación del MSE usando el método de *Cross Validation* (Validación Cruzada). En este método el error es definido por el MSECv o RMSECv (*Root Mean Squared Error Cross Validation* – Raíz del error medio Cuadrático de Validación Cruzada). Por este método algunos datos son separados, el modelo es construido con los datos restantes y la previsión es realizada con todos los datos que han sido separados inicialmente. Este procedimiento es repetido hasta que todos los datos han sido separados por una vez. En la Figura 2.10 se muestra un procedimiento esquemático del método.

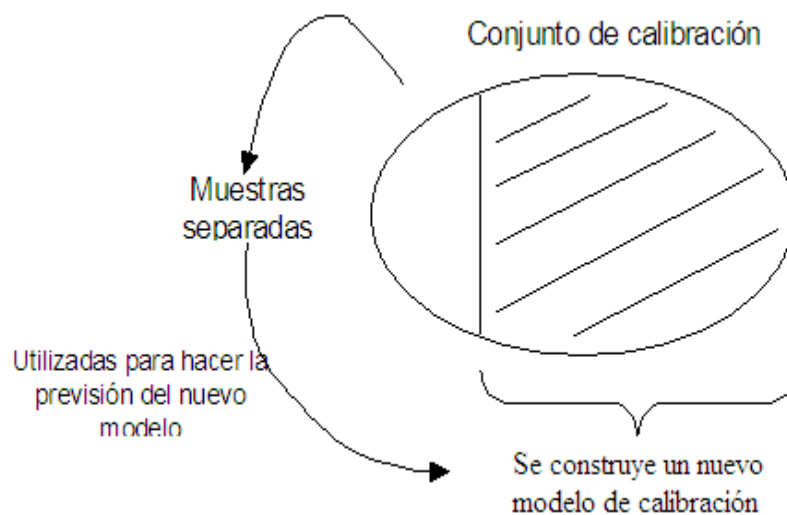


FIGURA 2.10. Representación esquemática de validación cruzada.

El método más recomendado dentro de la validación cruzada, es el *leave-one-out cross validation*, donde el conjunto de datos es dividido en dos subconjuntos, uno contiene $(n-1)$ muestras y el otro 1 muestra. Las $(n-1)$ muestras son usadas para construir el modelo con un determinado número de componentes principales, mientras que la muestra excluida es usada para la predicción⁴². Este método es repetido hasta que todas las muestras sean dejadas fuera y el error calculado. Sin

embargo, cuando se trata de un conjunto de calibración muy extenso, es posible dividir el conjunto en subgrupos, siendo el inconveniente el tiempo invertido en la construcción de los modelos para cada subgrupo formado, a pesar que los recursos computacionales actuales permiten superar el problema de velocidad de procesamiento. El RMSECV está definido por la siguiente expresión:

$$RMSECV = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^I (y_i - \hat{y}_i)^2}{I}} \quad (2.9.)$$

Donde:

y_i es el valor medido de la propiedad.

\hat{y}_i es el valor calculado o previsto de la propiedad cuando el modelo es construido sin la muestra i .

I es el número de muestras de calibración.

2.7. ESPECTROSCOPIA NIR APLICADA A LA CARACTERIZACIÓN DEL PETRÓLEO

A continuación se hace una revisión de las principales investigaciones desarrolladas en la aplicación de la espectroscopia NIR en el campo del petróleo y su relación con los análisis SIMDIS, siendo casi todas ellas relacionadas a productos destilados. La excepción corresponde al trabajo de Hidajat y Chong³⁰ que utilizaron NIR para caracterizar petróleo crudo, con relación a sus curvas TBP y densidad; cuya experiencia será relatada al final de este tópico.

Kelly y Callis³⁶ evaluaron la utilidad de NIR para la estimación rápida y simultánea de los volúmenes porcentuales de las principales clases de hidrocarburos en gasolinas (alifáticos, aromáticos y olefinas). Entre los métodos convencionales recomendados para tal fin se tienen los métodos por indicador de fluorescencia, la espectroscopia de masa, HPLC, NMR y la cromatografía

por fluido supercrítico. Utilizaron 17 muestras de gasolina para el análisis, usando las técnicas MLR y PLS para sus correlaciones. Utilizaron la segunda derivada como técnica de pre tratamiento, por causar mejores coeficientes de regresión. Los resultados al aplicar ambos métodos de calibración fueron similares, usando la validación cruzada para validar los modelos PLS.

Espinosa²⁰ y Lambert³⁹ hacen una revisión de las aplicaciones de NIR para optimizar las unidades de proceso de la refinería BP Laveria y la planta de etileno Naphta Chimie (Francia). En BP Laveria el programa de investigación con NIR comenzó a fines de los años 70 y ya se ha desarrollado el propio *know-how* con relación a las técnicas quimiométricas y se ha aplicado el NIR al *blending*, control en la destilación del petróleo y *planning/scheduling*. Una de las principales variaciones en el trabajo diario de la refinería fue constatada en el área de laboratorio, donde el tiempo en los análisis RON y MON fue drásticamente reducido, además de permitir análisis en línea. La consistencia de los modelos NIR utilizados es evaluada mensualmente con relación a los métodos de referencia ASTM respectivos.

Chung¹⁴ compararon el desempeño de NIR y MIR en la determinación de las temperaturas de destilación del kerosene a diferentes porcentajes de recuperación, usando PLS. Utilizaron 50 muestras de cinco unidades de destilación de crudo, en un período de tres meses. Los espectros NIR en la región de 1100 a 2500nm (9090 a 4000 cm^{-1}) utilizando fibras ópticas sin problemas de condicionamiento de muestras. Los espectros MIR estuvieron en la región de 3500 a 600 cm^{-1} , realizando la colecta a temperatura ambiente.

Kim³⁷ propusieron una metodología de clasificación en tiempo real para productos de petróleo usando NIR. En la experiencia, se utilizaron datos NIR para seis productos de petróleo: diesel, gasolina, kerosene, gasóleo ligero (LGO), *light straight-run* (LSR) y nafta. Fueron utilizadas 327 muestras; de las

cuales 273 muestras fueron usadas para construir el modelo y 99 muestras fueron usadas para validarlo, utilizando el método PCA.

Chung y Ku¹⁵ aplicaron con éxito la espectroscopia NIR, en comparación con IR y Raman, en la determinación de la densidad API del residuo atmosférico de la destilación (AR). El espectro Raman se mostraba dominado por la fuerte fluorescencia debido a los asfaltenos, lo que dificultó la colecta de los espectros. IR ofrecía las mejores características espectrales cualitativas en comparación con NIR. Por el contrario, NIR mostraba características espectrales más generales con poca resolución, pero ofrecía la mejor relación señal-ruido, comparado con IR.

Hidajat y Chong³⁰ establecieron una correlación entre los perfiles espectrales NIR de petróleos crudos con propiedades físicas y químicas de un conjunto representativo de muestras (datos TBP y densidad), utilizando PLS. Fueron 110 muestras representando más de 30 tipos de crudos diferentes provenientes de aproximadamente 12 países, colectadas en un periodo de 15 meses. Entre los países de origen de las muestras están Irak, Irán, Kuwait, Egipto, Indonesia, Arabia Saudita, Vietnam, Malasia, Nigeria, Angola, etc.

Las muestras fueron selladas y almacenadas a temperatura por debajo de los 25°C antes del análisis. La región NIR utilizada fue de 1600 – 2600 nm (6250 – 3846 cm^{-1}), sin embargo en los gráficos de los espectros se constata que la región 2100 – 2500nm (4760 – 4000 cm^{-1}) presentaba mayor variabilidad. Los datos de densidad y TBP fueron determinados por la aplicación de las normas ASTM D-1298³ y D-2892⁵, respectivamente. Fue utilizada la técnica MSC para el pre-tratamiento de los datos y la validación cruzada para la determinación de la complejidad de los modelos.

Las experiencias reportadas en la literatura relacionadas a la aplicación de la SimDis en el campo del petróleo revelan su grande potencial y éxito, siendo algunas de las más representativas presentadas a continuación.

Sharma⁵⁸ utilizaron esta técnica como una herramienta complementaria para monitorear las variaciones observadas en la composición del residuo de vacío de petróleo con el fin de estimar su aprovechamiento posterior. El objetivo fue mejorar la caracterización de RAT para comprender el mecanismo de separación para preparar de mejor manera la carga para procesos de conversión secundarios. La metodología implementada demostró tener un buen potencial para la caracterización de fracciones solubles de residuos provenientes de una amplia gama de petróleos, por su simplicidad, precisión y economía en términos de tiempo invertido.

Con la aparición de la SimDis, técnicas complementarias se hicieron necesarias en los análisis, siendo una de ellas la espectrometría de masa. En este sentido, Bacaud e Rouleau⁸ probaron esta unión para caracterizar los productos complejos obtenidos en la hidroconversión de un residuo de vacío desasfaltado bajo diversas condiciones, sin previo fraccionamiento. Esta experiencia permitió obtener la distribución de las clases de hidrocarburos presentes a lo largo de los perfiles de destilación de los productos.

Roussis y Fitzgerald⁵⁶ desarrollaron un método más rápido y confiable para la determinación de las curvas TBP de petróleo crudo usando también el acoplamiento entre la SimDis y la espectrometría de masa. Ambos perfiles de destilación (en porcentaje en peso y volumen) fueron estimados presentando buena concordancia con los resultados de los métodos de destilación convencional.

La revisión y análisis de las experiencias relacionadas entre NIR y petróleo permitieron identificar los principales aspectos a considerar en la

implementación de una metodología para reproducir curvas de destilación, y las exitosas investigaciones con la SimDis estimularon el desarrollo de las metodologías presentadas en los próximos capítulos. En el procesamiento industrial, la mejoría en la productividad analítica no solo se debe resaltar el tiempo de análisis, sino también el aumento en el conocimiento del proceso.

Gracias a los test de reproducibilidad y repetibilidad, fueron demostradas las ventajas de NIR en comparación con las otras técnicas vibracionales, donde a pesar de las bandas espectrales anchas y menos características, ocurren variaciones espectrales en hidrocarburos pesados que permiten obtener información útil para la calibración usando la regresión PLS.

En cuanto a la metodología, en esta experiencia se probaron diferentes regiones del espectro para la calibración del modelo con un criterio basado en la información correspondiente a los sobretonos y combinaciones de las bandas C-H, obteniendo la región espectral óptima a través de la comparación de los errores en las diversas regiones alternativas.

Por otro lado, las experiencias con SimDis sirven para confirmar la precisión del método en cuanto a la reproducción de las curvas TBP. Sin embargo, no se hace en la literatura una discusión generalizada de las dificultades que esta técnica enfrenta y que fueron experimentadas en el transcurso de este trabajo, cuando las curvas SimDis fueron utilizadas como las curvas de destilación de referencia. De la misma forma, los buenos resultados de las investigaciones revisadas anteriormente, como los de Roussis y Fitzgerald⁵⁶, incentivaron al desarrollo del presente proyecto.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. MUESTRAS

La base de datos está formada por un conjunto de muestras de petróleo crudo almacenado en tanques, e colectadas antes de entrar en la unidad de destilación primaria de una refinería brasileña. Estuvieron disponibles dos conjuntos de muestras.

El primer conjunto estuvo formado por 25 muestras, que poseen información de laboratorio correspondiente a destilación TBP y densidad API. Este conjunto fue utilizado para la construcción de los modelos NIR relacionados a las curvas TBP. Los espectros NIR de este conjunto fueron colectados con el sensor de transmitancia. Las densidades API promedio están en el rango de 24.3 – 29.3, y las muestras fueron almacenadas en congeladoras a 5°C para reducir la pérdida de componentes volátiles.

El segundo conjunto estuvo formado por 49 muestras, con datos de API y destilación SimDis. Este conjunto fue utilizado para la construcción de los modelos NIR y las curvas SimDis. Los espectros NIR de este conjunto fueron colectados por el sensor de ATR. Las densidades API promedio están en el rango de 29,8 – 35,6 almacenadas de igual forma al conjunto anterior.

3.2. INSTRUMENTACIÓN

Todos los equipos utilizados en el desarrollo de la tesis pertenecen al laboratorio de simulación y control de procesos del departamento de Ingeniería Química, de la Universidad de São Paulo (Brasil).

3.2.1. Espectrómetro

Los análisis NIR fueron realizados en el espectrómetro de la transformada de Fourier (FTNIR) modelo FTLA2000-160 (ABB Bomem – Canadá). Los espectros fueron colectados en el rango de 14000–4000 cm^{-1} .

El equipo utiliza un detector DTGS con una fuente de tungsteno en el análisis espectral. El equipo es controlado por una PC usando un software de la misma empresa, para la adquisición de datos. El sistema completo es presentado en la Figura 3.1.

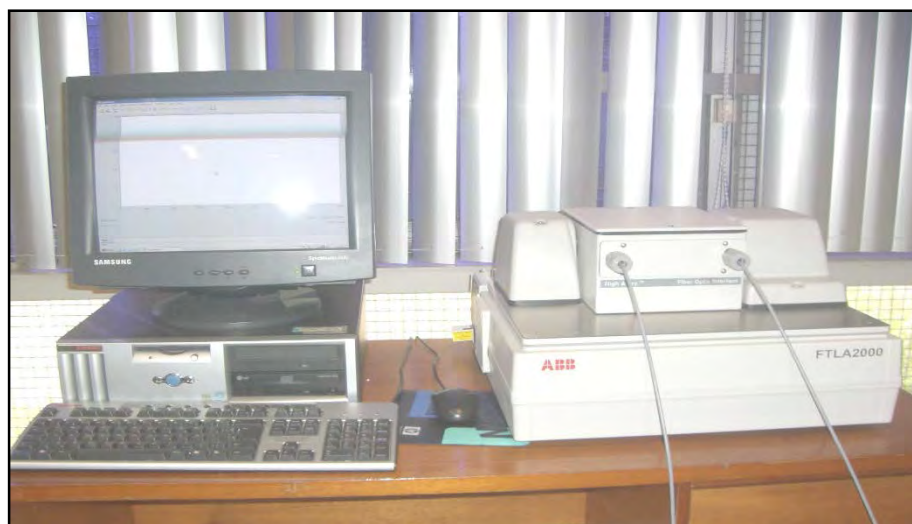


FIGURA 3.1. Espectrofotómetro FTNIR modelo FTLA2000-160 (Bomem)⁴⁹

3.2.2. Fibras ópticas

La fibra óptica utilizada para la colecta de espectros fue modelo 041.202 – NIR de 6m de largo, de cuarzo y producida por Hellma (Alemania).

3.2.3. Sensores NIR

Para la colecta de los espectros fueron utilizados dos sensores NIR: transmitancia (modelo 661.760-NIR) con camino óptico de 1mm. y el sensor ATR (modelo 661.812) con un prisma de tres superficies de zafiro. Estos sensores también son producidos por Hellma (Figura 3.2).

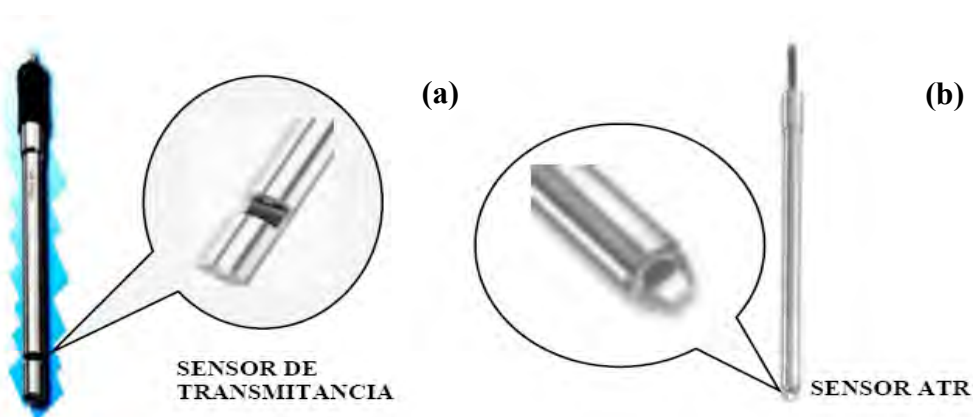


FIGURA 3.2.a. Sensor de transmitancia modelo 661.760-NIR (Hellma)⁴⁹.

FIGURA 3.2.b. Sensor ATR modelo 661.812 (Hellma)⁴⁹.

3.2.4. Densímetro

El densímetro utilizado para la obtención de la densidad y API fue modelo DMA 4500/5000 de la empresa Anton – Paar, que corrige automáticamente los errores relativos a la influencia de la densidad en las mediciones.

3.2.5. Cromatógrafo de gases

Los análisis de destilación simulada (SimDis) fueron realizados en un cromatógrafo de gases, modelo GC-17a, de la Shimadzu, que cuenta con detectores de ionización de llama de hidrógeno (FID), un sistema criogénico, un inyector capilar de vaporización de temperatura programada (VTP), un sistema de inyección automática de líquidos AOC-20i y un filtro de oxígeno (*model 1000 oxygen trap – CRS*) en la línea de gas de arrastre debido a la gran sensibilidad de las columnas utilizadas.

3.3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.3.1. Procedimiento para la obtención de los espectros NIR

La medida de espectros NIR fue realizada a través de las fibras ópticas en el espectrómetro, presentando el esquema de colecta en la Figura 3.3. La cantidad de muestra mínima para la realización de los ensayos es de

aproximadamente 40 ml. teniendo en cuenta el tipo de sensor. Este mismo procedimiento es seguido con los sensores de transmitancia y ATR.

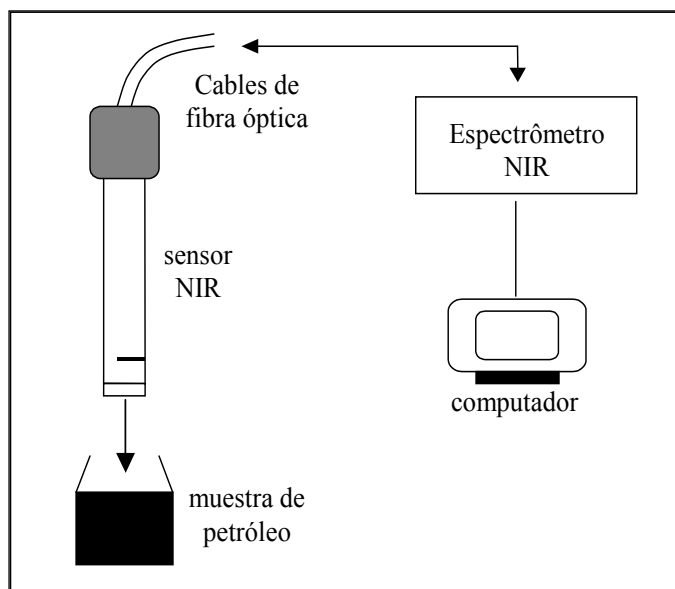


FIGURA 3.3. Esquema de medición de los espectros NIR de petróleo bruto.

El procedimiento experimental consideró las recomendaciones hechas en los manuales de fabricantes de los instrumentos, siendo los principales aspectos:

- En relación con las muestras, es necesario agitar para favorecer su homogenización, colectando dos réplicas para garantizar la estabilidad de los espectros. A temperatura de análisis fue la temperatura ambiental (18 - 26°C).
- Con relación al sensor NIR, la limpieza es un factor fundamental, debiéndose seleccionar un solvente que remueva los residuos de la muestra después de la medición, y no sea perjudicial al sensor. En este trabajo, fue seleccionado el *ciclohexano* como solvente mejor calificado en el cumplimiento de las recomendaciones de los fabricantes.

- En relación con el espectrómetro, fue utilizado el aire como blanco o fondo (*background*) de las mediciones con el sensor de transmitancia y el óxido de magnesio (MgO) con el sensor ATR. El agua no es recomendable por la forma de sus bandas espectrales que son altamente dependientes de la temperatura. Las medidas fueron realizadas por transmitancia (T) y ATR, en una región espectral de $14000\text{--}4000\text{cm}^{-1}$ ($770 - 2500\text{nm}$), con 1.929cm^{-1} de intervalo entre números de onda consecutivos. El número de *scans* del espectrómetro es de 32 para el sensor de transmitancia y 256 para el sensor ATR.

3.3.2. Procedimiento para obtención de las curvas SIMDIS

Inicialmente es realizada la calibración del cromatógrafo con una mezcla de padrones de calibración: $C_5 - C_{28}$ (*Analytical Controls 59.50.100B*) y $C_{30} - C_{120}$ (*Analytical Controls 56.40.201*). Esta mezcla fue diluida en bisulfuro de carbono (CS_2) de grado espectroscópico (Merck).

Las muestras de petróleo fueron diluidas en CS_2 (2% de petróleo). En el caso de adicionar padrón interno (mezcla de tetradecano, pentadecano, hexadecano y heptadecano – *Agilent*), fue mantenida una razón entre el padrón y la muestra de 1:10.

El gas oleo de referencia (*Analytical Controls 56.40.201*) fue diluido en CS_2 en igual proporción a la muestra. Los parámetros de cromatografía a gas utilizados para la destilación simulada de petróleo son presentados en la Tabla 3.1.

Después de la estabilización del equipo, fue inyectado el CS_2 , que sirve como línea base para la muestra de calibración, el gas oleo y la muestra de petróleo (Figura 3.4). Este procedimiento fue realizado periódicamente durante las inyecciones de las muestras.

TABLA 3.1. Parámetros de cromatografía en la destilación simulada de petróleo⁴⁹.

| CONDICIONES DE OPERACIÓN | |
|---------------------------------|-------------|
| Razón del gas de arrastre | 18 ml/ min |
| Razón de Hidrogeno | 30 ml/ min |
| Razón de aire sintético | 300 ml/ min |
| COLUMNA | |
| Temperatura inicial | -30 °C |
| Temperatura final | 430 °C |
| Velocidad de programación | 10 °C/ min |
| Tiempo final | 6 min |
| INYECTOR PTV | |
| Temperatura inicial | 45 °C |
| Temperatura final | 430 °C |
| Velocidad de programación | 50 °C/ min |
| Tiempo final | 40,2 min |
| FID | |
| INYECTOR | |
| Volumen de inyección | 1,0 µL |
| Lavado con solvente | 10 veces |
| Lavado con muestra | 5 veces |

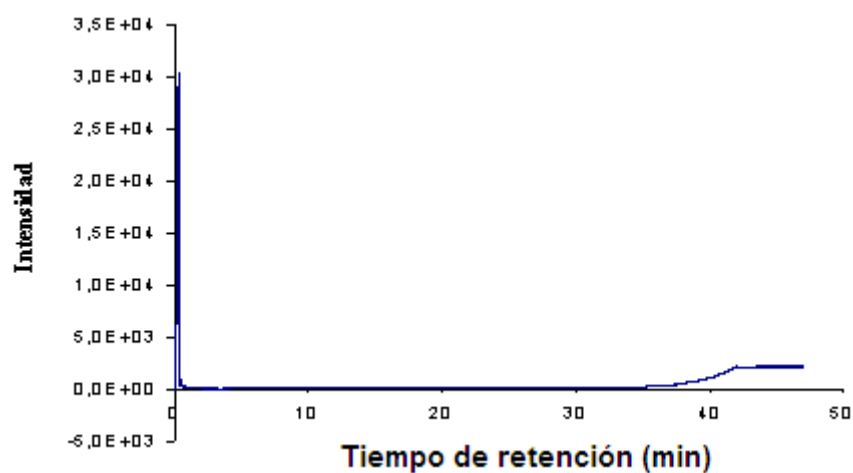


FIGURA 3.4. Espectro de cromatografía del bisulfuro de carbono (CS_2)⁴⁹

Los análisis comprenden: (1) calibración de n – alcanos ($\text{C}_5 - \text{C}_{120}$) mostrada en la Figura 3.5 que es usada para calibrar el tiempo de retención de los compuestos de hidrocarburos en relación a su punto de ebullición verdadero (PEV), y (2) calibración del oleo de referencia (Figura 3.6), que es utilizado como padrón externo en la calibración del sistema cromatográfico.

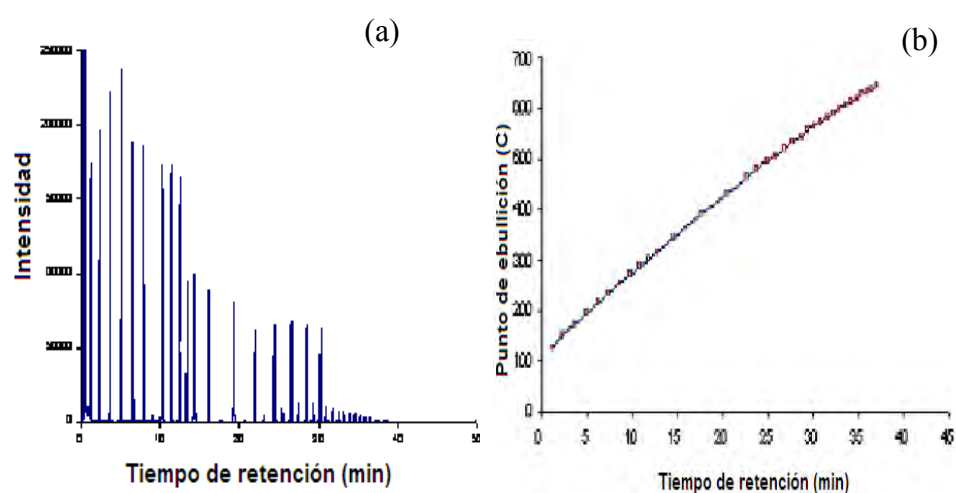


FIGURA 3.5. Análisis de la mezcla de calibración de n–alcanos C₅–C₁₂₀. (a) Cromatograma de calibración, (b) Curva de tiempo de retención vs Punto de ebullición de parafinas⁴⁹

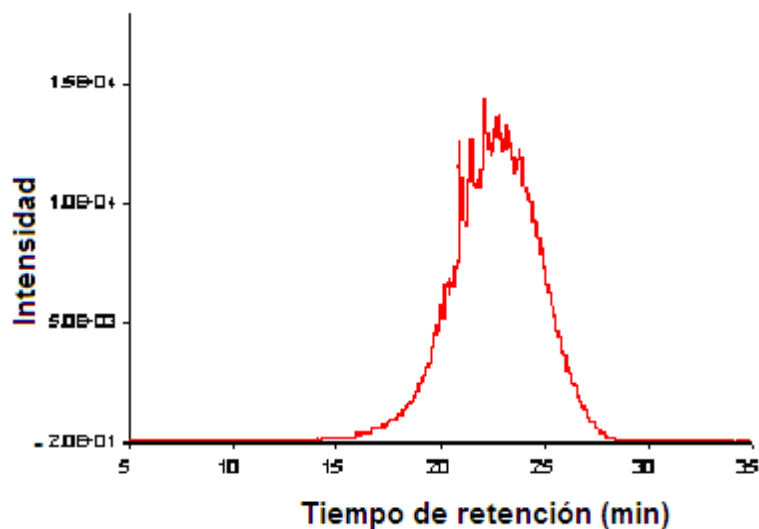


FIGURA 3.6. Gas oleo de referencia⁴⁹.

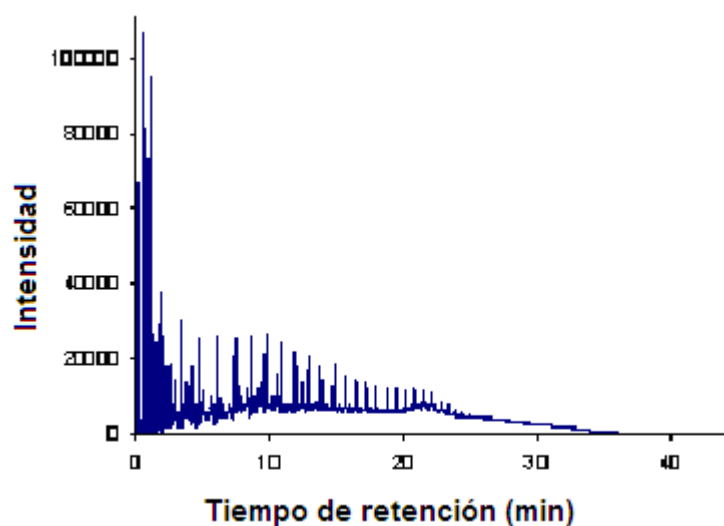


FIGURA 3.7. Curva de destilación simulada del petróleo⁴⁹.

Para el análisis utilizando el padrón interno, se procedió de la siguiente forma: se pesó una muestra de petróleo y en seguida una muestra idéntica al cual se le adiciona el padrón interno (hidrocarburos C₁₄ – C₁₇) en una razón de 10:1. Substrayendo los dos cromatogramas correspondientes obtenemos

el area del padrón interno. Multiplicando esta área por la razón de masa de muestra/ masa de padrón interno, obtenemos la masa total de la muestra diluida. Finalmente, substrayendo la masa de la muestra a la masa de eluidos, obtenemos la masa de los no eluidos. En mayor detalle esta el ASTM D 5307⁷, que se refiere a cromatografía de petróleos de alto peso molecular, utilizando padrón interno. Las curvas de destilación simulada en el presente trabajo fueron determinadas por el método de padrón interno. La Figura 3.7 muestra un cromatograma completo sin uso de padrón interno y en la Figura 3.8. es presentado una comparación del uso del padrón interno.

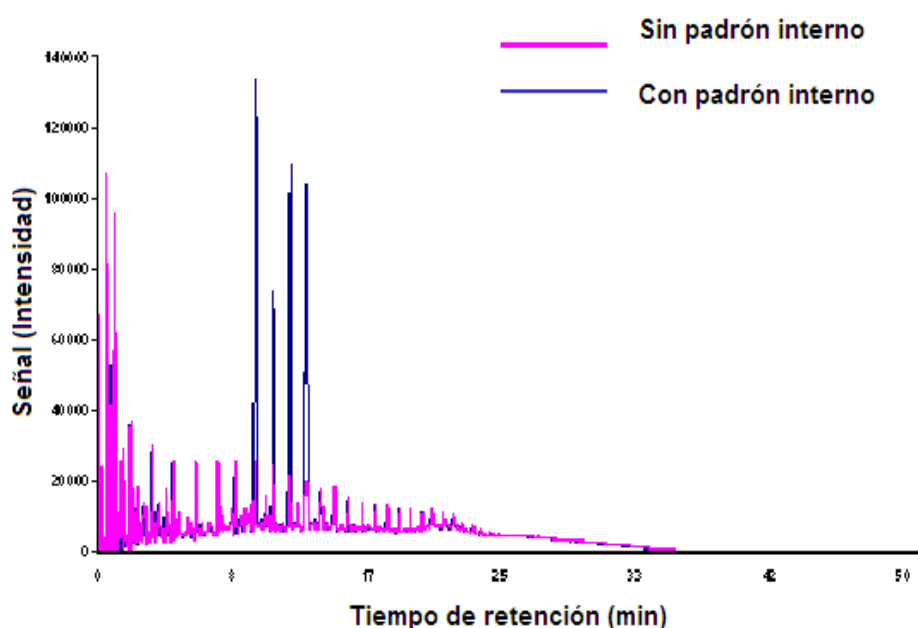


FIGURA 3.8. Espectros de petróleo con y sin padrón interno (SIMDIS)⁴⁹

La Figura 3.9 muestra los análisis cromatográficos de cinco petróleos diferentes, donde podemos observar que la mayoría de ellos presentó eluciones aproximadas, por lo semejante de su composición. Los análisis de petróleo son obtenidos por el cromatograma en función de la señal de respuesta del detector y el tiempo de retención. Los datos reportados corresponden a las temperaturas de ebullición de cada corte vs sus respectivos porcentajes de masa acumulados. Los cálculos fueron realizados

a través de un programa en Matlab R12 v6.5, siguiendo los pasos de la norma ASTM D 5307⁷.

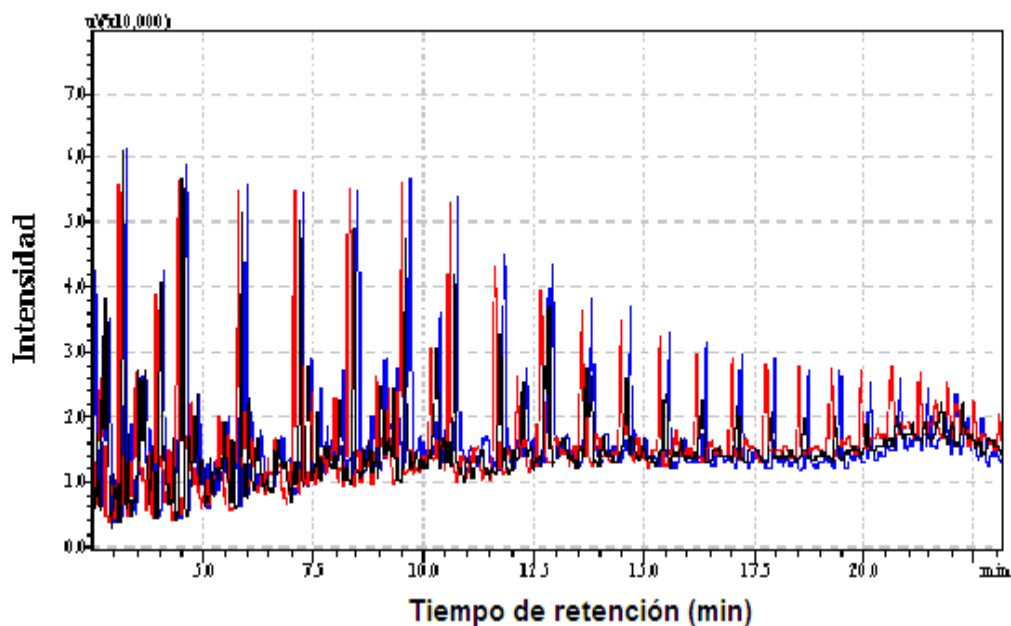


FIGURA 3.9. Análisis de cinco muestras de petróleo a través de SIMDIS⁴⁹

3.4. METODOLOGÍA COMPUTACIONAL

Son necesarias cuatro etapas en la construcción de un modelo de calibración: el pre-tratamiento, la construcción propiamente dicha, la validación del modelo, y los *tests* de *outliers* o puntos discrepantes. Para cada etapa existen diversas técnicas quimiométricas, y por tal motivo fueron construidos en los lenguajes de programación MatLab R.12 v6.0 y Fortran 5.0 los algoritmos respectivos.

En cuanto a la primera etapa; para el grupo de espectros colectados por el sensor de transmitancia, fueron realizados inicialmente pre-tratamientos espectrales como derivadas, alisamiento y MSC, donde fueron construidos algoritmos basados en el procedimiento de Savitzky-Golay⁵⁷ para el alisamiento y la derivación (primera y segunda derivada), teniendo como principales

características un ajuste polinomial de tercer grado realizado por mínimos cuadrados parciales, y una ventana espectral de 35 puntos. Para el algoritmo de MSC fue utilizada la idea original de Geladi²⁴ y revisada en Naes⁴⁶, basada también en mínimos cuadrados.

En cuanto a la segunda etapa; fueron construidos dos algoritmos, los correspondientes a PCA-PCR y PLS, según el método NIPALS. Para el PCA-PCR, Martens⁴² fue la principal referencia, mientras que para la construcción del algoritmo PLS para una variable dependiente y , fueron revisadas tres referencias: Martens⁴², Geladi²⁴ y Haaland²⁶.

Con relación a la tercera etapa; fue implementada la técnica de la validación cruzada, utilizando el algoritmo PLS para las calibraciones y predicciones sucesivas. Es importante entender conceptualmente la curva obtenida a través de este tipo de validación. Una figura típica es mostrada en la Figura 3.10. Como puede observarse, el error de predicción está compuesto por dos contribuciones: el error sistemático debido a fenómenos no modelados en los datos espectrales, y el error aleatorio debido al ruido proveniente de varias fuentes⁴². Estas dos contribuciones tienen tendencias opuestas conforme la complejidad del modelo aumenta; siendo así, que el error sistemático disminuye mientras una mayor cantidad de fenómenos es modelada, pero al mismo tiempo, el error aleatorio aumenta debido al mayor número de parámetros independientes estimados a partir de los datos. Esto ocasiona la falta de ajuste o sobreajuste del modelo, respectivamente.

De forma teórica, el mínimo error de previsión que indica la complejidad adecuada del modelo, es obtenido cuando ambos efectos alcanzan el equilibrio. La inspección visual de estas curvas es, por lo tanto, una importante herramienta para seleccionar la complejidad del modelo.

Finalmente, se utilizaron diversas técnicas para diagnosticar puntos discrepantes, debido a que no existe una única forma para detectarlos. Así, habiendo construido los algoritmos para implementar las técnicas citadas, la metodología utilizada en esta etapa del trabajo consistió en:

- Aplicar una técnica de pre-tratamiento a los datos.
- Realizar la validación cruzada (*leave-one-out cross validation*) del conjunto total de muestras para 20 factores o componentes principales, lo que permite visualizar el comportamiento general del sistema. A partir de este análisis, se determina la complejidad “inicial” del modelo.
- Calibrar el modelo utilizando el número de factores indicado por la validación, haciendo las respectivas pruebas de puntos discrepantes para eliminar los que sean considerados malos.
- Revalidar el modelo para verificar la mejoría de los resultados en el conjunto sin puntos discrepantes.
- Recalibrar el modelo en este conjunto y verificar con los gráficos de paridad y la visualización de los errores de predicción la calidad del modelo construido.

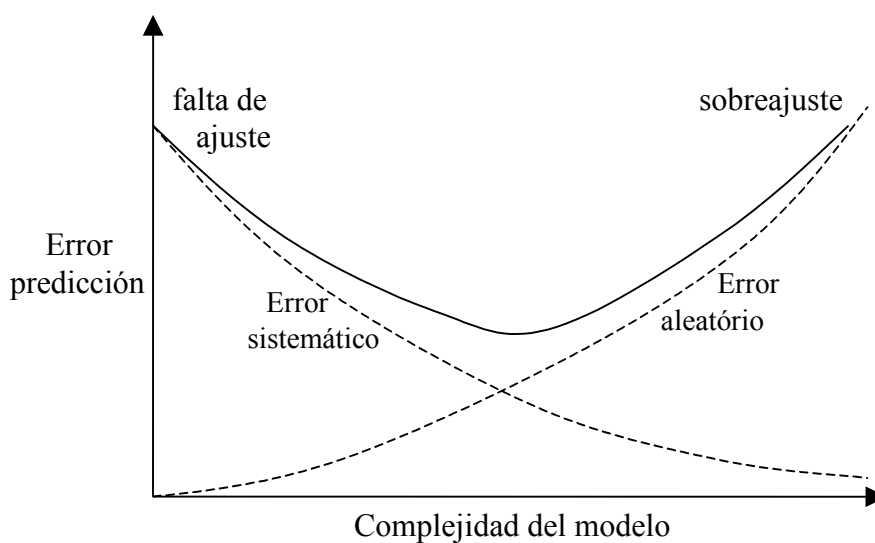


FIGURA 3.10. Ilustración teórica de la validación de un modelo²².

4. DISCUSIÓN Y RESULTADOS

Este capítulo presenta los resultados y discusión de los datos y modelos construidos para la caracterización del petróleo a través de los análisis de los espectros NIR.

Inicialmente muestra los resultados de los espectros NIR divididos en dos etapas: Análisis NIR realizados con el sensor de transmitancia con las que fueron realizados los modelos con las curvas TBP y SIMDIS y Análisis NIR realizados con el sensor ATR, mostrando la reproducibilidad de los experimentos.

4.1. ESPECTROS NIR Y TBP

4.1.1. Efecto de la temperatura

El efecto de la temperatura en los espectros NIR depende del tipo de muestra⁹, y es recomendable controlarla antes de hacer las mediciones. En el caso de muestras líquidas es comúnmente usado un baño de agua para el control de la temperatura⁵⁹.

De manera general, este efecto puede comprenderse a través del análisis de la relación densidad – temperatura para hidrocarburos, en la cual un aumento de la temperatura provoca una disminución de la densidad y, por lo tanto, una disminución de las moléculas por unidad de volumen en el rayo de luz NIR que va al detector (menor absorbancia), y viceversa.

Con el objetivo de estudiar este efecto, fueron hechos ensayos colectándose espectros a diferentes temperaturas (correspondientes al primer conjunto de muestras). Un baño de agua fue utilizado para aumentar la temperatura progresivamente. En la Figura 4.1 se presentan los espectros correspondientes a dos muestras.

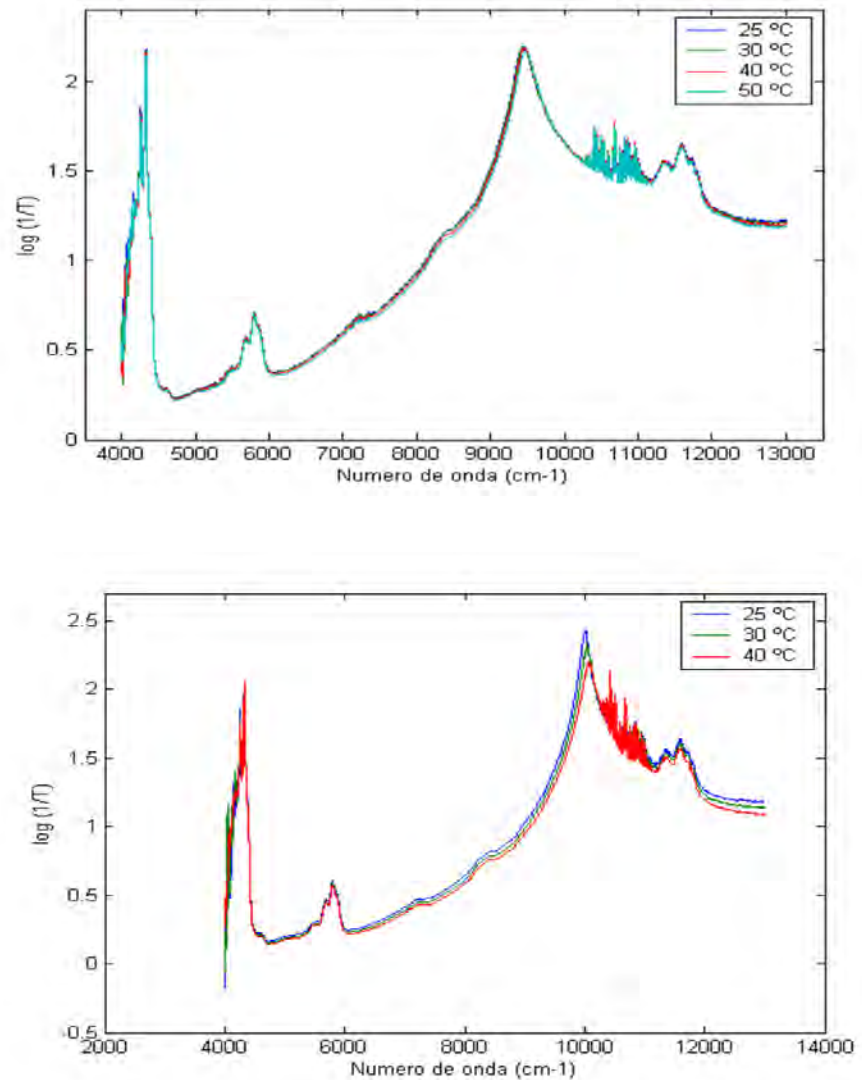


FIGURA 4.1. Espectros NIR a diferentes temperaturas para dos muestras de petróleo A y B²².

Según la Figura 4.2, todos los espectros están prácticamente sobrepuestos a temperaturas entre 25 – 50°C. Sin embargo, sólo analizando los espectros residuales, substrayendo un espectro de otro, es que puede apreciarse el efecto de la alteración de la densidad y, por tanto, de la temperatura. Así se calcularon los residuos entre todos los espectros, siendo los más representativos los presentados en la Figura 4.2.

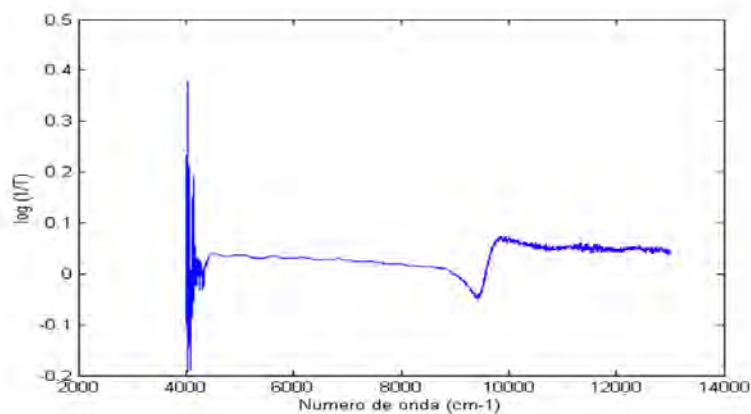
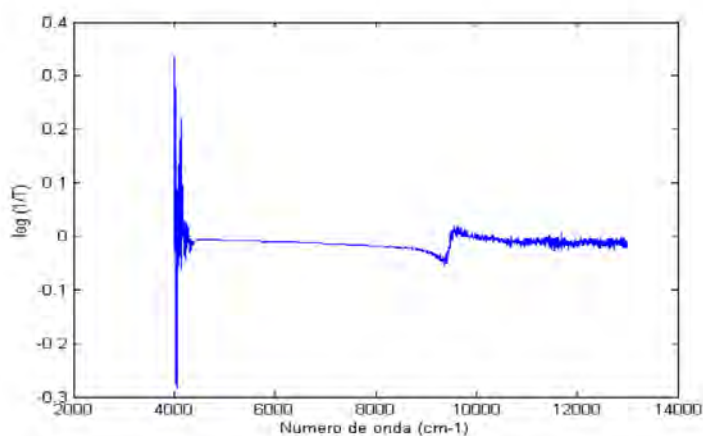


FIGURA 4.2. Espectros NIR residuales para (a) $\Delta = 10^\circ\text{C}$ e (b) $\Delta = 20^\circ\text{C}$.²².

De las figuras, puede afirmarse que para el caso estudiado, el efecto de la temperatura depende de la región espectral NIR utilizada en el análisis. Así, aunque la intensidad del efecto aumente con la diferencia de temperatura, él aparece aproximadamente en la región de 4000– 4500 cm⁻¹ e 8500 – 13000 cm⁻¹, siendo la región de 4500 – 8000 cm⁻¹ la zona del espectro donde prácticamente la variación de la densidad de las muestras de petróleo no altera los espectros.

En la medición de los espectros NIR, las temperaturas de las muestras variaron entre 18 – 22°C, lo que permite deducir que en la región

especificada anteriormente el efecto de la temperatura no será suficientemente importante para alterar los espectros y, por ende, la información química contenida en ellos. En Siesler *et al.* (2002) se cita la existencia de una técnica de compensación de variación de la temperatura en la calibración del modelo, cuando el control de la misma no es fácil; sin embargo en este trabajo, según los resultados de los ensayos realizados, no fue necesaria la aplicación de este tipo de técnicas.

4.1.2. Análisis de Reproducibilidad

Para este análisis se utilizaron cuatro muestras del primer conjunto, fueron colectadas 6 réplicas de cada muestra y los espectros NIR medidos. Se calculó la desviación estándar de los espectros, así como el espectro medio para calcular la desviación estándar relativa. Un resultado representativo en relación a la desviación estándar relativa en función del número de onda es presentado en la Figura 4.3.

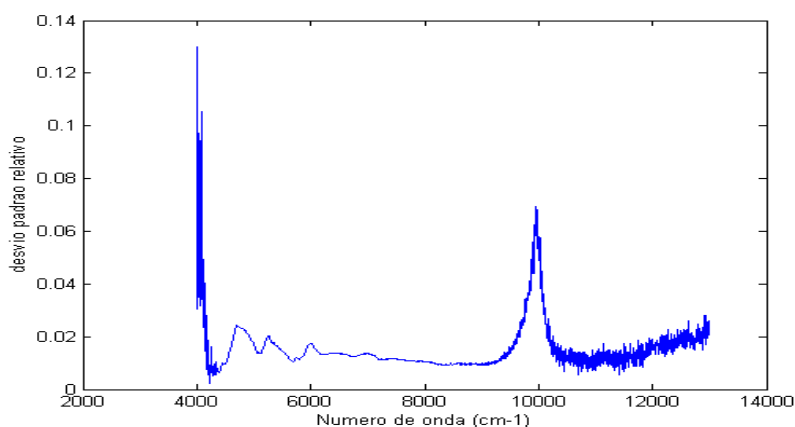


FIGURA 4.3. Resultados dos test de reproducibilidad²².

Observando el gráfico, el espectro colectado no es reproducible en las regiones de $4000 - 4500 \text{ cm}^{-1}$ e $8500 - 13000 \text{ cm}^{-1}$ aproximadamente. Siendo así, la región que puede ser considerada reproducible es la que abarca de $4500 - 8000 \text{ cm}^{-1}$.

4.1.3. Región espectral

En la figura 4.4 se presentan los espectros del conjunto de 25 muestras analizadas en la región original medida por el espectrómetro. A pesar de que el patrón espectral es el mismo, se observa mucha variación en la zona a partir de 9000 cm^{-1} aproximadamente, donde la región 10000 – 11000 cm^{-1} presenta ruido excesivo, debido posiblemente al uso de fibras ópticas.

Ya que la región total NIR es una región muy amplia en relación a la calidad espectral, se consideraron, basados en experiencias con éxito reportadas en la literatura, diversas zonas espectrales con el objetivo de dividir el espectro en sub-regiones y evaluar cuál presentaba el mejor comportamiento a través de las calibraciones. De esta manera, en la tabla 4.1 se presentan las sub-regiones NIR definidas con sus principales características.

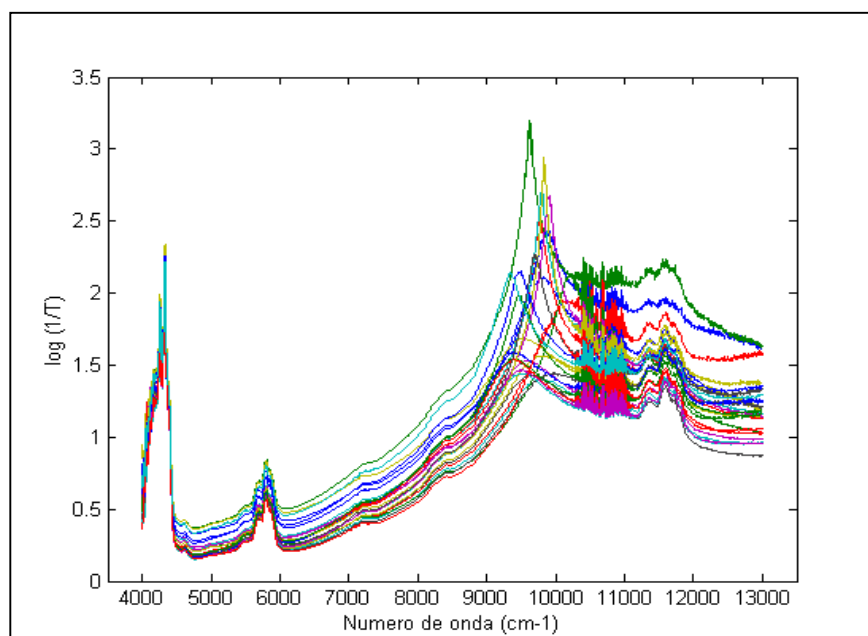


FIGURA 4.4. Espectros NIR de las muestras de petróleo analizadas²².

TABLA 4.1. Sub-regiones NIR definidas para la selección de la región adecuada para análisis¹⁴.

| Zona espectral | Región NIR | Característica | Referencia | Muestra |
|----------------|--|--|------------------------|-----------|
| A | 2500 - 1650 nm 4000 - 6060 cm ⁻¹ | zona de combinaciones línea de base variable | Chung y Ku (2000) | AR |
| B | 2500 - 2100 nm 4000 - 4762 cm ⁻¹ | zona de combinaciones | Hidajat y Chong (2000) | Petróleo |
| C | 1200 - 700 nm 8333 - 14286 cm ⁻¹ | SW-NIR | Kelly y Callis (1990) | Gasolinas |
| D | 1650 - 1100 nm 6060 - 9090 cm ⁻¹ | línea de base variable | Chung y Ku (2000) | AR |
| E | 1900 - 1650 nm 5263 - 6060 cm ⁻¹ | 1° sobreton | Chung y Ku (2000) | AR |
| F | 2222 - 1250 nm 4500 - 8000 cm ⁻¹ | mejor reproducibilidad efecto de T despreciable | - | Petróleo |

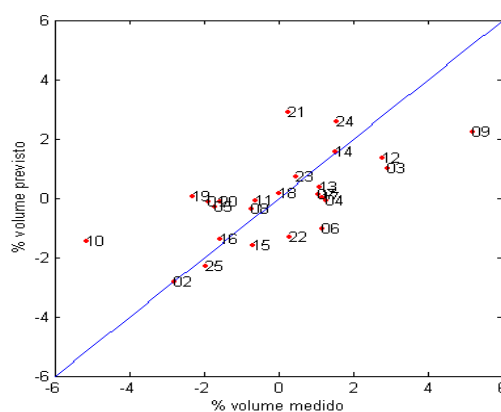
4.1.4. Pre-tratamiento

En esta etapa se utilizaron dos técnicas: alisamiento y MSC. Todas las sub-regiones NIR fueron sometidas al alisamiento y MSC de forma separada. De la definición de MSC, se sabe que su buen condicionamiento se relaciona al hecho de que el gráfico de los valores espectrales medios es aproximadamente una línea recta, de modo de que diferentes muestras presentan diferentes inclinaciones. Las diferentes líneas de regresión son interpretadas como producto de la dispersión, y los desvíos de las líneas como la información química contenida en los espectros⁴⁶.

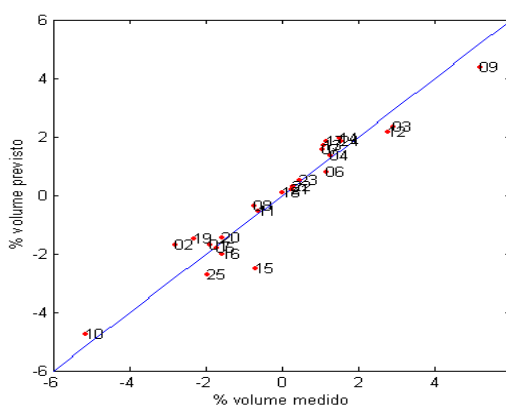
Finalmente, fue probada la combinación alisamiento – MSC debido a las ventajas que ofrece al sistema, ya que el alisamiento disminuye el ruido y el segundo aumenta la linealidad del sistema corrigiendo efectos de dispersión de luz, principalmente.

4.1.5. Técnica de calibración

Las técnicas lineares PCR y PLS fueron evaluadas en la calibración para algunos modelos (cada uno representando una temperatura diferente de la curva TBP). Según la teoría, PLS tiene la ventaja de considerar la información en Y para construir el modelo, lo que permite representar mejor la información contenida en los espectros NIR en relación a las propiedades analizadas (datos TBP).



PCR

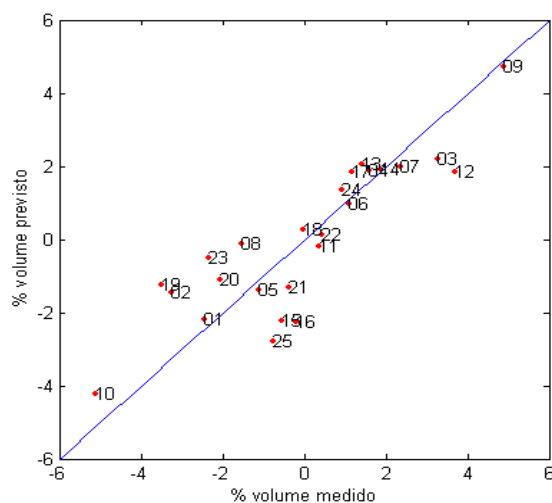


PLS

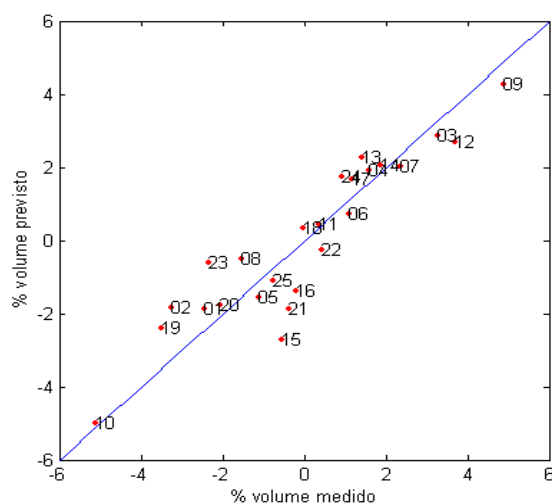
FIGURA 4.5. Gráficos de paridad para el modelo a 200°C utilizando PCR y PLS²².

En las Figuras 4.5 y 4.6 son presentados los gráficos de paridad correspondientes a los modelos PCR y PLS para los porcentajes en volumen acumulado a 200 y 400°C, utilizando el número de factores recomendado

por la validación cruzada. Se observa que a pesar de que el desempeño de los modelos PCR no es malo, los modelos PLS presentan mejor correlación entre los valores medidos y estimados. Esto también fue observado en otras temperaturas analizadas.



Caso B – PCR



Caso B – PLS

FIGURA 4.6. Gráficos de paridad para el modelo a 400°C utilizando PCR y PLS²².

Resultados similares fueron obtenidos cuando se calibraron los modelos para las otras temperaturas analizadas, determinándose así que la técnica PLS sería utilizada para la construcción de los modelos NIR en esta etapa

del proyecto, considerando también que las experiencias reportadas en la literatura señalan a la PLS como la técnica lineal más recomendable para la calibración en sistemas en los cuales información química en relación a estructura es insuficiente, como en el caso del petróleo bruto.

4.1.6. Modelos NIR de las curvas TBP – Resultados

Las propiedades de las muestras de petróleo crudo utilizadas para el modelo matemático fueron las curvas TBP. La región de temperatura de las curvas fue de 28 – 750°C.

Según el ítem 2.3.1 el primer paso debe ser el pre-tratamiento espectral, utilizándose como mostrado en el ítem 4.1.4 la combinación del alisamiento y MSC. La región espectral E fue considerada la zona óptima para construir los modelos NIR de las curvas TBP ya que presentó el mejor comportamiento delante de las técnicas de pre-tratamiento, así como también abarca una región que según los análisis hechos presentaba buena reproducibilidad y donde el efecto de la temperatura en los espectros era despreciable.

Es importante indicar que según la Tabla 4.1, la región F es una región que abarca tanto la zona del primer sobretono del espectro NIR (región E) y parte de la zona que presenta dislocaciones de línea base más grandes (región D). Como la información contenida en un espectro puede repetirse en varias zonas, teóricamente la información contenida en la región de las combinaciones es la misma que la contenida en las regiones del primer y segundo sobretonos. Por lo tanto, se trabajó con la zona E, una región que además de abarcar la región del primer sobretono exclusivamente, presenta picos definidos con buena calidad espectral.

Después de la separación de los puntos discrepantes que afectaban negativamente la calibración, siguiendo los métodos recomendados por

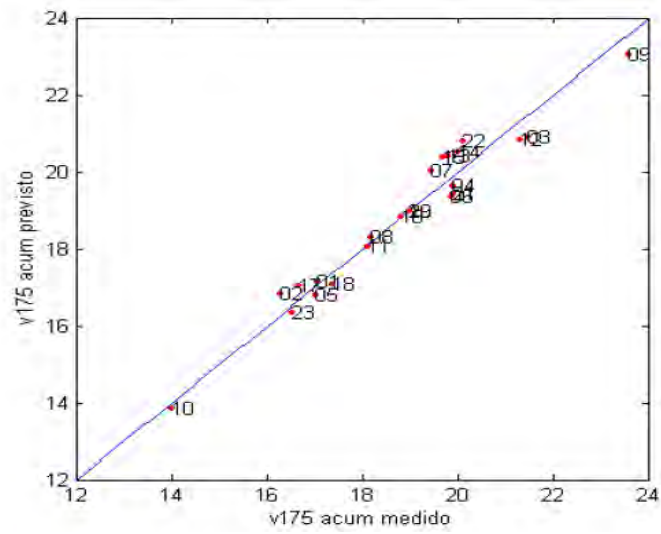
Martens y Naes⁴² y Kowalski y Seasholtz³⁸, la siguiente etapa en el proceso fue la calibración final de los modelos. De acuerdo con los datos del laboratorio, las curvas TBP son compuestas de 23 puntos correspondientes a las temperaturas dadas y respectivos porcentajes de volúmenes acumulados. Sin embargo, con la metodología desarrollada en este trabajo fue conseguido reproducir modelos aceptables para 17 puntos, es decir, 17 modelos de calibración fueron desarrollados con suceso.

Los modelos NIR construidos cubren un rango de temperatura entre 75 – 550°C. Los modelos en las regiones extremas 28 – 50°C y 600 – 750°C no proporcionaron previsiones aceptables.

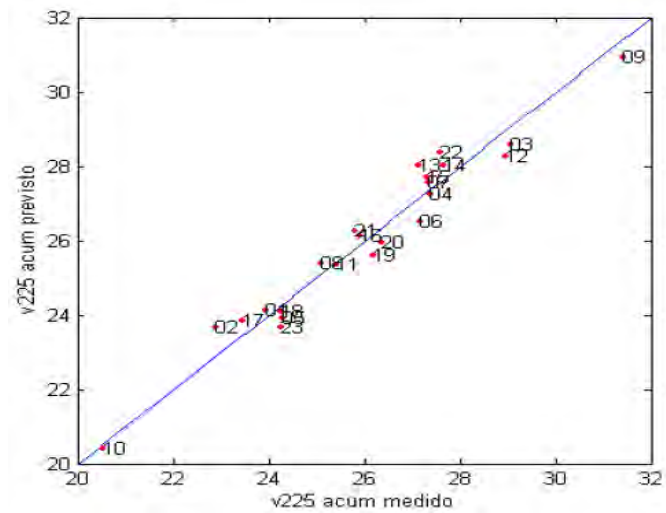
Buscando explicar estos resultados se puede afirmar lo siguiente: cuando las regiones de temperatura son bajas, es muy probable que la pérdida de volátiles por el periodo prolongado de almacenamiento de las muestras haya alterado la composición química del petróleo y por consiguiente alterado la información química contenida en los espectros. Mientras que en la región de altas temperaturas, experimentalmente estos puntos son obtenidos al vacío y reconvertidos a presión atmosférica. En la norma ASTM D – 2892⁵ que trata la curva TBP, se afirma que existe una menor reproducibilidad para esta región.

Por otro lado, puede existir algún error sistemático en el espectro debido a la formación de partículas sólidas a partir de los hidrocarburos pesados, que son justamente las que corresponden a la región de altas temperaturas.

En la faja de temperaturas en la cual los modelos fueron construidos, se observó también un desempeño variable, siendo que los mejores resultados fueron obtenidos en el rango de 175 – 450°C. Algunos gráficos de paridad (% volúmenes medidos versus % volúmenes previstos) son presentados en la Figura 4.9 junto con los coeficientes de correlación R^2 respectivos.

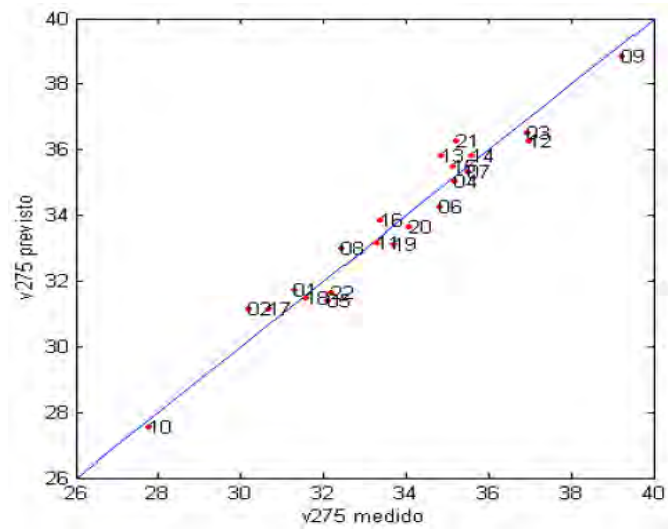


$$T = 175\text{ °C}, R^2 = 0,9574$$

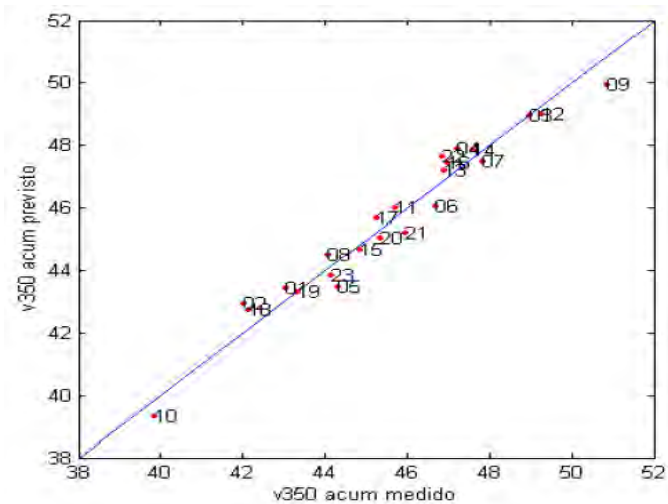


$$T = 225\text{ °C}, R^2 = 0,9579$$

FIGURA 4.7. Gráficos de paridad para algunos de los modelos NIR de las curvas TBP del petróleo bruto analizado²² (continua).



$$T = 275 \text{ } ^\circ\text{C}, R^2 = 0,9528$$



$$T = 350 \text{ } ^\circ\text{C}, R^2 = 0,9555$$

FIGURA 4.7. Gráficos de paridad para algunos de los modelos NIR de las curvas TBP del petróleo bruto analizado²².

La mejor calidad de las curvas de validación fue verificado después de la eliminación de los puntos discrepantes (dos muestras fueron consideradas puntos de error y fueron eliminados), así como un modelaje adecuado a través de la visualización de los gráficos de los parámetros utilizados en las técnicas PLS, tales como *loadings*, resultados que no son presentados aquí por cuestiones de relevancia en relación a los resultados que serán presentados a continuación.

Finalmente, se ilustra el desempeño de los modelos de forma cuantitativa y cualitativa. Los resultados finales de las calibraciones PLS son presentados en la Tabla 4.2., donde se observa que los errores son menores a 1,3% del volumen acumulado para las temperaturas consideradas, indicando un buen desempeño de los modelos NIR para reproducir las curvas de destilación TBP, con coeficientes de correlación R^2 variando entre 0,80 y 0,97.

TABLA 4.2. Resultados de la calibración PLS de los modelos NIR 5263 – 6060 cm^{-1} .²²

| T(°C) | N° factores | RMSECV (%vol acum) | R² |
|--------------|--------------------|-------------------------------|----------------------|
| 75 | 9 | 0,88 | 0,918 |
| 95 | 6 | 0,69 | 0,882 |
| 125 | 5 | 0,66 | 0,907 |
| 149 | 5 | 0,68 | 0,938 |
| 175 | 5 | 0,61 | 0,957 |
| 200 | 5 | 0,64 | 0,963 |
| 225 | 5 | 0,80 | 0,957 |
| 250 | 5 | 0,84 | 0,957 |
| 275 | 5 | 0,91 | 0,953 |
| 300 | 6 | 0,90 | 0,965 |
| 325 | 6 | 0,89 | 0,964 |
| 350 | 6 | 0,95 | 0,956 |
| 400 | 6 | 1,01 | 0,942 |
| 425 | 4 | 0,95 | 0,904 |
| 450 | 5 | 1,28 | 0,897 |
| 500 | 6 | 1,22 | 0,840 |
| 550 | 4 | 0,93 | 0,790 |

Por otro lado, en la Figura 4.8 se muestra la comparación de las curvas TBP obtenidas en el laboratorio y las obtenidas utilizando espectroscopia NIR para tres de las muestras analizadas, mostrando el suceso de su aplicación.

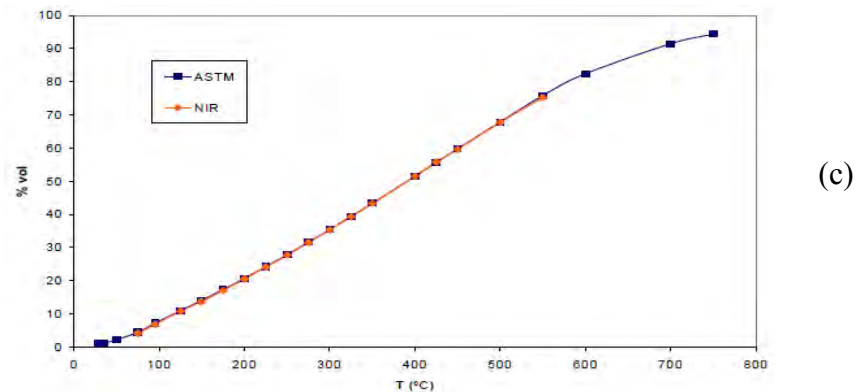
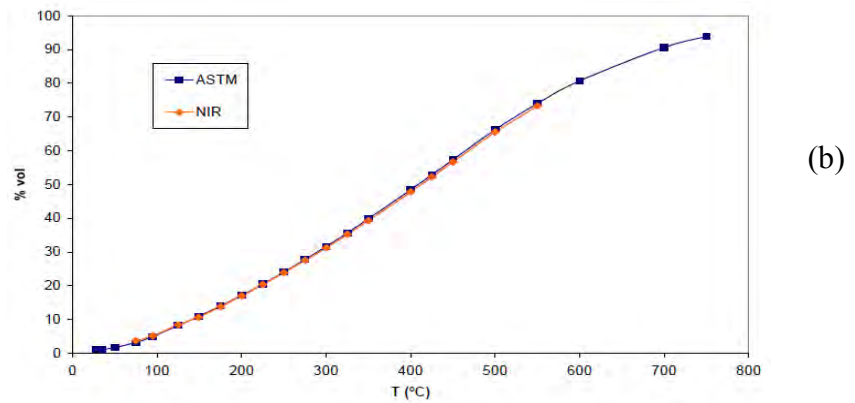
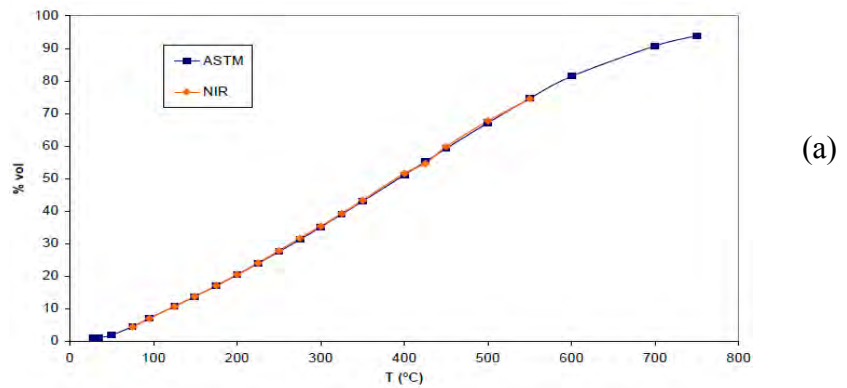


FIGURA 4.8. Comparación entre las curvas TBP: ASTM (curva medida) y NIR (curva prevista). (a) Petróleo A, (b) Petróleo B, (c) Petróleo C.²²

De la Figura 4.8 podemos observar, la porción de la curva que fue posible ser reproducida, una correlación aceptable entre los datos medidos y previstos, y esto fue observado también en el resto del conjunto de calibración. Sin embargo, es importante realzar la necesidad de un conjunto de calibración más robusto en términos de cobertura de características composicionales con el objetivo de ampliar la aplicabilidad de los modelos desarrollados. De forma global, con una metodología como la desarrollada en este trabajo es demostrado que es posible la estimación rápida y eficiente de curvas TBP de muestras de petróleo bruto procesado en refinerías.

En las regiones extremas de los modelos no demostraron resultados satisfactorios por falta de mejor condicionamiento de las técnicas multivariadas empleadas, por esta razón fueron aplicadas otras herramientas, que serán presentadas en los próximos capítulos.

4.2. ESPECTROS NIR Y SIMDIS

4.2.1. Muestras

La base de datos utilizado para este análisis fue de 49 muestras. Ellas provienen de una refinería brasilera. Sus densidades API oscilan entre 29,8 y 35,6.

4.2.2. Región espectral

La determinación del rango espectral a ser utilizado es importante para el proceso de calibración, porque la región NIR, no tiene la reproducibilidad suficiente en toda su longitud. Así también, existen regiones donde se presentan ruidos, a pesar que la información contenida en ella sea rica¹⁶. Además de ello, evidencias, tanto teóricas como experimentales, indican que una buena selección de las regiones espectrales puede mejorar significativamente la eficiencia de las técnicas de calibración.

En el presente trabajo fue considerado la región espectral en el rango de $5600 - 6000 \text{ cm}^{-1}$ de número de onda, que corresponden a las regiones de sobretonos del NIR para los hidrocarburos²¹.

Se puede observar en la Figura 4.9 que en los espectros NIR en el rango de $14000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$, sobresalen los picos que corresponden a los sobretonos de los hidrocarburos ($6000 - 5600 \text{ cm}^{-1}$) presentando en este rango una reproducibilidad aceptable de todo el conjunto de muestras.

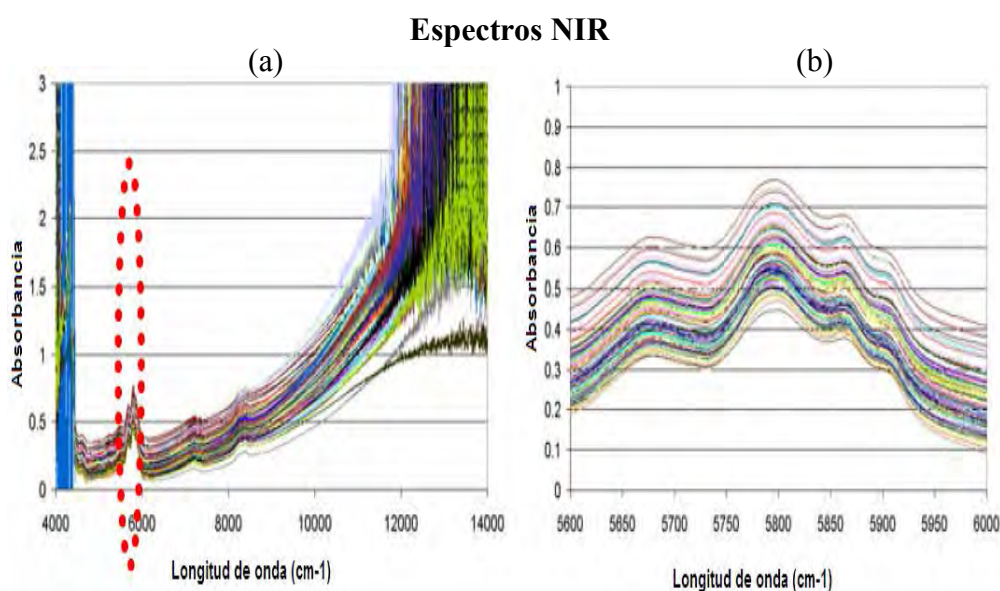


FIGURA 4.9. Espectros NIR obtenidos por el sensor de transmitancia (a) Rango $14000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$, (b) Rango $6000 - 5600 \text{ cm}^{-1}$.⁴⁹

4.2.3. Análisis de Reproducibilidad

Para evaluar la reproducibilidad de los espectros fueron colectados de 3 a 6 repeticiones de cada muestra, medidos sus espectros NIR y calculado su desvío padrón respectivo. La Figura 4.10 muestra el grafico de desvío obtenido para este grupo de muestras, que se encuentra en el rango de 4×10^{-3} a 6×10^{-3} , evidenciando una buena reproducibilidad espectral.

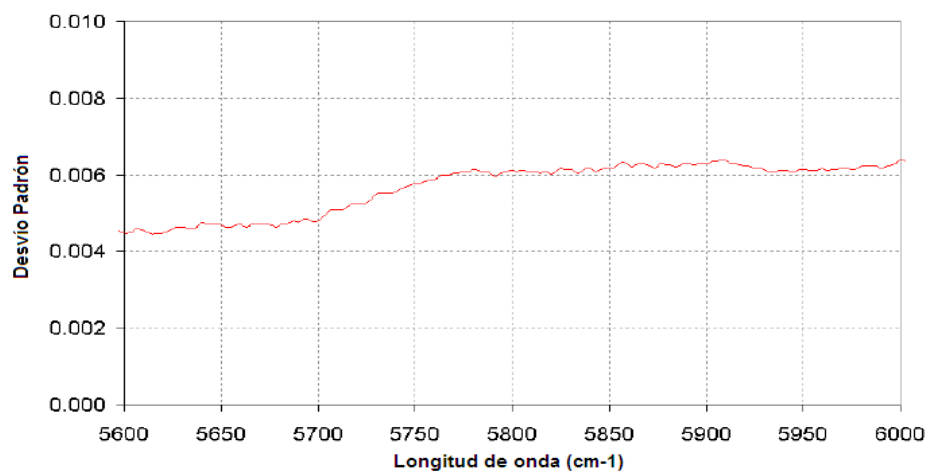


FIGURA 4.10. Análisis de reproducibilidad. Desvío padrón de 6 repeticiones de una muestra de petróleo ⁴⁹.

4.2.4. Pre tratamiento

Inicialmente fue realizado un filtro por media móvil de 5 términos en las absorbancias de los datos espectrales, seguidamente se dividió las diferencias de cada punto de la media móvil (Δ_{abs}) entre las diferencias de sus respectivos números de onda (ΔW), realizando la primera derivada de los datos ($\Delta_{abs}/\Delta W$). Finalmente, fue efectuado una selección randómica de estas derivadas (muestra p113) para substraer de las cada muestra del conjunto de espectros en estudio, con la finalidad de centralizar los datos.

La Figura 4.11 muestra los espectros NIR típicos en la faja de absorción de los hidrocarburos ($5600 - 6000 \text{ cm}^{-1}$) y los espectros con la primera derivada ($\Delta_{abs}/\Delta W$) en función de la diferencia de longitud de onda. La Figura 4.11 (b) presenta picos bien definidos, pero aun es observada semejanzas y pequeñas diferencias en la altura de los picos que están enmascarados. Para visualizar estas diferencias, es común practicar el análisis de residuos (diferencia de espectros, relacionando todo el conjunto de muestras a una muestra aleatoriamente escogida). El análisis de residuos

o diferencias espectrales, revelan las discriminantes de cada muestra para la calibración del modelo, permitiendo predecir varias de sus propiedades.

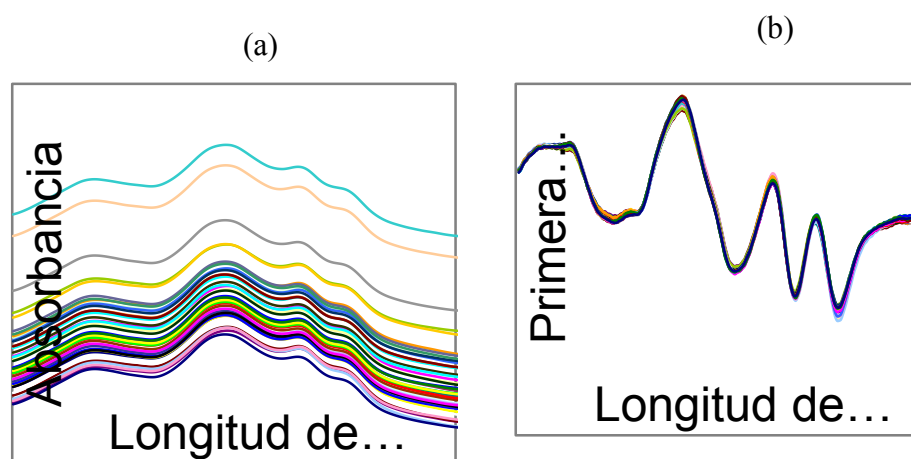


FIGURA 4.11. Espectros NIR pre tratados de muestras de petróleo bruto
(a) Media móvil, (b) Primera Derivada⁴⁹.

4.2.5. Modelos NIR de las curvas SIMDIS – Resultados

En esta etapa del trabajo fue evaluada la aplicación de técnicas multivariantes no lineales en la correlación de los espectros NIR con propiedades físico – químicas del petróleo, siendo realizada en la etapa anterior técnicas lineales (básicamente PLS).

En este sentido, fue otorgado una atención especial a las Redes Neuronales (o NN, *Neural Network*), que han atraído bastante interés con modelos predictivos y que han revelado herramientas poderosas para correlacionar datos no lineales. Ellas poseen la habilidad del “aprendizaje” de lo que sucede en el proceso sin la necesidad de modelarlo siguiendo leyes física y químicas que la gobiernan. En el apéndice A del trabajo es mostrada la técnica con mayor detalle.

La red neural utilizada fue del tipo “*feedforward*”, con tres capas: (1) capa de entrada de datos – NI, (2) capa oculta – NH y (3) capa de salida – NO.

4.2.5.1. Variables del proceso

- **Variables de entrada:** son los espectros de absorción pre tratados (ítem 4.2.4.) representados en veinte longitudes de onda en el rango de $5600\text{--}6000\text{ cm}^{-1}$, adicionando el grado API del petróleo bruto.
- **Variables de salida:** son las diferencias de los porcentajes en peso ($\%W_{\text{muestra}} - \%W_{\text{muestra de referencia}}$) en las siguientes temperaturas: 50, 75, 95, 125, 149, 175, 200, 225, 250, 275, 300, 325, 350, 400, 425, 500, 550, 600 y 647°C , que son las temperaturas que representan la curva SIMDIS.

La Figura 4.12 presenta las informaciones de entrada y salida de las redes neurales.

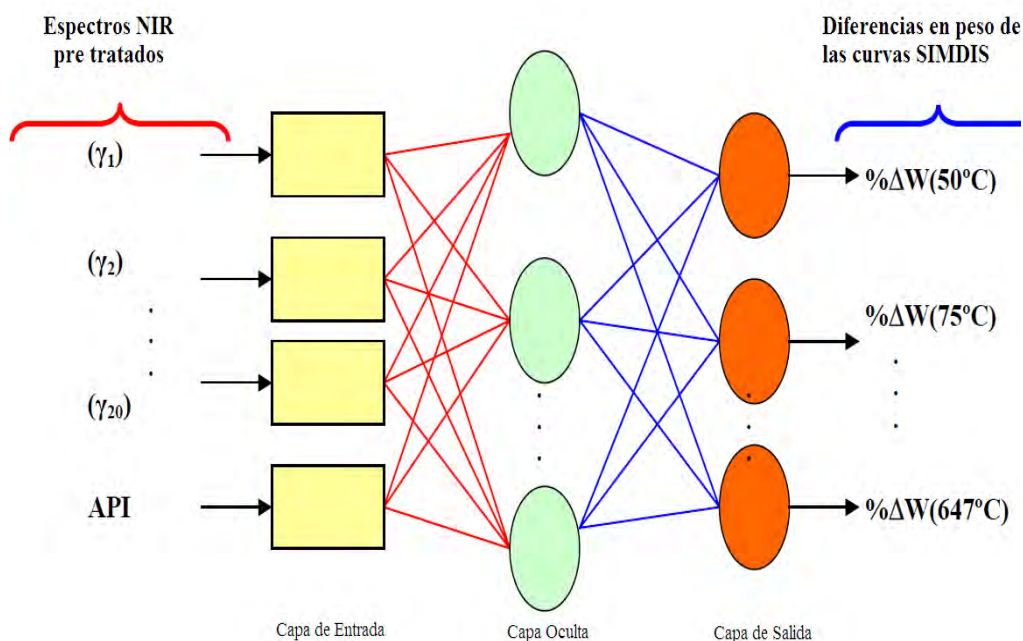


FIGURA 4.12. Red Neural utilizada en el modelaje con sus respectivas variables de entrada y salida⁴⁹.

4.2.5.2. Distribución de los puntos experimentales: conjuntos de aprendizaje y test

El conjunto de muestras fue dividido en dos grupos, uno de aprendizaje “LS” (80% de los datos) y otro de test “TS” (20% de los datos). La forma de organización de estos conjuntos representa el enfoque utilizado en el entrenamiento de la red.

4.2.5.3. Ajuste de la red neural (RN)

Las simulaciones de las diversas redes neurales fueron obtenidas a través del programa NEURO 14 (Nascimento e Guardani, 1998), en lenguaje Fortran. Los principales parámetros de entrada (LS) a la red neural son presentados en la Tabla 4.3.

TABLA 4.3. Principales datos de entrada de la red neural (RN)⁴⁹

| Parámetros de entrada | |
|---|-----------|
| Total de puntos experimentales del conjunto de aprendizaje (“Learning Set – LS) | 40 |
| Total de puntos experimentales del conjunto de test (“Test Set – TS) | 9 |
| Número de neuronas en la capa de entrada | 21 |
| Número de neuronas en la capa de salida | 20 |
| Valor mínimo de normalización de las variables de entrada/ salida | 0,1 |
| Valor máximo de normalización de las variables de entrada/ salida | 0,9 |
| Amortecimiento | Constante |
| | |

4.2.5.4. Precisión de la metodología en función al número de neuronas de la capa oculta.

Un parámetro importante a ser definido es el número de neuronas de la capa oculta. Un valor elevado indicaría mayor cantidad de pesos a ser ajustados. Para calcular el valor óptimo de neuronas a ser utilizadas, es fijado el número de iteraciones del modelo, calculando en la red entre 4 a 9 neuronas en la capa oculta. La Tabla 4.4 muestra los residuos medios obtenidos por punto experimental (RMSE) para el LS y para el TS para el valor fijo de 20000 iteraciones.

TABLA 4.4. Valor del residuo de RN para los conjuntos LS y TS⁴⁹.

| NEURONAS CAPA OCULTA (NH) | ERROR RESIDUAL | |
|------------------------------|----------------|--------|
| | LS | TS |
| 4 | 0,02125 | 0,4987 |
| 5 | 0,01550 | 0,5546 |
| 6 | 0,00668 | 0,3931 |
| 7 | 0,00745 | 0,3189 |
| 8 | 0,00540 | 0,5016 |
| 9 | 0,00364 | 0,4593 |

El número de neuronas mínima en la capa oculta es 7 en el grupo de test. Utilizamos este valor inicialmente como óptimo para hallar el número de iteraciones óptimas del sistema.

Para determinar el número de iteraciones óptimas, fijamos el número de neuronas de la capa oculta, en nuestro caso en 7. La Tabla 4.5 muestra los resultados obtenidos para RMSE para los conjuntos LS y TS respectivamente. Gráficamente obtenemos una mejor visualización del RMSE para determinar el número de iteración óptima. La Figura 4.13 presenta estos resultados, mostrando el menor error en la iteración 3100.

TABLA 4.5. RMSE para una red neural con 7 neuronas en la capa oculta⁴⁹.

| Iteraciones | RMSE del LS | RMSE del TS |
|-------------|-------------|-------------|
| 500 | 2,2783 | 5,4470 |
| 1000 | 1,3171 | 4,5732 |
| 5000 | 0,5711 | 3,5755 |
| 10000 | 0,3581 | 3,1990 |
| 12000 | 0,3666 | 3,1986 |
| 14000 | 0,3643 | 3,1852 |
| 17000 | 0,3647 | 3,1586 |
| 20000 | 0,3465 | 3,1225 |

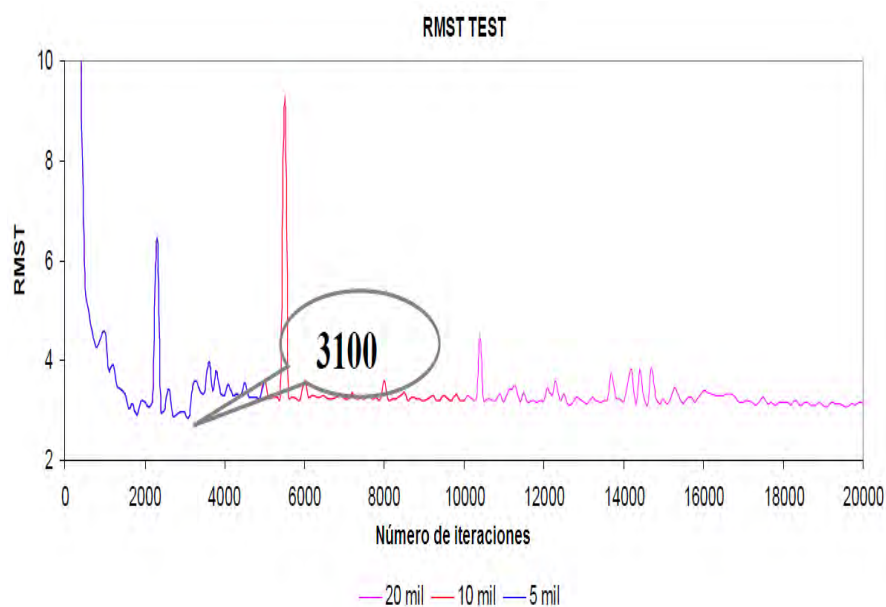


FIGURA 4.13. RMSE de la red neural con 7 neuronas en la capa oculta, en función del número de iteraciones⁴⁹.

Escoger el menor número de iteraciones con el menor número de neuronas en la capa oculta disminuye la posibilidad de sobreajuste del modelo, problema común en calibraciones con redes neurales..

Los resultados presentan buena concordancia con los datos experimentales. En la Figura 4.14 es mostrado el resultado de una muestra de petróleo calculada y prevista. Los resultados de todas las muestras de petróleo son mostrados en el anexo A del trabajo. Estos resultados muestran un buen potencial para la aplicación de la combinación entre el NIR y las redes neurales como una metodología de estimación de las propiedades SIMDIS del petróleo bruto.

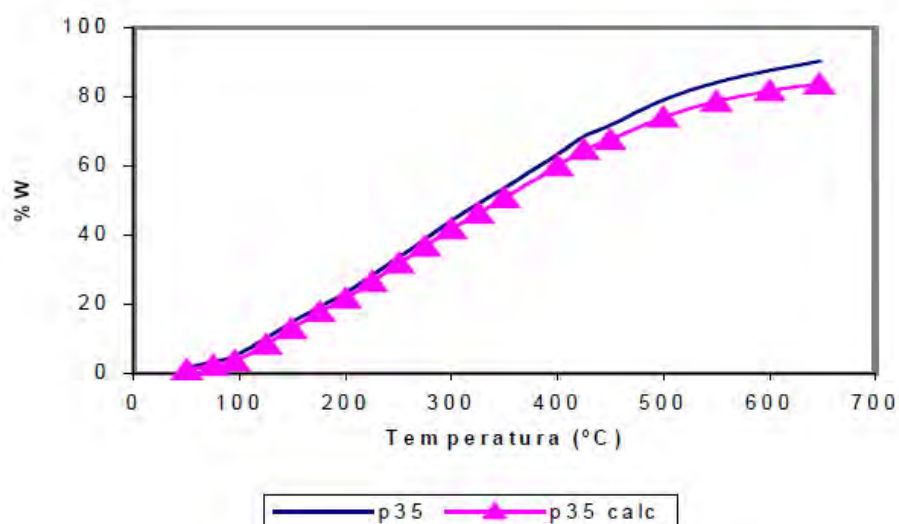


FIGURA 4.14. Comparación entre curvas SIMDIS medidas (norma ASTM) y las previstas (a través del NIR) para una muestra de petróleo⁴⁹.

4.3. ESPECTROS NIR CON SENSOR ATR

4.3.1. Análisis de reproducibilidad

Para evaluar la reproducibilidad espectral del sensor ATR, conjuntos de seis espectros de una muestra fueron medidos cada tres minutos, utilizando como *background* el aire a temperatura ambiente (15 – 26 °C). A cada seis

espectros fue colectado un nuevo *background* para observar si existen cambios significativos espectrales al transcurrir un determinado intervalo de tiempo. En la Figura 4.15 son presentados los espectros NIR correspondientes a los nuevos *backgrounds* del aire para cada medida de una misma muestra.

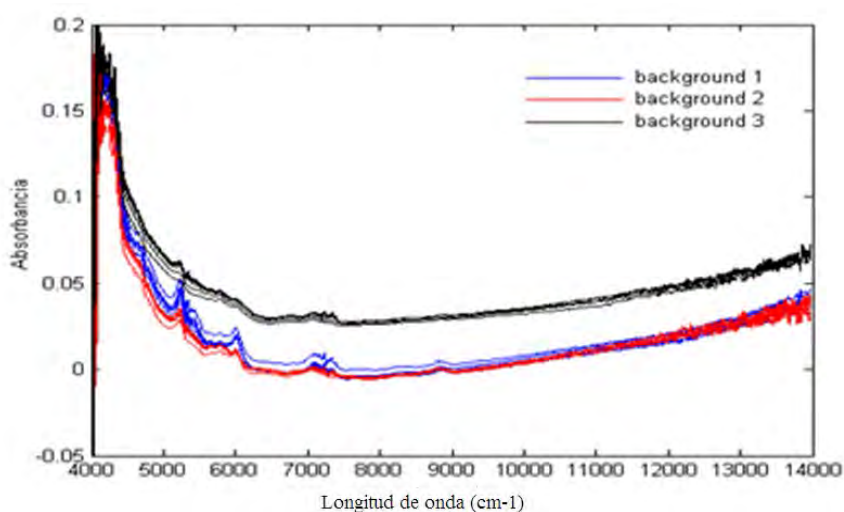


FIGURA 4.15. Espectros NIR medios en intervalos de 3 minutos (sensor ATR)⁵⁰.

En la Figura 4.16 se observa que los espectros presentan una diferencia significativa utilizando como *background* el aire. El desplazamiento de la línea base es un efecto que ocurre en medidas de esta naturaleza. La corrección de este problema es realizada matemáticamente por la primera derivada del espectro.

En las figuras 4.17 y 4.18 podemos observar que la primera derivada y el desvío padrón del espectro mostraran una variación significativa en varios rangos de interés en el infrarrojo cercano, especialmente en zonas donde se concentran las informaciones químicas (4500 – 6100 cm-1). Esto demuestra la poca reproducibilidad de la técnica.

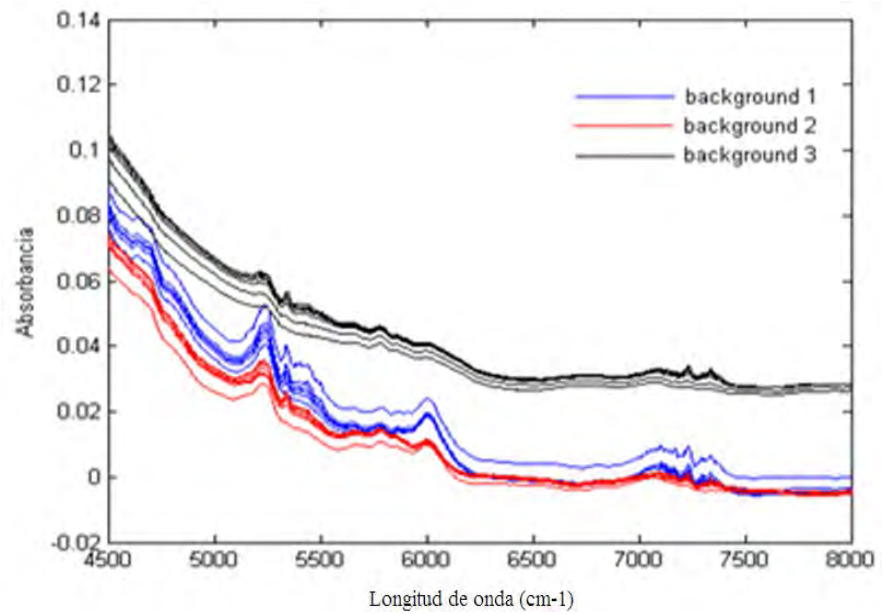


FIGURA 4.16. Espectros NIR medidos en intervalos de 3 minutos en el rango 4500 – 8000 cm⁻¹ (sensor ATR)⁵⁰.

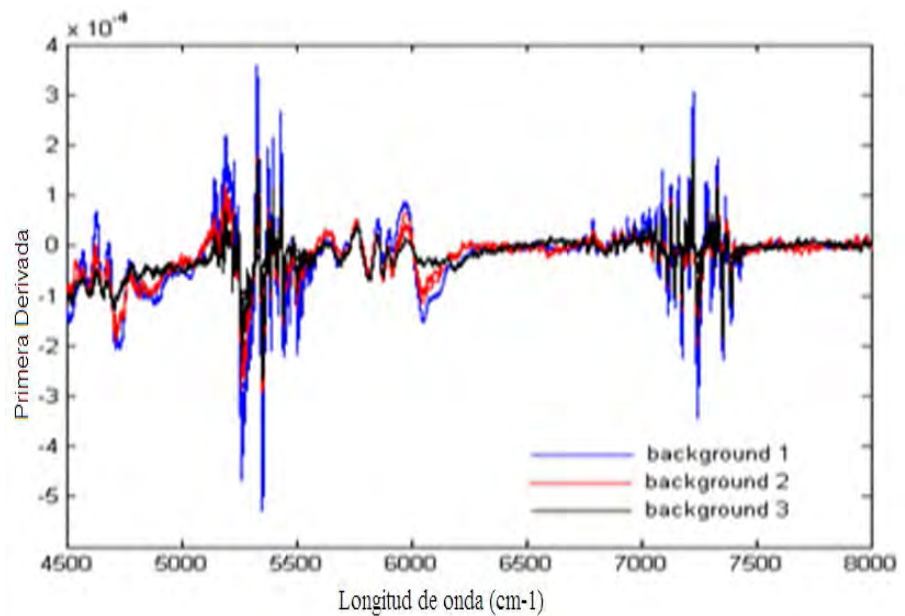


FIGURA 4.17. Primera Derivada de los espectros NIR correspondientes a una muestra medida en intervalos de 3 minutos (sensor ATR)⁵⁰.

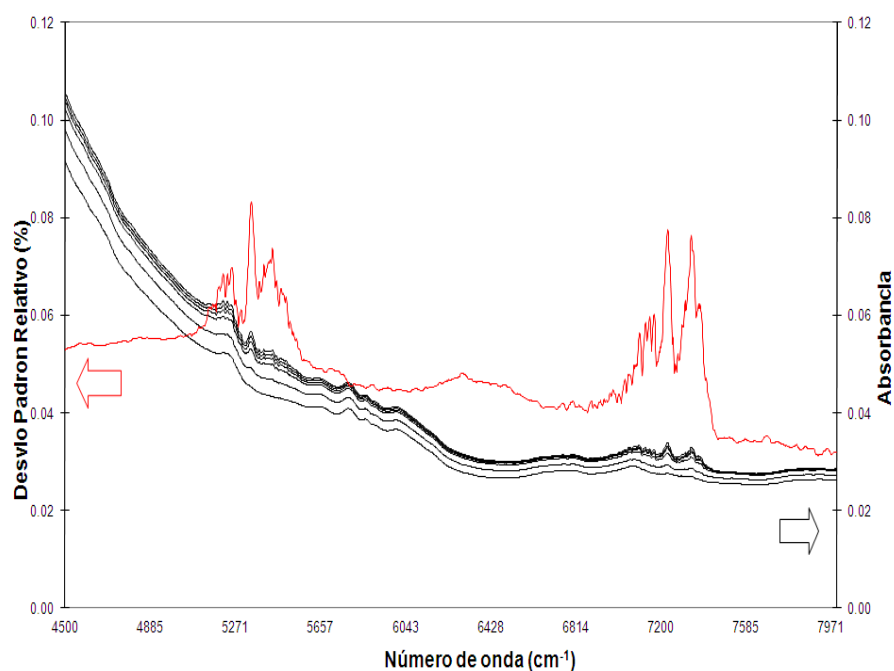


FIGURA 4.18. Desvío padrón relativo (línea roja) comparado con los seis espectros NIR del respectivo conjunto (línea negra) utilizando el sensor ATR⁵⁰

4.3.2. Influencia del *background* con el sensor ATR

Como las pruebas de reproducibilidad con el sensor ATR de los espectros mostraron una variabilidad grande, fueron realizados test con Ciclohexano teniendo como *background* el aire.

La Figura 4.19 y 4.20 muestran los resultados obtenidos. El procedimiento de colecta de los espectros fue igual que con el petróleo. Tres repeticiones de *background* fueron realizados para una misma muestra de Ciclohexano en condiciones constantes.

Los resultados muestran un desvío espectral elevado, aparentemente sin un padrón definido, pudiendo pensar que el aire como *background* no es un sistema ideal para ser empleado.

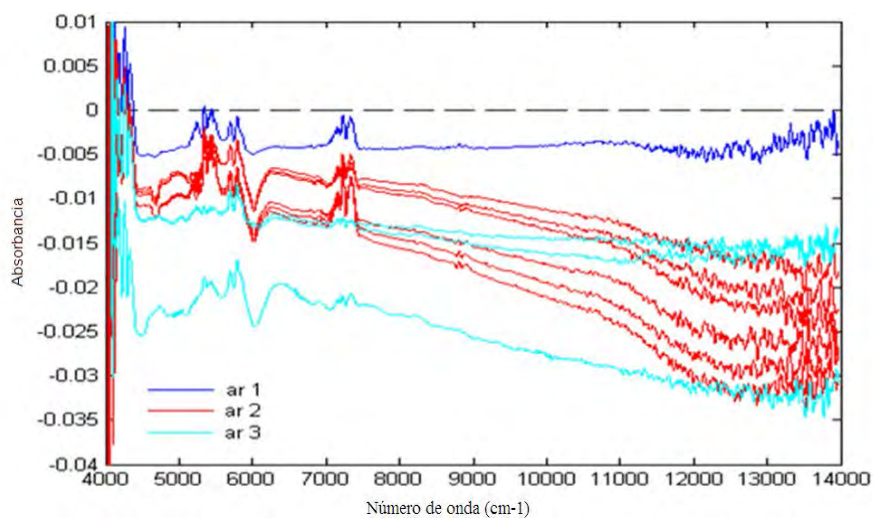


FIGURA 4.19. Espectros del Ciclohexano con aire como *background*.⁵⁰.

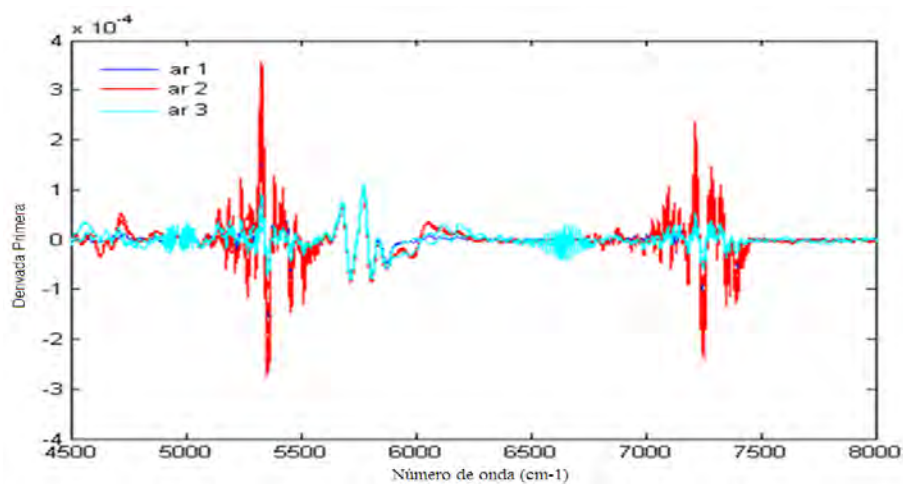


FIGURA 4.20. Derivada primera de los espectros del Ciclohexano con aire como *background*.⁵⁰.

Fueron testados otras sustancias como *background*: MgO y CCl₄. Tanto el CCl₄ (Figuras 4.21 y 4.22) como el MgO no mostraron también resultados satisfactorios como padrón de *background*.

Probablemente esta técnica no es la más adecuada para sistemas líquidos, sin ser el problema real el *background* utilizado.

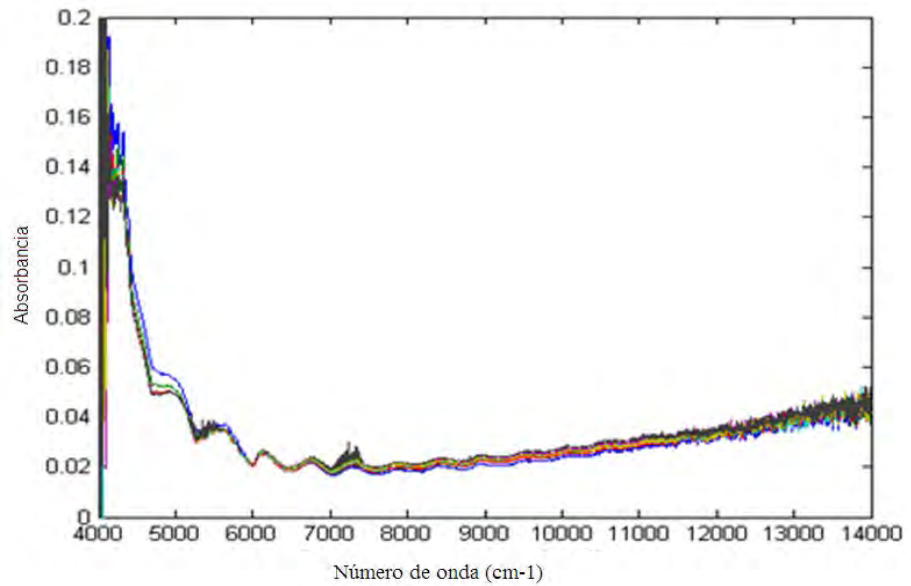


FIGURA 4.21. Espectros de petróleo bruto con CCl_4 como *background*

50

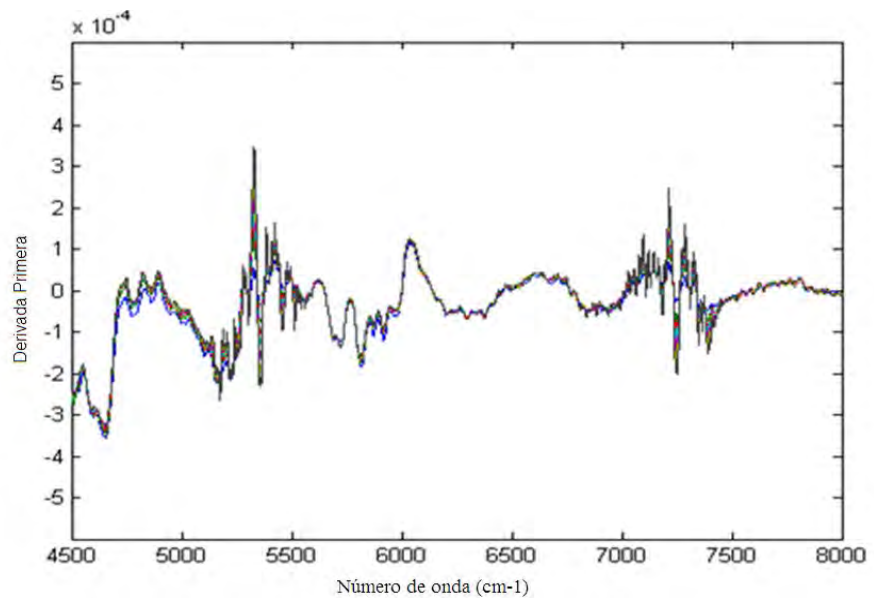


FIGURA 4.22. Derivada primera de los espectros de petróleo bruto con CCl_4 como *background*⁵⁰.

Fue realizado una última prueba comparando las mediciones espectrales al utilizar el CCl_4 y el MgO como *background*. Los resultados están presentados en la Figura 4.23. Utilizando CCl_4 como *background* se obtienen absorbancias positivas en relación al MgO , indicando que el CCl_4 presenta una mejor absorptividad en el rango NIR, pero aun así estos resultados no son aceptables para el sistema en estudio.

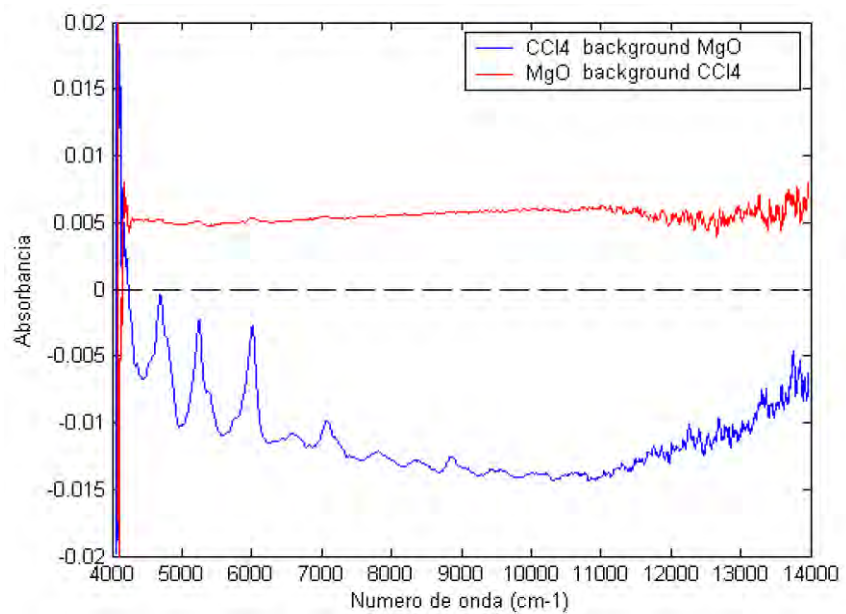


FIGURA 4.23. Espectros del CCl_4 y MgO con *backgrounds* MgO y CCl_4 respectivamente⁵⁰.

5. ESTIMACIÓN DE COSTOS

Una vez finalizado el estudio de las ventajas para el proceso a través de la aplicación de la espectroscopia NIR, pasaremos a analizar económicamente la implementación de este sistema en una refinería.

El petróleo procesado peruano está compuesto por una mezcla de petróleo de diferentes calidades, de acuerdo al tipo de corte comercial que se desee priorizar.

Mediante un análisis de costos de la implantación de un nuevo proyecto podemos tener conocimiento de la viabilidad económica de la aplicación de sensores NIR en planta, contemplando que esta ejecución es una inversión y no un gasto.

El objetivo de la aplicación de la espectroscopia NIR no es el de substituir a la curva TBP, y si el de complementar y facilitar los cálculos de refino y simulación en una refinería de petróleo y con esto disminuir los costos de operación.

Antes de realizar el análisis de costos, realizaremos un estudio de la implementación del sistema NIR a través de las variables del proceso.

5.1.VARIABLES DE DECISIÓN DEL PROCESO

Un aspecto de vital importancia para el planeamiento de la producción de planta es la formulación de los modelos del proceso. Para esto, la definición de las variables de decisión, es indispensable, pues son estas variables las que describen el desempeño económico del proceso en el modelo de planeamiento. Usar variables que no tengan un impacto en el desempeño económico del proceso puede llevar a resultados sub óptimos (desempeño del proceso subestimado), por otro lado, adicionar variables que no afecten considerablemente el desempeño económico del proceso puede llevar a un costo

computacional elevado en la solución de un modelo de planeamiento de la producción (incremento innecesario de las variables de decisión).

Las temperaturas de corte (*TBP cut points*) de los productos de destilación atmosférica son una de las variables operacionales que más afectan el desempeño económico de las unidades de destilación, esencialmente por que ellas tienen un efecto directo en los rendimientos y en las propiedades de los productos. De hecho, las temperaturas de corte son comúnmente usadas en la operación para controlar tanto la eficiencia de separación entre los productos adyacentes como los requerimientos en las propiedades de los productos obtenidos. Por otro lado, en refinerías que tienen disponible más de un crudo para procesar, como en el caso de las refinerías peruanas, es muy importante poder seleccionar aquellos crudos que tengan un mayor margen de lucro. La Figura 1.1 muestra el esquema de refinación de refinería La Pampilla, donde muestra los cortes comerciales que actualmente procesa.

La finalidad de este capítulo de la tesis es realizar la evaluación económica de la implementación de un sistema NIR en una refinería peruana, en la que fue tomada el esquema de la refinería La Pampilla. No se pretende crear un modelo matemático de costos del proceso, por lo que simplificaremos los cálculos considerando que fueron obtenidos mejoras en el rendimiento y estimativas de las propiedades de cada producto en la unidad de destilación primaria, mejorando el control de temperaturas de corte, calidad del producto en tiempo real, que llevaría a una reducción de costo de operación. Inclusive se prevé reducción en la energía necesaria en los hornos, que produciría un gran beneficio económico y ambiental.

5.2.CÁLCULO DE LOS RENDIMIENTOS Y PROPIEDADES DE LOS PRODUCTOS

El cálculo de la estimativa de los rendimientos y propiedades de productos de un proceso de producción es un aspecto crítico en la formulación de los

modelos de proceso. Son necesarios datos confiables para que el modelo de planeamiento de la producción pueda ser resuelto en un tiempo adecuado. Por otro lado, los datos de caracterización requeridos para la estimación de estos rendimientos y propiedades deben ser accesibles en la refinería (curva de destilación y curva de distribución de propiedades en el caso de la destilación).

Los rendimientos y las propiedades de los productos son obtenidos por el tipo de crudo procesado (ligero, medio o pesado), además de las condiciones operacionales del proceso como temperatura del crudo a la salida del horno, temperaturas de corte entre los productos adyacentes, tasas de reflujo, etc.

5.2.1. Información de las fracciones ligeras

Cuando son realizados los cálculos de una simulación del proceso de destilación, un aspecto determinante en la adopción de las estrategias para introducir los resultados de la caracterización de petróleo, es la forma como es tratada la composición de compuestos ligeros de la carga del proceso. Normalmente la fracción de compuestos ligeros es desconocida o de difícil estimación.

Es importante recordar que las curvas TBP medidas en laboratorio comenzaban en 28°C, pero en la construcción de los modelos NIR en la previsión de la curva TBP, resultados satisfactorios fueron solamente obtenidos a partir de 75°C, señalando que las regiones extremas de la curva presentan mayores desvíos.

Por otro lado, en la determinación de las curvas SimDis en laboratorio el problema de pérdida de volátiles es más difícil de ser evitado. Solo como ejemplo, en el proceso de acondicionamiento de muestra ya ocurren pérdidas de volátiles, lo que afectará el resultado de todos los cortes posteriores.

5.2.2. Base de Diseño

El diseño esta prevé el procesamiento en la unidad de destilación primaria I (UDP I) con una crudo de alimentación de 25,3 grados API, que es la densidad promedio de los crudos con los que fueron construidos los modelos matemáticos PLS (4.1.).

La Tabla 5.1 presenta sus productos con temperatura de corte respectivos.

TABLA 5.1. Temperaturas de corte de una unidad de la destilación primaria UDP I.⁶⁶

| Producto | Corte TBP (°C) |
|----------------------------|-----------------------|
| Gases y gasolina | PI – 140 |
| Nafta | 140 – 160 |
| Kerosene | 160 – 260 |
| Diesel | 260 – 355 |
| Gasoil | 355 – 365 |
| Residuo Atmosférico | 365 - PF |

5.2.3. Modificaciones proyectadas

El proyecto prevé realizar modificaciones en la sección de alimentación inicial proceso, en el sección denominada “área fría” pues la temperatura oscila entre 30 y 50°C. Se encuentra después del desembarque y antes de llegar a la desaladora.

En la Figura 1.1 está localizada entre la unidad de depósito de crudo y la UDP I. La Figura 5.1 presenta una visión ampliada del esquema de implementación en la línea de proceso.

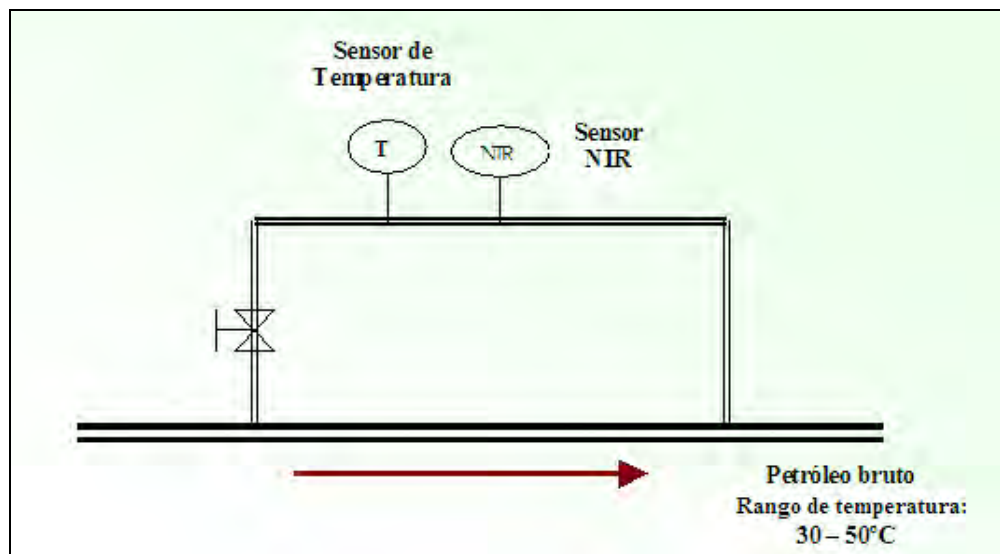


FIGURA 5.1. Esquema de la implementación del sensor NIR en línea, en la zona denominada “área fría” (30 - 50°C)⁴⁹.

5.3.ESTIMACIÓN DE COSTOS

La inversión total exigida para un nuevo proceso puede ser dividido en cinco partes: inversión en planta, inversión en las utilidades, inversión en las obras civiles, tasas de ingeniería y capital de giro. En este trabajo no fueron contabilizados los costos en obras civiles. El costo de un equipo específico es función de: dimensión, material de construcción, presión y temperatura de operación. El costo es frecuentemente presentados como un costo versus capacidad del equipo o expresado como una función de su potencia.

$$C_E = C_B * \left(\frac{Q}{Q_B}\right)^M * f_m * f_T * f_P \quad (5.1.)$$

Donde:

C_E → es el costo del equipo con capacidad Q .

C_B → es el costo conocido de un equipo con capacidad conocida Q_B .

M → es una constante que depende del tipo de equipo.

f_m → es factor de corrección del material de construcción

f_P → es factor de corrección de presión de operación

$f_T \rightarrow$ es factor de corrección de temperatura de operación.

Para la obtención de datos de estos factores, existen diversas literaturas abiertas de equipos industriales y de ingeniería^{52, 61, 63}.

Según Towler⁶³ colocó otra forma de cálculo de costos de los equipos a través de una correlación lineal:

$$C_e = a + b \cdot S^n \quad (5.2.)$$

Donde:

- C_e es el costo del equipo
- “a” y “b” son constantes de costos
- S es un parámetro de referencia (Ej.: intercambiador de calor, área total, etc.)
- “n” es un exponente que depende del tipo de equipo.

Adicionando al costo de equipo, tenemos el costo de instalación, tubulación y válvulas, sistema de control, sistemas eléctricos, sistema de seguridad, honorarios de ingeniería y contingencias.

Existen también los costos con las utilidades: generación de electricidad, generación y distribución de vapor, tratamiento de agua, sistema de enfriamiento, tratamiento de efluentes, sistema de compresión de gas, sistema de protección y sistema de combate de incendio.

El costo total de inversión en planta (CF), puede ser obtenido multiplicando los diversos factores que componen una planta de proceso por el costo individual de cada equipo (CE), a través de la ecuación 5.3 mostrada abajo.

Estos factores son visualizados en la Tabla 5.2, tomados como referencia de Smith⁶¹.

$$\begin{aligned}
C_F = \sum_i & ([f_M * f_T * f_p * (1 + f_{pip})] * C_{E,i}) \\
& + (f_{ER} + f_{inst} + f_{elec} + f_{util} + f_{OS} + f_{build} + f_{SP} + f_{dec} \\
& + f_{cont} + f_{WS}) * \sum_i C_{E,i}
\end{aligned}
\tag{5.3.}$$

Donde:

f_{ER} → es el costo con el montaje de equipos

f_{inst} → es el costo de instrumentación y control

f_{elec} → es el costo con instalación eléctrica

f_{util} → es el costo de las utilidades

f_{pip} → es el costo de tubulación

f_{cont} → es el costo de contingencias

f_{dec} → es el costo de diseño e ingeniería

f_{WS} → es el costo con capital de giro,

f_{OS} → es el costo con off-sites

f_{built} → es el costo de construcción

f_{sp} → es el costo en la preparación del local

Fueron realizados los cálculos de costo de inversión en la planta de las modificaciones proyectadas, con los principales equipos a ser adquiridos, con los precios mostrados en la tabla 5.3 y siguiendo las ecuaciones 5.1 y 5.3.

Obtenemos que el costo de inversión total sería de 553725,00 dólares americanos. Las modificaciones a ser efectuadas no prevé modificar la cantidad de operadores actuales, mas si su capacitación.

El manejo operativo de los equipos NIR y la recolecta de datos son sencillos de ser aplicados. El mantenimiento preventivo y correctivo solo se efectuaría con el programa de mantenimiento habitual de las unidades de proceso de la refinería.

TABLA 5.2. Factores de estimación de costos de equipos y construcción de planta⁶¹.

| | PROCESO CON FLUIDO |
|--------------------------------------|---------------------------|
| COSTOS DIRECTOS | |
| Entrega de equipos | 1 |
| f_{ER} | 0,4 |
| f_{pip} | 0,7 |
| f_{inst} | 0,2 |
| f_{elec} | 0,1 |
| $f_{útil}$ | 0,5 |
| f_{OS} | 0,2 |
| f_{build} | 0,2 |
| f_{sp} | 0,1 |
| Costo total de instalación y equipos | 3,4 |
| COSTOS INDIRECTOS | |
| f_{DEC} | 1,0 |
| f_{CONT} | 0,4 |
| Costo total de capital fijo | 4,8 |
| CAPITAL DE GIRO | |
| f_{ws} | 0,7 |
| Costo total de capital | 5,8 |

Este sistema no posee emisiones atmosféricas, de efluentes o de residuos sólidos, ni produce ruidos intensos a ser consideradas como foco contaminante en las normas ambientales actuales, por lo que el proyecto también no incluye este aspecto.

TABLA 5.3. Costo de los equipos y costo total de capital fijo

| EQUIPOS | COSTO (\$ Dólares) |
|---------------------------|---------------------------|
| Equipo NIR – ABB | 90000,00 ^{a,b} |
| Sensores NIR (2 unidades) | 36000,00 ^a |
| Fibra óptica (200 m) | 12000,00 ^a |

^(a) Adicionado el 20% por costo de internación e importación al Perú

^(b) Incluye software, computadora e interface para las fibras ópticas.

El área de influencia del proyecto se ha determinado en 10 m de radio a la redonda, tomando como punto central la ubicación de la línea de carga del crudo donde será ubicado el sensor NIR. Por tanto, cualquier impacto caerá dentro de los límites de la refinería y no afectará a poblaciones vecinas.

Para proteger el sistema del ambiente físico, como clima, humedad, precipitaciones fluviales, sismos o irradiación solar, estará dentro de una caja metálica con abertura móvil frontal y superior, para inspecciones de rutina.

6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.1. CONCLUSIONES

- 6.1.1. La espectroscopia de infrarrojo cercano (NIR), mostró ser una importante herramienta para la caracterización en la evaluación de los crudos que se procesan en una refinería de petróleo, con buenas perspectivas de realización de análisis “on line” en tiempo real: ambas técnicas de destilación (TBP y SimDis) fueron correlacionadas con éxito con los espectros NIR, a través de modelos lineales (PLS) y no lineales (redes neurales).
- 6.1.2. Los sensores NIR utilizados: ATR y transmitancia, con la metodología descrita, muestra que el sensor ATR no es adecuado para este sistema en estudio.
- 6.1.3. El análisis de costos muestra que el sistema a ser implementado no presenta costos de inversión elevados, teniendo en cuenta que las modificaciones a ser realizadas no prevé modificar la cantidad de operadores actuales, ya que el manejo operativo de los equipos NIR y la recolecta de datos son sencillos de ser aplicados. Además de ello, el mantenimiento preventivo y correctivo solo se efectuaría con el programa de mantenimiento habitual de las unidades de proceso de la refinería.
- 6.1.4. Teniendo en cuenta que el estudio de la espectroscopia NIR para petróleo crudo y sus productos, ha ido creciendo desde la década de los ochenta y que su aplicación real en refinerías brasileras en los últimos años en cortes de diesel fue realizado con éxito, puede predecir que la aplicación de esta técnica en refinerías peruanas serán obtenidos resultados similares, pudiendo ser usado en el control de calidad de los productos de petróleo y en la optimización de las condiciones de

operación, dando como consecuencia una ganancia considerable en costos y tiempos de producción.

6.2.RECOMENDACIONES

- 6.2.1. Con el desarrollo de las nuevas metodologías de caracterización aplicadas en el presente trabajo, para la caracterización de petróleo bruto, su continuación tendría dos objetivos importantes: primero colocar los modelos construidos basados en NIR a un simulador del proceso, como el Hysys, para reforzar la viabilidad de la técnica en el área industrial.

- 6.2.2. Segundo, levantar un sistema de circuito cerrado, donde el petróleo procesado en la refinería pueda circular con la posibilidad de variación de temperatura, razón volumétrica y dirección de carga, con el objetivo de aplicar las metodologías realizadas en laboratorio o sistema “off line”, en un esquema “on-line” del proceso, que implicaría el desarrollo de una nueva metodología de optimización de una unidad de destilación atmosférica.

7. REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA

1. APICELLA, B., CIAJOLO, A., TREGROSSI, A. Fluorescence Spectroscopy of complex aromatic mixtures. *Anal. Chem.* 76, 2138-2143., 2004.
2. ASKE N., KALLEVIK H., SJÖBLOM J., Determination of Saturate, Aromatic, Resin, and Asphaltenic (SARA) Components in Crude Oils by Means of Infrared and Near-Infrared Spectroscopy, *Energy & Fuels* 15, p. 1304 – 1312, 2001.
3. ASTM - METHOD D1298 *Practice for Density, Relative Density (Specific Gravity), or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method*, in Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Material Philadelphia, PA, vol.05.01. 1997.
4. ASTM - METHOD D2887 *Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography*, in Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Material Philadelphia, PA, vol.05.02.,1997.
5. ASTM - METHOD D2892. *Standard Test Method for Distillation of crude petroleum (15 – theoretical plate column)*, in Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Material Philadelphia, PA, vol.05.01., 1997.
6. ASTM - METHOD D5236. *Standard Test Method for Distillation of Heavy hydrocarbon mixtures (Vacuum Potstill method)* in Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Material Philadelphia, PA, vol.05.01.,1997.
7. ASTM - METHOD D5307 *Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography*, in Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Material Philadelphia, PA, vol.05.03., 1997.
8. BACAUD, R. & ROULEAU, L. Coupled simulated distillation – mass spectrometry for the evaluation of hydroconverted petroleum residues. *J. Chromatog. A.* 750, p. 97 – 104. 1996.

9. BAUGHMAN, E. H.; VAN HARE, D. R.; VICKERS, G. H. Nir Calibration: Why is it so hard in reality and so easy in feasibility studies? *NIR News*, vol. 4 (6), p. 10 – 11. 1993.
10. BEHRENBRUCH P. AND DEDIGAMA T., “Classification and characterization of crude oils based on distillation properties”; *Journal of petroleum science and engineering* 57, 166 – 180. 2007
11. BOKOBZA, L., Near Infrared Spectroscopy. *J. Near Infrared Spectrosc.*, 6, p. 3 – 17, 1998.
12. BROWN, C. E., NELSON, R. D., FINGAS, M. F., MULLIN, J. V. Laser Fluorosensor overflights of the Santa Barbara Oil Seeps. *Spill Science and Technology Bulletin*, 3(4), 227-230, 1996.
13. CANECA, A. R., PIMENTAL, M. F., GALVÃO R. K. H., DA MATTA, C. E., DE CARVALHO, F. R., RAIMUNDO, I. M., PASQUINI, C., ROHWEDDER, J. J. R. (2006). Assessment of infrared spectroscopy and multivariate techniques for monitoring the service condition of diesel-engine lubricating oils. *Talanta*, 70, 344-352.
14. CHUNG, H.; KU, M – S.; LEE, J – S. Comparison of near – infrared and mid – infrared spectroscopy for the determination of distillation property of kerosene. *Vib. Spectrosc.*, 20, p. 155 – 163. 1999.
15. CHUNG H. E KU, M.S., Comparison of Near – Infrared, Infrared, and Raman Spectroscopy for the analysis of Heavy Petroleum Products, *J. Applied Spectrosc.*, Vol.54, Num 2, p. 239 – 245, 2000.
16. CHUNG, H. Applications of Near-Infrared Spectroscopy in Refineries and Important Issues to Address. *App. Spect. Rev.*, 42: 251-285, 2007.
17. DURAND, J. P. Le role de la CPG dans l’industrie pétrolière et la petrochimie. De l’analyse détaillée des hydrocarbures à la distillation simulée. *Analisis*, 26, N 1, p. M17 – M21, 1998.
18. DURAND, J.P.; BRÉ, A.; BÉBOULÉNE, J. J.; DUCROZET, A.; CARBONNEAUX, S.; *Journal Chromatogr. Sci.*, 36, 431 – 438, 1999.
19. EIKREM, L.O. Process Fourier Transform infrared spectroscopy, *Anal. Chem.*, 9, 107 - 109, 1990.

20. ESPINOSA, A., LAMBERT, D., VALLEUR, M. Use NIR technology to optimize plant operations. *H. Processing (international ed.)*, 74, p. 86 – 94. 1995.
21. FALLA, F. S., LARINI, C., LE ROUX, G. A. C., QUINA, F. H., MORO, L. F. L., NASCIMENTO, C. A. O., Characterization of crude petroleum by NIR, *Journal of petroleum science and engineering*, 127 – 137, 2005.
22. FALLA, F.S. Aplicação da espectroscopia de infravermelho próximo na caracterização do petróleo. Simulação de uma unidade de destilação atmosférica, 2006. Tese Doutorado – Escola Politécnica – Universidade de São Paulo, 2006.
23. FAHRENFORT, J. Attenuated Total Reflection - A new principle for the production of useful infra-red reflection spectra of organic compounds, *Spectrochim. Acta*, 17, p. 698 to 709, 1961.
24. GELADI, P. KOWALSKI, B.R.; Partial Least Squares Regression: a Tutorial; *Anal. Chim. Acta* 185, 1 – 17, 1986.
25. GUANGJUN, T.; ZHIYONG, W.; XUHUI, T.; YONGHONG, L.; JINSHAN, S. Parameterization of three-dimensional fluorescence spectra based on singular values and oils clustering analysis. *Proceedings of SPIE*, v.6280, 628032, 2006.
26. HAALAND, D.M., THOMAS, W.V. Partial least-squares methods for spectral analyses. Relation to other quantitative calibration methods and the extraction of qualitative information. *Anal. Chem.* 60 (11), p. 1193-1202, 1988.
27. HANNISDAL A., HEMMINGSEN P.V. AND SJÖBLOM J., Group-Type Analysis of Heavy Crude Oils Using Vibrational Spectroscopy in Combination with Multivariate Analysis, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, p. 1349 – 1357, 2005.
28. HART, J. R.; NORRIS, K. H. & GOLUMBIC, C. Determination of the moisture content of seeds by near – infrared spectroscopy of their methanol extracts. *Cereal Chem.* 39, 94 – 99. 1962.
29. HARRICK, N.J. Internal Reflection Spectroscopy, *Harrick Scientific Corporation Third Printing* 1987.

30. HIDAJAT, K.; CHONG S.M., Quality characterisation of crude oils by partial least squares calibration of NIR spectral profiles, *J. Near Infrared Spectrosc.*, 8, p. 53 – 59, 2000.
31. HOBSON, G. D. Modern petroleum technology. John Wiley & Sons, 1984.
32. HONG – FU, Y., XIAOLI, C., HAORAN, L., YUPENG, X. Determination of multi-properties of residual oils using mid – infrared attenuated total reflection spectroscopy. *Fuel* 85, p. 1720 – 1728. 2006.
33. HONIGS, D. E., HIRSCHFELD, T. B., HIEFTJE, G. M. Near – infrared determination of several physical properties of hydrocarbons. *Anal. Chem.* 57, p. 443 – 445. 1985b.
34. INSPECTRA S. A. Plan de manejo ambiental. Proyecto RLP 10 “Modificaciones en unidades de UDP I/UDV I – Refineria La Pampilla”. 2009.
35. JOKUTY, P., WHITICAR, S., WANG, Z., FINGAS, M., FIELDHOUSE, B., LAMBERT, P., MULLIN, J. Properties of crude oils and oil products, (2000)
36. KELLY, J. J.; CALLIS, J. B., Nondestructive analytical procedure for simultaneous estimation of the major classes of hydrocarbon constituents of finished gasolines, *Anal. Chem.* 62, p. 1444 – 1451 (1990)
37. KIM H. ESBENSEN, DOMINIQUE GUYOT, FRANK WESTAD AND LARS P. HOUMOLLER. Multivariate Data analysis – in Practice. An introduction to multivariate data analysis and experimental design, 5th edition (2006).
38. KOWALSKI, B.R., SEASHOLTZ, M. B., Recent developments in multivariate calibration. *Journal of chemometrics*, vol 5, p. 129 – 145, 1991.
39. LAMBERT, D., DESCALE, B., LLINAS, JR., ESPINOSA, A., OSTA, S., SANCHEZ, M., MARTENS, A. On line NIR monitoring and optimization for refining and petrochemical processes. *Analisis*, 23 (4), M9 – M13. 1995.
40. LITANI – BARZILAI, I.; SELA, I.; BULATOV, V.; ZILBERMAN, I.; SCHECHTER, I. On – line, remote prediction of gasoline properties by combined optical methods. *Anal. Chim. Acta*, 339, p. 193 – 199. 1997.
41. LÓPEZ-GEJO, J., ARAUJO-PANTOJA, P., FALLA-SOTELO, F., CARRILLO LE ROUX, G. A., QUINA, F. H., OLLER DO NASCIMENTO, C. A. Electronic and Vibrational Spectroscopy for Remote and On-line Analysis

- and Classification of Crude Petroleum. In: K. L. Montclair (Eds.), *Petroleum Science Research Progress*, Nova Science Publisher, p. 187-232 (2008)
42. MARTENS, H., NAES, T. "Multivariate Calibration", 1989.
 43. MIRABELLA, J.R., F.M. Internal reflection spectroscopy, *Appl. Spectrosc. Rev.* 21, 45 – 178, 1985.
 44. MULLINS, O. C., RODGERS, R. P., WEINHEBER, P., KLEIN, G. C., VENKATARAMANAN, L., ANDREW, A. B., MARSHALL, A. G. Oil Reservoir characterization via crude oil analysis by downhole fluid analysis in oil wells with visible-near-infrared spectroscopy and by laboratory analysis with electrospray ionization Fourier Transform Ion Cyclotron resonance mass spectrometry. *Energy and Fuels*, 20, 2448-2456, 2006.
 45. MULLINS, O. L., DAIGLE, T., CROWELL, C., GROENZIN, H., JOSHI, N. B. Gas Oil ratio of live crude oils determined by near-infrared spectroscopy. *Appl. Spectrosc.* 55(2), 197-201, 2001.
 46. NAES, T. & ISAKSSON, T. Some aspects of scatter – correction in calibration. Part I. NIR news, vol. 5 (2), p. 4 – 5; 15. 1994b.
 47. NASCIMENTO C. A. O. e GUARDANI, R. Programa para preparação de dados, ajuste e simulação de Redes Neurais. Departamento de Engenharia Química da EPUSP, 1998.
 48. OLIVEIRA, F. C. C., BRANDÃO, C. R. R., RAMALHO, H. F., DA COSTA, L. A. F., SUAREZ, P. A. Z., RUBIM, J. C. Adulteration of diesel/biodiesel blends by vegetable oil as determined by Fourier transform (FT) near infrared spectroscopy. *Anal. Chim. Acta*, 587, 194-199, 2007.
 49. PANTOJA, P. A. Aplicação da espectroscopia de infravermelho próximo na caracterização da carga de petróleo para o processo de destilação atmosférica, 2006, Dissertação Mestrado – Escola Politécnica – Universidade de São Paulo, 2006.
 50. PANTOJA, P. A. Caracterização do petróleo por técnicas espectroscópicas e sua utilização na avaliação e desenvolvimento de métodos de inferência em processo de refino, 2010, Tese de Doutorado – Escola Politécnica – Universidade de São Paulo, 2010.

51. PANTOJA, P.A., FALLA-SOTELO, F., GATTI, A. C., CIRIACO, M.F., KATATA, A. C., CARRILLO LE ROUX, G. A., OLLER DO NASCIMENTO, C. A. Improving accuracy of refinery optimization by the on-line characterization of crude oil. In: Computer Aided Chemical Engineering Amsterdam. Elsevier 2009, v27. Pag. 339 – 344. 2009.
52. PERRY, J. H. Chemical Engineer Handbook. 4th Ed. McGraw – Hill Book Company. 1963.
53. PROYECTO RLP 10 – PLAN DE MANEJO AMBIENTAL: Modificaciones en unidades de UDP I/ UDV I – Refinería La Pampilla. INSP – 093 – 08 – PA – N – 001 – B. 2009.
54. RAI, J. E., VILLALANTI, D. C., SUBRAMANIAN, M., WILLIAMS, B. Application of High – Temperature Simulated Distillation to the residuum oil supercritical extraction process in petroleum refining. J. Chromatog. SC., 38, p. 1 – 5, 2000.
55. ROSS, R. T AND LEURGANS, S. Component resolution using multilinear models. Biochem. Spect. 246 (1995) 679.
56. ROUSSIS, S. G., FITZGERALD, W. P. Gas chromatographic simulated distillation – mass spectrometry for the determination of the boiling point distribution of crude oils. Anal. Chem., 72, p. 1400 – 1409, 2000.
57. SAVITZKY, A. & GOLAY, M. J. E. Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures. Anal. Chem. 36 (8), p. 1627 – 1638. 1964.
58. SHARMA, B. K., SAROWHA, S. J., BHAGAT, S. D., Chromatographic characterization of high boiling petroleum fractions. J. Sep. Sci., 26, p. 1657 – 1664, 2003.
59. SIESLER, H. W.; OZAKI, Y.; KAWATA, S.; HEISE, H. M. Near – Infrared spectroscopy. Principles, Instruments, Applications. Wiley – VCH. 2002.
60. SKOOG, D.A. ,Holler, J.F., Nieman, T.A. Principios de Análisis Instrumental, *Quinta Edición* 2001.
61. SMITH R., Chemical Process Design and Integration. 111 River Street, Hoboken, NJ 07030, USA, 2005.

62. SUELVES, I., ISLAS, CARLOS A., HEROD, ALAN A., KANDIYOTI, RAFAEL, Comparison of fractionation methods for the structural characterization of petroleum residues. *Energy and Fuel*, (15), pag. 429 – 437, 2001.
63. TOWLER, G. & SINNOT, R. Chemical Engineering design. Principles, practice and economics of plant and process design. 1° Ed. USA. Elsevier, 2008.
64. WANG, Z.; FINGAS, M.; PAGE, D. S., Oil spills identification (Review). *J. Chromatogr.*, 843, p. 369 – 411, 1999.
65. WILT B. K., WELCH W. T. AND RANKIN G. J. Determination of asphaltenes in petroleum crude oils by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Energy and Fuels*, 12, pp. 1008 – 1012, 1998.
66. WAUQUIER, J. P. Petroleum refining: crude oil, petroleum products, process flowsheets. Vol 1. Edition Ophrys. 2004.
67. WUITHIER, P. AND PERRET, J. El petróleo: Refino y tratamiento químico. Publicaciones del Instituto Francés del Petróleo. Publicación español, Cepsa 1971.

APÉNDICE

REDES NEURALES

Uno de los recursos conocidos en ciencias exactas consiste en el ajuste de modelos matemáticos de datos experimentales. El caso más común es de regresión, sea lineal o no, para una única o varias variables independientes.

Los espectros obtenidos a través del infrarrojo cercano (NIR) nos proporcionaron valores cuantitativos de los componentes de la muestra. Tales informaciones químicas necesitan ser ajustadas a modelos matemáticos para permitan hacer una previsión de casos no experimentados en la práctica. Para obtener los modelos son utilizadas técnicas estadísticas multivariadas (conocidos como métodos quimiométricos). Entre los modelos de calibración multivariada se encuentran el MLR (*Multiple Linear Regression*), el PCR (*Principal components regression*) y el PLS (*Partial Least Squares*). Todos estos métodos asumen relación lineal de los datos instrumentales con la propiedad de interés. Sin embargo estas técnicas pueden encontrar problemas de no linealidades al adicionar componentes principales al modelo.

Las técnicas no lineares son métodos que buscan construir relaciones no lineales entre X e Y , y pueden ser paramétricos, no paramétricos o semi – paramétricos. Los métodos paramétricos relacionan las variables envueltas en el sistema a través de funciones paramétricas. En el caso del NIR, son métodos difíciles de aplicar por el grande número de variables y por la falta de conocimiento adecuado sobre el sistema en cuestión. Así los métodos no paramétricos son los más recomendados⁴². En este trabajo fueron aplicadas las redes neurales como método no paramétrico.

Las redes neurales son técnicas computacionales que presentan un modelo matemático inspirado en una estructura neural de organismos inteligentes y que adquieren conocimiento a través de la experiencia. Ellas se ajustan mejor a los datos

experimentales y tienen una mejor capacidad de reproducción (previsión). Poseen una regla de entrenamiento, donde los pesos de sus conexiones son ajustados de acuerdo con padrones presentados (aprenden a través de ejemplos). La arquitectura neural es típicamente organizada en capas, con unidades que pueden ser conectadas a las unidades de capa posterior.

Usualmente estas capas son clasificadas en tres grupos:

- Capa de entrada: donde los datos son presentados a la red.
- Capas intermediarias o ocultas: donde es realizado la mayor parte del procesamiento, a través de conexiones ponderadas, pueden ser consideradas como extractoras de características.
- Capas de salida: donde el resultado final es concluido y presentado.

Las redes neurales están también clasificadas de acuerdo con la arquitectura que fueron implementadas, topologías, características de sus nudos, reglas de entrenamiento y tipos de modelos.

Según Alves existen muchos tipos de redes neurales (RN), pero son dos clases las más usadas en ingeniería química:

- Red de capas múltiples, cuya información sigue una única dirección “*multilayer feedforward network*” (Figura A.1) y
- Red recursiva (*recurrent network*), cuyas informaciones de salida retornan a la entrada de la red neural (Figura A.2)

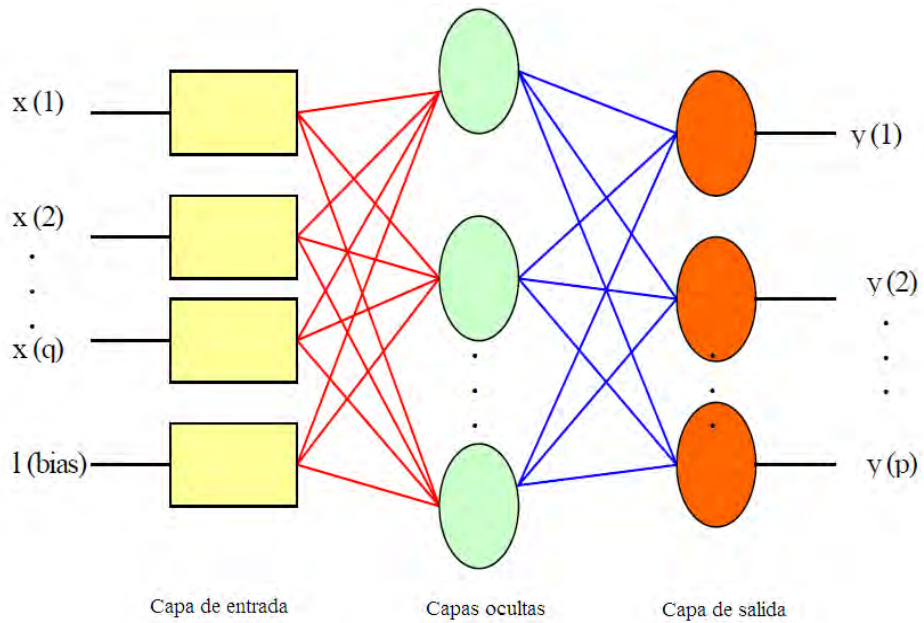


FIGURA A1. Red de múltiples capas – “*Multilayer feedforward network*”⁴³

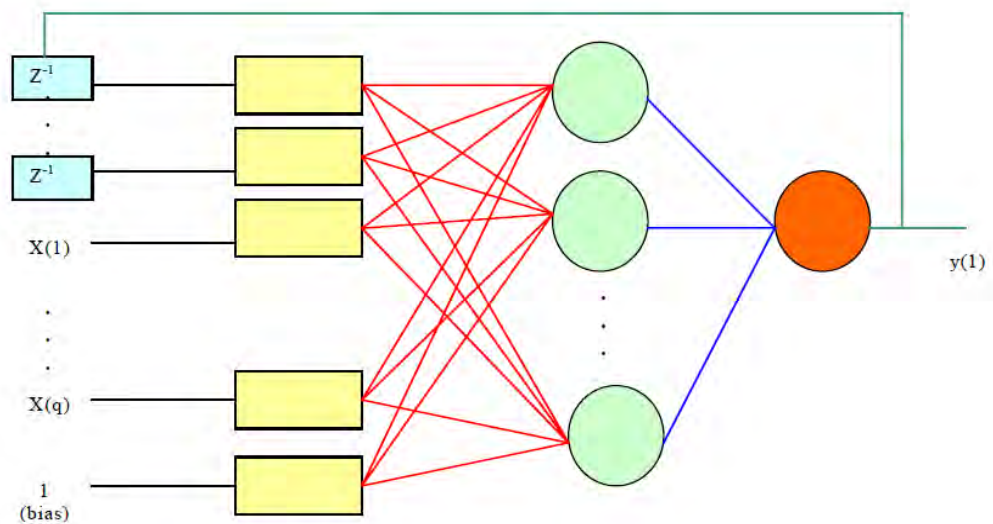


FIGURA A.2. Red neural recursiva – “*Recurrent Network*”⁴³

El modelo de red neural tiene varias neuronas conectadas por pesos que poseen capacidad de adaptación y que pueden ser organizados en estructuras paralelas. Por

este paralelismo, la falla de alguna neurona no causa efecto significativo en el desempeño de todo el sistema. Esto es llamado tolerancia a fallas.

La habilidad de adaptación y aprendizaje de la red neural por el ambiente, significa que los modelos de RN pueden hacer frente a datos imprecisos y en situaciones que no son totalmente definidas. Una red entrenada de manera razonable tiene la habilidad de generalizar lo presentado en la entrada que no esté presente en los datos conocidos por ella.

Otra característica significativa de las RN está en su habilidad de aproximar cualquier función continua no lineal de un grado de corrección deseado. Esta habilidad es útil para las correlaciones de controladores no lineares.

Metodología genérica y secuencial del entrenamiento de la red neural

Los pesos asociados a cada entrada de datos, minimizan el error calculado por la red neural, a través del cuadrado de la diferencia entre los valores experimentales y calculados, conforme la ecuación:

$$\min (E) = \min \left[\sum_{m=1}^r \sum_{k=1}^p (y_k^{(m)} - O_k^{(m)})^2 \right] \quad (a1)$$

Donde:

E – Residuo cuadrático

p – número de neuronas de la capa de salida

r – número de puntos del conjunto de entrenamiento

y_k – valor experimental

O_k – valor calculado por la RN en la capa de salida.

Los términos utilizados para expresar la secuencia de cálculos realizados para la determinación de estos pesos es el “entrenamiento de la red” y el conjunto de variables de entrada y de salida de la red, es denominada de “datos de

entrenamiento”. Para verificar la consistencia del ajuste, es utilizado un segundo grupo de variables, “datos de test”. La validación de la red es hecha a través de la simulación de un tercer conjunto de variables, no empleado en el entrenamiento o en el test de la red, evitándose problemas de sobreajuste.

Las principales etapas en el desarrollo del modelo de la red neural con sus ajustes realizados, siguen la siguiente secuencia:

- a) Análisis del proceso
- b) Construcción de la base de datos
- c) Configuración de una estructura de red neural
- d) Entrenamiento y aprendizaje de la red neural
- e) Test de validación de la red neural

Estructura matemática de la red y el algoritmo de aprendizaje

La red neural comúnmente empleada en el modelaje y simulación de procesos químicos es la red “*feedforward*”: RNFF. En esta red las neuronas de una capa son conectadas a todas las neuronas de la capa siguiente.

Cada información X que sale de una neurona de una capa i es ponderada por un dado peso W_{ij} y enviada a todas las neuronas de la siguiente capa j . La convergencia de la red neural está ligada al mejor desempeño posible del conjunto de pesos W . La red escogida posee tres capas: la capa de entrada de datos, la capa oculta (NH) y la capa de salida. La capa de entrada no realiza ningún procesamiento.

A fin de disminuir las dificultades de convergencia, todos los datos del conjunto de aprendizaje son normalizados. Además de los datos de entrada, se alimenta también un valor de referencia “bias” a la red. La Figura A.3 muestra una neurona de una capa j de la estructura de red.

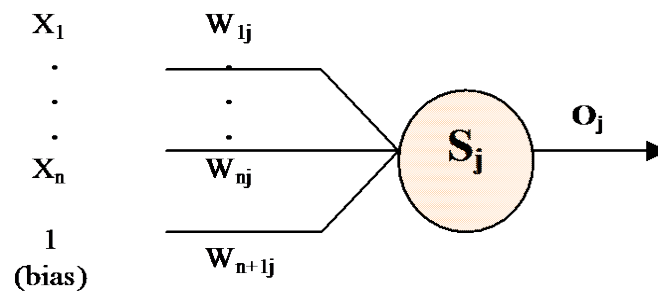


FIGURA A.3. Representación de una neurona de la capa “j”.

Todas las variables de entrada X_i son ponderadas con un valor W_{ij} y sumadas, conforme la ecuación a2:

$$S_j = \sum_{i=1}^n W_{ij} X_i + W_{n+1,j} \quad (\text{a2})$$

La salida de la neurona O_j es calculada por la expresión:

$$O_j = f(S_j) \quad (\text{a3})$$

La relación entre la entrada y la salida de las neuronas está dada por la función de tipo sigmoide:

$$f(\alpha) = \frac{1}{1 + e^{-\alpha}} \quad (\text{a4})$$

Hunt³⁶, presentaron otras formas de esta relación $f(\alpha)$, que dependiendo de la función de activación escogida, el intervalo de normalización de las funciones puede cambiar. El problema está en disminuir mucho el intervalo de normalización de los datos de la red neural, pues perdería su característica de capacidad de mapeo de sistemas no lineares, comportándose como una regresión multilinear.

El entrenamiento de una red neural consiste en la adaptación de los pesos W_{ij} aplicados sobre las informaciones entre las capas de neuronas, de forma de minimizar el error cuadrático¹.

El algoritmo más utilizado para determinar el conjunto de pesos W , es el de retro propagación, que es una derivación del gradiente descendiente y ha sido utilizado en la gran mayoría de trabajos publicados sobre redes neurales, aplicados a procesos químicos. Este peso es obtenido a partir de la minimización del residuo cuadrático, E , con respecto a los pesos W_{ij} . De esta forma, el gradiente $\partial E/\partial W_{ij}$ puede ser calculado y, por consecuencia, la dirección a ser seguida en el proceso de minimización del residuo. En cada paso de la optimización, m , la actualización de los pesos puede ser dada por la ecuación a5:

$$W_{ij}^{(m+1)} = W_{ij}^{(m)} + \Delta W_{ij}^{(m)} \quad (\text{a5})$$

La actualización puede ser realizada alternativamente, utilizando la técnica del “momento”, basada en la inclusión del término α , proporcional a la variación de los pesos, de modo que : $0 < \alpha < 1$ en la ecuación a6. El método de los momentos lleva en consideración el camino de entrenamiento pasado.

$$W_{ij}^{(m+1)} = (1 - \alpha).W_{ij}^{(m)} + \alpha \Delta W_{ij}^{(m)} \quad (\text{a6})$$

La diferencia entre el método del gradiente descendiente y el de “*backpropagation*” es que este ultimo usa apenas un subconjunto de datos entrada/salida de cada vez, mientras el método de gradiente tradicional emplea todos los datos del conjunto de aprendizaje. Para la capa de salida, la variación de los pesos referentes a las neuronas de salida “ k ”, incidentes sobre la salida de la neurona “ j ” de la capa oculta, a cada iteración “ m ” es dada por:

$$\Delta W_{ij}^{(m)} = \eta * f'(S_k)(Y_k^{(m)} + O_k^{(m)}) O_j^{(m)} \quad (\text{a7})$$

Para la capa oculta, la variación de los pesos referentes a la neurona oculta “j” incidente sobre la entrada X_i , en cada iteración “m”, está dada por:

$$\Delta W_{ij}^{(m)} = \eta * f'(S_j) \{ [\sum_k f'(S_k)(Y_k^{(m)} - O_k^{(m)}) W_{ik}^{(m-1)}] X_i^{(m)} \} \quad (a8)$$

En las dos ecuaciones anteriores, f' es la derivada de la función sigmoideal, dada por:

$$f'(z) = [e^{-z}/(1+e^{-z})^2] \quad (a9)$$

Y η es un factor de amortecimiento o aceleración, que puede ser utilizado para evitar pasos excesivamente grandes en el proceso de minimización, que pueden causar divergencia en la función objetivo. Existen trabajos que sugieren que este factor tenga valores menores a 0,2 e otros, valores mayores, inclusive mayores que la unidad. Existen trabajos que intentan acelerar el entrenamiento cuando el residuo cuadrático tiene la tendencia a disminuir y a desacelerar el entrenamiento cuando el residuo cuadrático tiene tendencia a aumentar (Nascimento et al., 1992). En las redes neurales también es posible mejorar significativamente la calidad del entrenamiento alterándose la forma en que el factor de amortecimiento varíe a lo largo del tiempo.

Las redes neurales vienen ganando cada vez mayores seguidores, de modo que las investigaciones en esta área están evolucionando conforme pasan los años, por lo tanto, esto lo vuelve una tecnología bastante prometedora para el desarrollo de aplicaciones utilizando inteligencia artificial.

ANEXO

Resultados de las curvas de destilación SimDis calculados por redes neurales. Grupo de Test (TS). Comparación de curvas experimentales y calculadas por el modelo.

