Revista Colombiana de Física, Vol. 43, No. 3 de 2011.

Uso de Análisis Multivariado En La Determinación SARA De Crudos Por Espectroscopia NIR

Multivariate Analysis To SARA Determination In Crudes By NIR Spectroscopy

C. Lamus [a,b], A. Guzman [b], B. Murcia [b], R. Cabanzo [a], E. Mejía-Ospino [a*]

[a] *Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular. Universidad Industrial de Santander, A.A 678 Bucaramanga, Colombia.*
[b] *Instituto Colombiano del Petróleo ICP. Piedecuesta. Colombia.*

Recibido 30.03.10; Aceptado 05.09.10; Publicado en línea 04.10.11.

Resumen

Las normas ASTM D2007 y ASTM D6560 son métodos de ensayo que cubren un procedimiento para separar cuantitativamente la muestra de hidrocarburo, en cuatro clases de grupos químicos; saturados, aromáticos, resinas y asfáltenos, llamadas fracciones SARA. Aplica para crudos de petróleo con puntos de ebullición no menores a 260°C. Esta limitación impide comparar crudos livianos con crudos pesados en base a un estándar consistente. En este trabajo se ha demostrado que la espectroscopia de Infrarrojo Cercano (NIR) puede predecir la composición SARA, incluyendo el análisis de Nafta y Keroseno del crudo, que tienen puntos de ebullición menores de 260°C. Veinte crudos Colombianos fueron utilizados para el desarrollo de los modelos de calibración por regresión de mínimos cuadrados parciales (PLS). La metodología propuesta es 500 veces más rápida que el método estándar, que toma cerca de 48 horas. Los resultados mostraron una alta repetibilidad y una buena correlación con los datos del método por Cromatografía de absorción en Silica-Gel

Palabras clave: SARA, Crudos, Nafta, Keroseno, PLS, Cromatografía de absorción en Silica-Gel

Abstract

Standard tests methods ASTM D2007 y ASTM D6560 cover a procedure for quantitatively separating the oil sample into four classes of chemical groups; saturates, aromatics, resins and asphaltenes, called SARA fractions. This standard method is used on crude oil with initial boiling point of at least 260°C. This restriction prevents compare light crude with heavy crude on the basis of a consistent standard. It has been shown in this work that near-infrared (NIR) spectroscopy can predict the composition SARA, including the analyses Naphtha and Kerosene of crude oil, that has initial boiling point of least than 260°C. Twenty Colombian crudes were used to develop calibration models by partial least-squares (PLS) regression. The proposed methodology is five hundred times faster than standard methods, which takes about 24 hours. The results showed a high repeatability and a good correlation with the Clay-Gel Absorption Chromatographic Method data.

Keywords: SARA, Crude oil, Naphtha, Kerosene, Clay-Gel Absorption Chromatographic Method

PACS: 89.30.aj, 82.80.Gk, 36.20.Ng, 02.50.-r

© 2011 Revista Colombiana de Física. Todos los derechos reservados.

1. Introducción

Durante el proceso de refinación se considera muy importante la caracterización química de los crudos, para el monitoreo, selección de condiciones operacionales y control de calidad de las etapas involucradas [1,2]. En Colombia, en Ecopetrol particularmente, se mantienen

* emejia@uis.edu.co

rutinas en los laboratorios como apoyo a los proyectos de seguimiento e investigación.

En la caracterización de fracciones pesadas, es usado normalmente el análisis SARA. La fortaleza de éste método radica en que analiza la muestra entera, permitiendo la comparación entre hidrocarburos de la misma naturaleza en base a un estándar consistente. Sin embargo existen algunas limitaciones en éste análisis; entre ellas, las pérdidas significativas de compuestos volátiles en muestras con puntos de ebullición inicial por debajo de 260°C y los prolongados tiempos de respuesta.

En este trabajo, se ha elaborado una metodología para predecir rápidamente el análisis SARA en crudos del petróleo, apoyado en la espectroscopia NIR, la cual proporciona resultados comparables con los obtenidos mediante la Cromatografía de absorción en Silica-Gel.

La metodología propuesta para la predicción del análisis SARA en crudos del petróleo, mediante las correlaciones de los espectros NIR, tiene algunas características específicas; En primer lugar, Apoyados en datos de las caracterización tipo III de más de 30 crudos de Ecopetrol, se ha logrado observar una marcada relación entre las pérdidas de fracciones livianas obtenidas en el análisis SARA y los rendimientos de las fracciones de Nafta y Keroseno del crudos. Con esta información se ha ampliado el uso del análisis SARA hasta crudos supe-ligeros (>39 °API), incluyendo para la cuantificación total, el análisis PIANO de las Naftas y los Aromáticos Totales del Keroseno. En segundo lugar, no se realiza pre-tratamiento de la muestra antes de la medición por NIR. En tercer lugar, la intervención del operador especializado y el consumo de reactivos son mínimos, lo que disminuye el costo de operación de los análisis. Por último, la metodología propuesta es 500 veces más rápida que el método estándar, que toma cerca de 48 horas. Una de las principales razones que llevaron a proponer el presente trabajo ha sido, Predecir el análisis SARA hasta crudos supe-ligeros, de manera detallada y confiable en muy corto tiempo.

En este estudio, se han empleado veinte crudos con grados API entre 18,5 hasta 49,1. El análisis SARA de estos crudos por cromatografía de absorción en silica gel, ha mostrado variaciones en saturados de casi el 40%, en aromáticos del 17%, en resinas y asfáltenos alrededor del 14%. Los espectros NIR se correlacionaron con los datos del análisis SARA, utilizando la técnica PLS (Partial Least Squares). Los modelos resultantes reproducen con bastante exactitud el análisis SARA, demostrando la viabilidad técnica de la metodología propuesta.

2. Antecedentes

Existen muchas aplicaciones que demuestran el éxito de los métodos basados en la combinación de la espectroscopia NIR con las técnicas de calibración multivariante para la predicción de propiedades físicas y químicas en productos derivados del petróleo. Por lo tanto, Özdemir *et al* [3] y Bohács *et al* [4] correlacionan el número de octanos de gasolinas con sus espectros NIR, usando la técnica PLS. Guchardi *et al* [5] en cambio, empleo NIR con métodos de regresión lineal múltiple (MLR) en la determinación del contenido de metanol y metil-tertbutil éter (MTBE) en gasolinas. Los resultados obtenidos en éstos trabajos fueron buenos en comparación con el método estándar de referencia, sin embargo, el método de regresión MLR, utilizado limita el número de frecuencias que se pueden emplear al número de muestras analizadas, un gran inconveniente cuando se trata de espectros NIR, en donde se presentan bandas de vibración anchas que no pueden ser fácilmente asignadas a grupos funcionales, lo que complica una adecuada selección de las longitudes de onda de interés. Santiago Macho [6] y Alexis Bueno [7] determinaron el contenido de PIANO en nafta correlacionando sus espectros NIR y usando la técnica PLS. Ellos reiteran las bondades del método de predicción con respecto a la rapidez y versatilidad para realizar el análisis en línea. Chung *et al* [8] aplicaron NIR, para el análisis de residuos atmosférica (AR). Ellos realizaron pruebas para comparar la reproducibilidad y la repetibilidad de NIR, IR y Raman, aplicada a AR, concluyendo que la información que se podía extraer de los espectros NIR era más fiable para la predicción de la densidad API de que las otras técnicas.

Entre los pocos trabajos en los que se ha empleado la espectroscopia NIR para la predicción SARA, Aske, N. *et al* [9] y Hannisdal, A.*et al* [10] correlacionaron los espectros NIR e IR de crudos pesados con el análisis SARA por cromatografía liquida de alto rendimiento (HPLC). La técnica PLS fue aplicada a la base de datos. Debido a que el análisis SARA de los crudos utilizados, presentaron rendimiento entre 90-100%, Aske y Hannisdal normalizaron a 100%, mediante el ajuste de los valores de saturados y aromáticos. Las incertidumbres en los modelos de predicción basados en NIR y IR fueron del mismo rango que la incertidumbre reportada en la determinación directa por HPLC.

3. Experimental

Las propiedades que se correlacionan con los espectros NIR son saturados, aromáticos, resinas y asfáltenos. Estas curvas fueron formadas con un modelo de regresión por mínimos cuadrados perfectos (Partial Least Scuares, PLS). La principal ventaja de esta metodología es que se puede

predecir el análisis SARA de crudos pesados, livianos, incluso crudos supe-ligeros. Además, es 500 veces más rápido que el método estándar.

3.1 Muestras

Veinte crudos de de alta disponibilidad y básicos en los esquemas de refinación de la Gerencia Complejo Barrancabermeja (GCB) y la Gerencia Refinería de Cartagena (GRC) de Ecopetrol, fueron utilizados para la finalidad del estudio. Las muestras (con densidades API entre 18,5 y 49,1) fueron guardadas por debajo del 10 °C con el fin de reducir la pérdida de los componentes livianos y los procesos de degradación natural. La densidad API, el análisis de contenido de agua (BSW), la destilación del crudo, el PIANO de la nafta y el análisis SARA se realizaron siguiendo las normas ASTM.

3.2 Instrumento NIR y Software

Los espectros NIR fueron colectados en un espectrómetro infrarrojo con transformada de Fourier modelo FTLA2000-154 (ABB Analytical), equipado con una fuente dual de radiación que cubre las regiones espectrales del infrarrojo medio y cercano en el rango de 500 a 12000cm^{-1}, un detector DTGS (sulfato de triglicerina deuterado) de rango extendido, un láser interno de Helio-Neón (He-Ne) para la modulación de la frecuencia y una celda de fluoruro de calcio (CaF_2) con paso óptico de 0.5 mm. La celda de transmitancia está diseñada para el análisis de muestras liquidas y cuenta con un sistema de recirculación de agua para el control de temperatura. El software GRAMS/LT Versión 7.00. (*Thermo Galactic*), fue usado en la grabación de los espectros NIR.

3.3 Espectros NIR

Los espectros NIR fueron colectados en un rango de 715 a 2500 nm (14000 a 4000 cm^{-1}) con una resolución de 4cm^{-}1 y 32 barridos (*scans*). El aire fue tomado como espectro de referencia.

3.4 Destilación Atmosférica

La unidad de destilación atmosférica tiene una eficiencia a reflujo total de 14 a 18 platos teóricos, en donde se obtiene las fracciones a diferentes alturas de la torre. El método de destilación atmosférica (ASTM D-2892) separó las fracciones de Nafta y Keroseno de cada uno de los crudo, según los intervalos de punto de ebullición. Corte de Nafta 15-199°C, corte de keroseno 199-259°C.

3.5 Análisis PIANO

La caracterización de las Naftas se realizó por Cromatografía de Gases según la norma ASTM D 6729. Este procedimiento consiste en la separación de la nafta vaporizada, sobre una columna capilar de polidimetilsiloxano (fase estacionaria) empleando helio como gas de arrastre. La detección de los componentes se realizó a medida que e luían de la columna, mediante un detector de ionización de llama. Cada componente fue identificada comparando su tiempo de retención con el obtenido para estándares de referencia bajo las mismas condiciones y fue cuantificado a partir del área normalizada de los picos generados y de los factores de respuesta de los componentes en el sistema de detección. De esta manera se obtuvo una caracterización química de las muestra en función de sus componentes individuales, que luego fue agrupada para proporcionar información cuantitativa por grupo de hidrocarburo, entre ellos; parafinas, isoparafinas, aromáticos, naftenos y olefinas

Para el objeto de este estudio, estas cinco familias de compuestos fueron finalmente agrupadas en solo dos; el grupo de saturados, conformado por parafinas, isoparafinas, naftenos y olefinas y el grupo de los aromáticos.

3.5 Análisis de tipo de Carbono Aromático

La determinación del tipo de carbono aromático en kerosenos se realizó según el procedimiento técnico de ensayo 114502 (basado en método SHELL SMS-2783-95). La muestra fue disuelta en ciclohexano , el espectro ultravioleta fue escaneado en un rango de longitudes de onda de 190 a 410 nm. Se midió la máxima absorbancia en tres posiciones de longitud de onda, de 190 a 205 nm (1ג), de 218 a 238 nm (2ג) y de 45 a 265 (3ג), respectivamente. Estas posiciones dependen de un cierto grado de sustitución, que corresponde a una banda de absorción fuerte de mono-, di- y tri-aromáticos, respectivamente.

Asimismo, siete posiciones de longitudes de onda adicionales son derivadas, directamente relacionadas con la posición de 3ג. El contenido de diferentes tipos aromáticos en la muestra fue calculado en la matriz basada en la absortividad molar de las diferentes especies aromáticas.

Con la caracterización de tipo de carbono aromático, la densidad y el rendimiento de la fracción del Keroseno, se calculó el tipo de hidrocarburo Aromático.

3.6 Análisis SARA

Mediante la Cromatografía de absorción en Silica-Gel fueron determinados cuantitativamente los saturados, aromáticos, resinas y asfáltenos en los fondos atmosféricos (Residuo de la destilación fraccionada de nafta y keroseno, corte +250°C) de cada uno de los crudos evaluados. El procedimiento técnico de ensayo PTE 114902 [11] basado en las normas ASTM D2007-03 [12], ASTM D2549-02 [13], y IP 143/96 [14], fue el método empleado en el laboratorio

de espectroscopia del Instituto Colombiano del petróleo (ICP), para la determinación composicional SARA.

El primer paso del análisis consistió en el desasfaltado del crudo, para ello, se dispone en reflujo, una mezcla de crudo y n-heptano (n-C_7) a temperatura de 60ºC por una hora. La mezcla (n-C_7-crudo) fue filtrada a través de un filtro Whatman 42. Los asfáltenos retenidos fueron lavados y sometidos a una extracción Soxhlet, utilizando para esto el filtrado anterior (maltenos+nC_7). Posteriormente, el residuo fue sometido a una nueva extracción soxhlet con cloroformo ($CHCl_3$) y el filtrado obtenido (fracción de Asfáltenos) fue concentrado en un rotaevaporador a 40 ºC y 474 mbar. La solución (maltenos+n-C_7) fue concentrada en un rotoevaporador a 40 ºC y 335 mbar para continuar con la separación de los máltenos en las fracciones de Saturados, Aromáticos y Resinas en una columna cromatográfica empacada con cobre coloidal, sílica gel y alúmina. Para eludir los compuestos saturados fue adicionado gradualmente n-C_7 (fase móvil) a la columna. Los compuestos aromáticos fueron separados con una solución 70% diclorometano - 30% metanol y la resinas obtenidas con la adición de una solución 60% tolueno-40% metanol. Cada una de las fracciones fue concentrada en un rotoevaporador a 40ºC y presión de vacío.

La distribución SARA se calculó como el porcentaje de cada fracción, incluyendo los asfáltenos, respecto al peso original de la muestra. (Ver rangos de composición Tabla 1)

Tabla 1. Rangos de composición SARA

Componente	Mínimo (%w)	Máximo (%w)	Promedio (%w)	Reproducibilidad metodo Clay-Gel AC
Saturado (%w)	37.9	79.3	63.6	2.1
Aromático (%w)	19.4	37.1	27.2	2.3
Resina (%w)	0.5	14.7	6.7	1.2
Asfálteno (%w)	0.2	14.2	2.5	0.2
API 15.6°C (60°F)	18.5	49.1	31.3	0.9

3.7 Análisis de datos

El análisis de los datos se realizó mediante el software (CAMO) The Unscrambler. En primer lugar se realizo una descomposición en componentes principales (PCA) del conjunto total de espectros, el cual permitió encontrar la presencia de agrupaciones y muestras discrepantes en el conjunto de datos de la calibración. Los valores atípicos se dejaron por fuera del conjunto de calibración. Para cada uno de las propiedades determinadas (composición SARA) se elaboro un modelo de calibración utilizando un algoritmo PLS y diferentes regiones espectrales. La raíz cuadrada del error medio de toda la validación cruzada (RMSECV) y la varianza expandida fueron usada para estimar el número óptimo de variables latente para cada modelo y para definir las mejores regiones espectral para modelar. El desempeño de los modelos fue evaluada por la raíz cuadrada del error medio de la validación cruzada (RMSECV) y el coeficiente de correlación (R^2) entre los valores experimentales y predichos. La precisión del método de predicción NIR se comparó con la reproducibilidad del método de Cromatografía de absorción en Silica-Gel.

4. Discusión de resultados

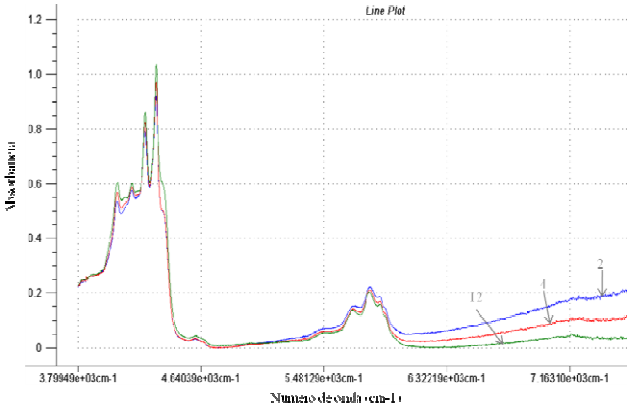

Figura 1. Espectro NIR de crudo liviano, medio y pesado

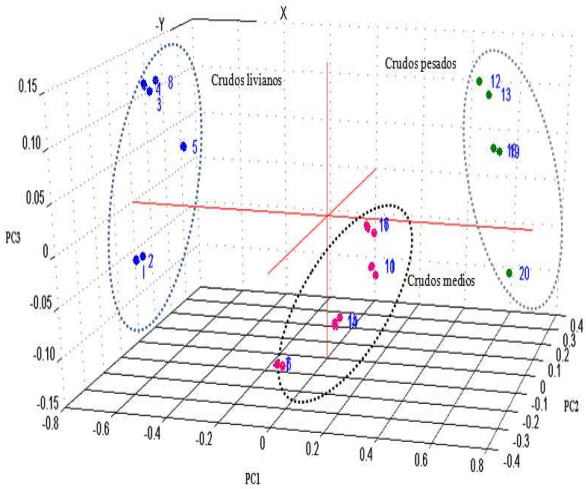

Figura 2. Descomposición de los datos espectrales los tres primeros componentes principales

4.1 Cromatografía de absorción en Silica-Gel.

Veinte crudos fueron analizados por Cromatografía de absorción en Silica-Gel con el fin de determinar la distribución SARA. Los resultados se han recopilado en la tabla 1. Como puede verse, los rendimientos de la prueba en crudos con grados API entre 18,5 y 49,1 se encuentran entre 44,4 a 85,9%. La mayor parte del material perdido

durante el análisis SARA se debe a las pérdidas por evaporación durante la extracción del disolvente. Si comparamos la columna de perdidas SARA y el rendimiento de nafta y keroseno, podemos observar que generalmente se están perdiendo lafracciones con punto inicial de ebullición por debajo 250°C (corte de keroseno).

Los rendimientos obtenidos aquí, se han corregido mediante la caracterización PIANO de las naftas y los Aromáticos Totales del Keroseno. La reproducibilidad del procedimiento SARA obtenida por la desviación estándar media en la determinación de Saturados, Aromáticos y Resinas fueron 2,1, 2,3 y 1,2% en peso, respectivamente. Como era de esperar, hay más incertidumbre en la fracción de saturados y aromáticos. La fracción de asfáltenos, la cual no es separa por Cromatografía de absorción en Silica-Gel, sino por la precipitación de la muestra original presenta una desviación estándar de 0,2% en peso.

4.2 Datos espectrales NIR.

Aunque las características de los espectros NIR son bandas ancha y sumamente superpuestas, ellos presentan algunas vibraciones características; La banda del primer sobretono de C-H, entre 5900 y 6300 cm^{-1} proveniente de la vibración fundamental en la región de 3000 a 2800 cm^{-1} y el doblamiento CH_3/CH_2 alrededor de 1400cm^{-1} en el infrarrojo medio. El segundo sobretono de C-H aparece como una banda débil entre 8680 y 8160 cm^{-1}. En el rango de 4500 a 4600 cm^{-1} se encuentran la bandas de combinación C=C y C-H. En el intervalo de 3600 a 4800 cm^{-1} se ubican las bandas de combinación C-H+C-H (alifáticos o aromáticos).

En la figura 2. Se muestran superpuestos tres espectros NIR referentes a un crudo liviano, un crudo medio y un crudo pesado. En ellos se observan dos bandas fuertes de absorción en los rangos 5900-6300 cm^{-1} y 3600-4800 cm^{-1} correspondientes al primer sobretonos C-H y primera banda de combinación respectivamente. Debido al paso óptico (0.5 mm) utilizado en celda de transmisión, no es posible distinguir en los espectros más bandas de absorción. En la figura 1. También es observado un aumento exponencial de la línea base entre 6000 y 14000 cm^{-1}, producto de la dispersión causada por los agregados de asfáltenos. Efecto indiscutiblemente más prominente en los crudos más pesado.

Tabla 1. Grados API, distribución SARA, rendimiento, pérdidas y rendimiento de las fracciones de nafta y keroseno

Crudo N°	API 15.6°C (60°F)	Resultados fracciones SARA						Rendimiento Nafta+Kero (%w)
		Saturado (%w)	Aromático (%w)	Resina (%w)	Asfálteno (%w)	Rendimiento (%W)	Perdidas (%W)	
1	21.1	43.5	26.6	13.7	1.8	85.6	14.4	11.8
2	20.8	39.6	29.5	14.7	2.1	85.9	14.1	10.6
3	28.7	40.1	35.3	4.6	2.3	82.3	17.7	19.1
4	29.7	48.4	21.1	6.3	1.6	77.4	22.6	23.4
5	29.9	43.6	24.1	7.3	3.0	78.0	22.0	25.3
6	29.8	31.8	28.5	7.9	3.8	72.0	28.0	29.8
7	29.7	41.2	24.6	5.3	0.3	71.4	28.6	29.9
8	18.5	22.1	29.3	14.0	14.2	79.6	20.4	19.0
9	27.7	51.5	20.1	4.4	3.2	79.2	20.8	23.9
10	30.0	45.8	19.7	7.8	3.5	76.8	23.2	26.4
11	32.5	41.1	21.3	8.3	0.7	70.7	29.3	31.9
12	34.6	42.7	17.7	3.7	1.1	65.2	34.8	37.0
13	26.9	54.0	25.2	5.6	1.5	86.3	13.7	12.7
14	47.1	39.3	15.6	1.0	0.4	56.3	43.7	43.3
15	44.1	44.9	13.9	1.4	0.2	60.4	39.6	40.4
16	49.1	35.5	7.6	0.5	0.8	44.4	55.6	56.0
17	46.6	40.2	10.8	1.0	0.5	52.4	41.7	41.9
18	25.5	31.6	25.3	11.2	7.5	75.2	24.9	25.5
19	32.2	42.0	21.2	4.5	0.7	68.3	31.7	33.5
20	24.2	27.0	28.9	11.0	9.0	75.8	24.2	24.4

Tabla 3. Parámetros de calidad de la predicción de SARA en crudos usando NIR en combinación con regresión PLS

Componente	Rango de predicción (%w)	LV	R2	RMSEC (%w)	RMSEP (%w)	expt (%w)	muestras outlier	Rango espectral (cm-1)
Saturado (%w)	37.9-79.3	7	0.998	0.4	1.2	2.1	9	3800-4800
Aromático (%w)	19.4-37.1	9	0.998	0.2	1.0	2.3	9	3800-4800
Resina (%w)	0.5-14.7	7	0.993	0.3	0.6	1.2	9	3800-4800
Asfálteno (%w)	0.2-14.2	7	0.994	0.1	0.2	0.2	9	3800-4800

4.3 Análisis de componentes principales (PCA)

Un análisis de componentes principales (PCA) fue realizado utilizando la información espectral del conjunto de muestras de calibración (20 crudos). Este análisis permitió identificar el nivel de agrupación de las muestras y la detección de crudos discrepantes. Una inspección visual de las señales NIR, muestra un espectro atípico. Este crudo presenta un con contenido alto de sal (100 veces más que el promedio), por lo tanto, la muestra fue excluida del desarrollo de los modelos de calibración. Solo los tres primeros componentes principales (PC_s) son requeridos para explicar más de 99% de variación en los espectros NIR (ver tabla 2). En la figura 3 se observa la dispersión de las muestras en la descomposición de los tres primeros componentes principales. Tres grupos fueron claramente identificados de acuerdo con sus espectros NIR. Correspondiendo a la clasificación por su densidad API a crudos livianos, crudos medios y crudos pesados.

Tabla 2. Análisis de componentes principales

Componentes principales	variacion (%)	Variacion total (%)
PC 01	88.02	88.02
PC 02	8.46	96.48
PC 03	2.62	99.10
PC 04	0.55	99.65
PC 05	0.21	99.86
PC 06	0.08	99.94
PC 07	0.03	99.97

4.4 Regresión de mínimos cuadrados parciales (PLS)

Como ya se menciono, debido al paso óptico (0.5 mm) utilizado en celda de transmisión durante la toma de los espectros NIR (figura 1) son identificadas solo dos rangos en del espectro con información útil para el desarrollo de los modelos 5900-6300 cm^{-1} y 3800-4800 cm^{-1}.

Para relacionar los datos espectrales y los componentes SARA se utilizo una regresión PLS sobre el conjunto de datos. Antes del desarrollo de estos modelos fue corregido el desplazamiento de la línea base en todo el espectro mediante un *detrending* utilizando una línea recta para modelar el desplazamiento de la línea bases. Varios modelos fueron construidos utilizando todo el espectro y las dos regiones anteriormente mencionadas. El desempeño de los modelos fue evaluado calculando la raíz cuadrada del error medio de validación cruzada (MSECV). La región espectral que presentó más bajo MSECV respecto al menor factor PLS fue la de 3800 a 4800 cm-1 en la predicción SARA. Finalmente cuatro modelos de regresión PLS fueron desarrollados utilizando el espectro NIR de los veinte crudos como la matriz de datos (X), mientras que la matriz de respuesta (Y) para cada modelo fue el porcentaje en peso de saturados, aromáticos, resinas, y asfáltenos, valores determinados por precipitación / por Cromatografía de absorción en Silica-Gel.

Las cuatro variables SARA son dependientes en el sentido de que suman el 100% en peso para cada muestra. Sin embargo, aunque tanto los saturados, aromático, y la fracción de resina se separaron por Cromatografía de absorción en Silica-Gel, éstas fracciones fueron eludidas de forma individual. El contenido de asfáltenos fue determinado con anterioridad, como se explica en la sección experimental. Esto significa que para una muestra puede ser correcto él % peso de resina predicho, mientras que el valor de saturados pueda estar equivocado. Las muestras utilizadas en este estudio han sido seleccionadas para reflejar una amplia distribución, el valor de saturados en el rango de 37.9 a 79.3%, los valores de aromáticos del 19.4 al 37.1%, los valores de resina de 0.5 a 14.7 %, y los valores de asfáltenos de 0.2 a 14.2%.

La Tabla 3 presenta los datos de los 4 modelos de regresión SARA de los espectros NIR. La primera columna de la tabla muestra el rango de calibración para el modelo, la siguiente expresa el número de variables latentes utilizadas en el modelado. (Determinadas por validación cruzada). R^2 es el coeficiente de correlación de la curva de calibración. El RMSEC y RMSEP son la raíz cuadrada del error medio de calibración y predicción, respectivamente. En la última columna se indican las muestras que por alguna razón no se ajustaban a los modelos de calibración correspondiente.

En la figura 3. Se observan las curvas de calibración. Estas muestran la predicción NIR vs valor medido de saturados, aromáticos, resinas y asfáltenos respectivamente por cromatografía de absorción en silica-gel. En todos los casos, los resultados de la predicción por NIR muestran una excelente correlación con la metodología estándar.

5. Conclusiones

Se ha demostrado que la espectroscopia NIR puede ser utilizada en la determinación SARA de una forma rápida y sencilla.

Usando PCA, fue posible clasificar los crudos de acuerdo a su densidad API en pesados, medios y livianos. Las incertidumbres en los modelos de predicción basada en la espectroscopia NIR fueron de 1.2, 1.0, 0.6 y 0.2% en peso para saturados, aromáticos, resinas, y la fracción de asfáltenos, respectivamente. Estos valores están por debajo del rango de incertidumbres calculadas en la determinación SARA por Cromatografía de absorción en Silica-Gel.

La metodología desarrollada ha ampliado el uso del análisis SARA hasta crudos supe-ligeros (>39 °API),

incluyendo para la cuantificación total, el análisis PIANO de las Naftas y los Aromáticos Totales del Keroseno. Además, es 500 veces más rápido que el método estándar.

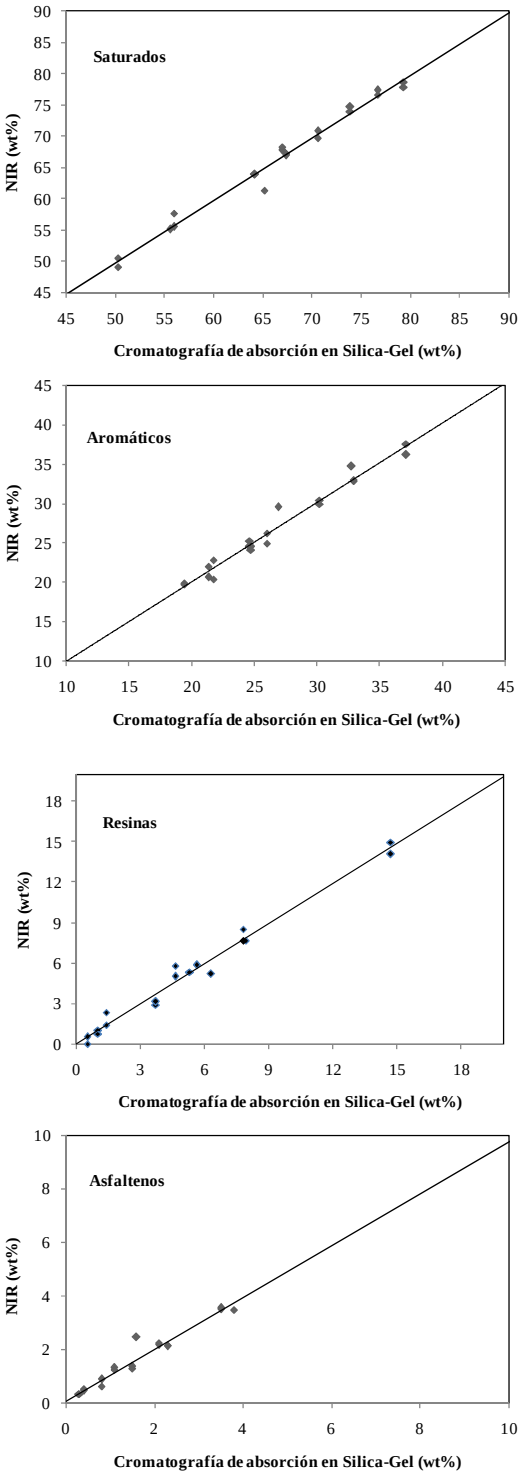

Figura 3. Correlaciones entre las predicciones por NIR y el método de Cromatografía de absorción en silica –gel para cada fracción SARA

6. Agradecimientos

Este trabajo ha sido apoyado por el convenio de investigación de ECOPETROL-ICP-UIS

Referencias

[1] Wauquier, J P. Prosesos de separación. En: Díaz de Santos. El refino del petróleo: Petróleo crudo, productos petrolíferos, esquemas de fabricación. Paris:1994. P. 360-390

[2] Aske, Narve. Characterization of crude oil components, asphaltene aggregation and emulsion stability by means of near infrared spectroscopy and multivariate analysis. Trondheim, 2002, 49 p. Thesis (Doktor Ingenior). Norwegian University of Science and Technology. Department of Chemical Engineering.

[3] Özdemir. Durmu¸ S. Determination of Octane Number of Gasoline Using Near Infrared Spectroscopy and Genetic Multivariate Calibration Methods. Petroleum Science and Technology, 23:1139–1152, 2005. ISSN 1091-6466

[4] Bohács, G., and Ovádi, Z. Prediction of gasoline properties with near infrared spectroscopy. J. Near Infrared Spectrosc. 1998, 6, 341–348. ISSN 0967-0335

[5] Guchardi, R.; Costa Filho, P.A.; Poppi, R. J. And Pasquini, C. Determination of ethanol and methyl tertbutyl ether (MTBE) in gasoline by NIR–AOTF-based spectroscopy and multiple linear regression with variables selected by genetic algorithm. J. Near Infrared Spectrosc. 1998, 6, 333–339. ISSN 0967-0335

[6] Macho, Santiago. Metodologías analíticas basadas en espectroscopia de infrarrojo y calibración multivariable. Aplicación a la industria petroquímica. Tarragona, 2002, p_. Tesis (Doctorado en química), Universitat Roviera I Virgili. Departamento de química Analítica y química Orgánica.

[7] Bueno, Alexis. Caracterización de Corrientes de la planta de Aromáticos de la GCB mediante espectroscopia NIR y métodos quimiométricos de análisis. Bucaramanga, 2008, p_. Tesis (Maestría en Química), Universidad Industrial de Santander. Facultad de ciencias. Escuela de química.

[8] Chung. H.; Choi. H.J.; Ku. M. S. Rapid Identification Of Petroleum Products By Near-Infrared Spectroscopy. Bull. Korean Chem. Soc. 1999, Vol. 20, No. 9. 1021-1025. ISSN 1229-5949

[9] Aske, N.; Kallevik, H.; Sjo¨Blom J. Determination of Saturate, Aromatic, Resin, and Asphaltenic (SARA)

Components in Crude Oils by Meansof Infrared and Near-Infrared Spectroscopy. Norway. Energy & Fuels 2001, 15, 1304-1312. ISSN 0887-0624

[10]Hannisdal, A.; Hemmingsen, P., And Sjöblom, J. Group-Type Analysis of Heavy Crude Oils Using Vibrational Spectroscopy in Combination with Multivariate Analysis. Ind. Eng. Chem. Res. 2005, 44, 1349-1357. ISSN 0888-5885

[11]Manual de procedimientos ICP, PTE 114902

[12]ASTM D2007-97: Standard Test Method for Characteristic Groups in Rubber Extender and Processing Oils and Other Petroleum-Derived Oils by the Clay-Gel Absorption Chromatographic Method.

[13]ASTM D2549-02: Standard Test Method forSeparation of Representative Aromatics and Nonaromatics Fractions of High-Boiling Oils by Elution Chromatography.

[14]IP 143/1996: Determination of asphaltenes (heptane insolubles) in crude petroleum and petroleum products.