



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI



**REPSOL**

TREBALL DE FI DE GRAU

**CALIBRATGE DE MODELS MULTIVARIANTS PER  
DETERMINAR LA COMPOSICIÓ DE LA NAFTA  
MITJANÇANT ESPECTROSCÒPIA NIR**

Nil Sardà Díaz

Tutor acadèmic: Francesc Borrull Ballarín  
Tutor entitat col·laboradora: Enric Ruiz Morillas  
Grau de Química  
Tarragona, Juny del 2025

## Treball de Fi de Grau

---

# AUTORITZACIÓ

per al dipòsit de la memòria del Treball de Fi de Grau  
per a la seva avaluació i defensa

**Nom de l'alumne/a:** Nil Sardà Díaz

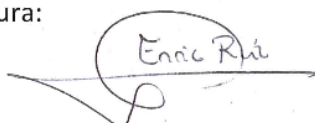
**Títol del TFG:**

CALIBRATGE DE MODELS MULTIVARIANTS PER DETERMINAR LA COMPOSICIÓ DE LA  
NAFTA MITJANÇANT ESPECTROSCÒPIA NIR

**Nom del director/a del treball:** Enric Ruiz Morillas

Data: 11/06/25

Signatura:



**Nom del/de la tutor/a acadèmic/a (si s'escau):**

Data:

Signatura:

**Francesc  
Borrull  
Ballarin**

Firmado  
digitalmente por  
Francesc Borrull  
Ballarin  
Fecha: 2025.06.12  
08:33:29 +02'00'

## ÍNDEX

<b>1. RESUM</b> .....	<b>5</b>
<b>2. OBJECTIU</b> .....	<b>6</b>
<b>3. INTRODUCCIÓ</b> .....	<b>7</b>
3.1 Fonaments de l'espectroscòpia NIR .....	8
3.2. Fonaments dels models de calibratge .....	11
<b>4. PART EXPERIMENTAL</b> .....	<b>13</b>
4.1 La mostra .....	13
4.2. Recollida de dades .....	14
4.2.1 Obtenció d'espectres .....	14
4.2.2 Obtenció de valors de referència .....	15
4.3. Elaboració dels models de calibratge .....	18
4.4. Validació .....	19
<b>5. RESULTATS</b> .....	<b>20</b>
5.1 Selecció de regions de l'espectre .....	20
5.2 Assignació de toleràncies .....	21
5.3 Gestió de mostres .....	23
5.4 Necessitat d'actualització periòdica dels models de calibratge.....	25
5.5 Inclusió de components minoritaris .....	27
5.6 Característiques dels models.....	28
5.7 Predicció del PIONA.....	30
5.8 Reconciliació de dades .....	31
<b>6. CONCLUSIONS</b> .....	<b>32</b>
<b>7. BIBLIOGRAFIA</b> .....	<b>34</b>
<b>8. ANNEXOS</b> .....	<b>36</b>
8.1 Gràfics per la validació dels models .....	36
8.2 Altres prediccions del PIONA complet .....	47



# 1. RESUM

---

Aquest treball s'ha desenvolupat a Repsol Petróleo S.A., on es duu a terme la destil·lació del petroli en diferents fraccions com la nafta, una mescla d'hidrocarburs de la qual s'obtenen diversos productes derivats del petroli.

Diàriament, al laboratori de Repsol, es determina el contingut de parafines, isoparafines, olefines, naftens i aromàtics (PIONA) de la nafta de càrrega a olefines, mitjançant la cromatografia de gasos. En aquest treball s'han elaborat models de calibratge multivariant per l'estimació del PIONA a través de l'espectroscòpia NIR, una tècnica més simple, ràpida i amb un cost inferior que la cromatografia.

S'han elaborat 34 models, la majoria dels quals tenen una bona capacitat de predicció, ja que les diferències entre les prediccions i els valors de referència són inferiors a les toleràncies admeses. La resta de models, tot i no proporcionar una predicció prou fiable, serveixen per donar sentit al PIONA complet. Tot i els bons resultats és necessari un seguiment dels models per adaptar-los als canvis en la producció de la nafta.

## *Abstract*

This study was carried out at Repsol Petróleo S.A., where crude oil is distilled into various fractions such as naphtha, a mixture of hydrocarbons from which various petroleum-derived products are obtained.

Daily, at the Repsol laboratory, the content of paraffins, isoparaffins, olefins, naphthenes, and aromatics (PIONA) in the naphtha feed to olefins unit is determined using gas chromatography. In this study, multivariate calibration models were built to estimate the PIONA through NIR spectroscopy, a technique that is simpler, faster, and more cost-effective than chromatography.

A total of 34 models were built. Most showed good predictive performance, as the differences between the predictions and the reference values were below the accepted tolerances. The less reliable models corresponded to components with lower %(w/w) values and contributed to providing a complete and consistent PIONA. Despite the positive results, continuous monitoring of the models is necessary to adapt them to changes in naphtha production.

## 2. OBJECTIU

---

L'objectiu d'aquest treball és elaborar models de calibratge multivariant per estimar la composició de la nafta de càrrega a la unitat d'olefines. D'aquesta manera es pretén obtenir el PIONA complet a través de l'espectroscòpia FT-NIR. Aquesta tècnica es considera més simple, ràpida i amb un cost inferior que la cromatografia de gasos que s'utilitza a Repsol per obtenir el PIONA.

També es realitzarà un seguiment de les prediccions obtingudes amb els models. Amb aquest seguiment es pretén incrementar el rendiment i la robustesa dels models, així com adaptar-los als canvis en la producció de la nafta.

### 3. INTRODUCCIÓ

Aquest treball s'ha dut a terme a Repsol Petróleo S.A., una empresa del Grup Repsol, la qual es troba al Complex Industrial de Tarragona (CIT). En aquesta s'hi elabora una activitat de refinament de petroli i gas.<sup>1</sup>

A la unitat de destil·lació del petroli és on es produeix la primera separació del cru en diferents fraccions com gasos líquuats del petroli (GLP), nafta, querosè, gasoil i residu atmosfèric. Aquestes fraccions són sotmeses a diferents processos fisicoquímics amb la finalitat d'eliminar impureses i millorar les propietats rellevants segons l'ús del producte final.<sup>2</sup>

Després d'aquests processos alguns dels productes obtinguts van a parar a la unitat d'olefines. En aquesta unitat es produeixen monòmers petroquímics, com etilè, propilè de grau químic i propilè de grau polimèric, a més d'altres productes com hidrogen, metà, fracció C4-C8, component aromàtic sense hidrogenar i fueloil de piròlisis.<sup>2</sup>

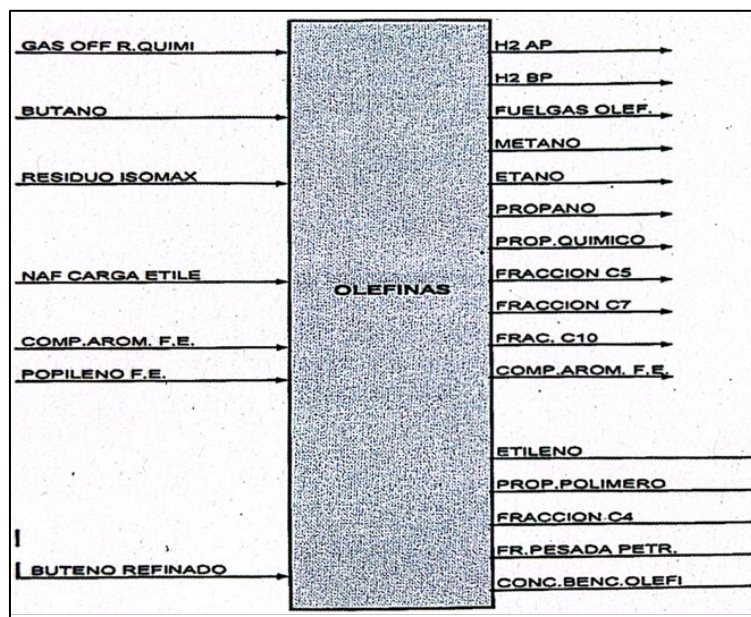


Figura 1. Esquema d'entrades i sortides a la unitat d'olefines.<sup>2</sup>

La nafta 611/0001 o "nafta de carga etileno" serveix de càrrega per a aquesta unitat, tal i com s'aprecia a la **Figura 1**. Per tal d'assegurar la qualitat i el correcte desenvolupament del procés, aquesta mostra és analitzada diàriament pel laboratori de la refinaria. Una de les anàlisis a les que està sotmesa la nafta és la cromatografia de gasos, la qual permet conèixer la seva composició. El resultat d'aquesta anàlisi, denominat *PIONA*, mostra en percentatge de pes i de volum el contingut de n-parafines, isoparafines, olefines, naftens i aromàtics. També permet conèixer la distribució d'aquests compostos en funció del nombre de carbonis.

No obstant, el procediment d'obtenció del *PIONA* a través de la cromatografia de gasos necessita temps perllongats d'anàlisi, elevada experiència tècnica, equips amb un manteniment car, i a més no és compatible amb la determinació on-line.<sup>3</sup>

En aquest treball es buscarà una alternativa en el calibratge de models multivariants a partir de l'espectroscòpia NIR. Aquesta tècnica presenta molts avantatges en l'anàlisi de productes relacionats amb el petroli, com ara la seva senzillesa, rapidesa i el baix cost tant econòmic com mediambiental, entre d'altres.<sup>4</sup>

### 3.1 Fonaments de l'espectroscòpia NIR

La llum infraroja (IR), igual que la visible, és un tipus de radiació electromagnètica definida per la longitud d'ona  $\lambda$  o la freqüència  $\nu$ . La longitud d'ona és la distància entre dos màxims d'una ona sinusoidal, mentre que la freqüència és el nombre de longituds d'ona per unitat de temps i ve descrita per la següent equació:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad \text{Equació 1}$$

Segons la llei de Planck, la freqüència de la radiació electromagnètica és proporcional a la seva energia seguint la següent equació:

$$E = h \cdot \nu \quad \text{Equació 2}$$

on  $h$  és la constant de Planck.

La matèria interacciona de diferents maneres a la radiació electromagnètica. L'espectroscòpia IR es basa en l'absorció d'aquesta radiació per la substància mesurada. L'absorció excita les vibracions i rotacions moleculars a determinades freqüències dintre de l'espectre electromagnètic. Es pot descriure amb el model de l'oscil·lador harmònic si es consideren els àtoms com a partícules amb una massa  $m_1$  i  $m_2$  i connectades per una molla. En l'equilibri es troben separades per una distància  $r_0$ , però en el moment en què es realitza una tensió que fa variar el radi ( $\Delta r$ ) es produeix una força elàstica ( $F$ ), que provocarà que el sistema vibri al voltant de la posició d'equilibri. Segons la llei de Hooke aquesta força és proporcional a la variació del radi.

$$F = -k \cdot \Delta r \quad \text{Equació 3}$$

on  $k$  és la constant elàstica, la qual depèn de la força de l'enllaç entre els àtoms.

Per un oscil·lador harmònic és possible calcular la freqüència de vibració mitjançant la següent equació:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{Equació 4}$$

on  $\mu$  és la massa reduïda. Per tant, la freqüència és directament proporcional a la constant de força de l'enllaç i inversament proporcional a la massa dels àtoms.

D'acord amb els principis de la mecànica quàntica, les vibracions succeeixen en nivells vibracionals separats igualitàriament i on l'energia ve donada per l'equació:

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right)h\nu \quad v = 0, 1, 2, 3 \dots \quad \text{Equació 5}$$

On  $v$  és el nombre quàntic vibracional. Quan succeeix l'absorció, la molècula adquireix una certa quantitat d'energia (**Equació 2**), pujant al següent nivell vibracional ( $\Delta v = +1$ ). Quan la molècula disminueix de nivell vibracional, allibera una certa quantitat d'energia en forma de radiació, fet que s'anomena emissió. Per un oscil·lador harmònic (**Figura 2**), les úniques transicions permeses són les d'augmentar o disminuir un nivell vibracional ( $\Delta v = \pm 1$ ).

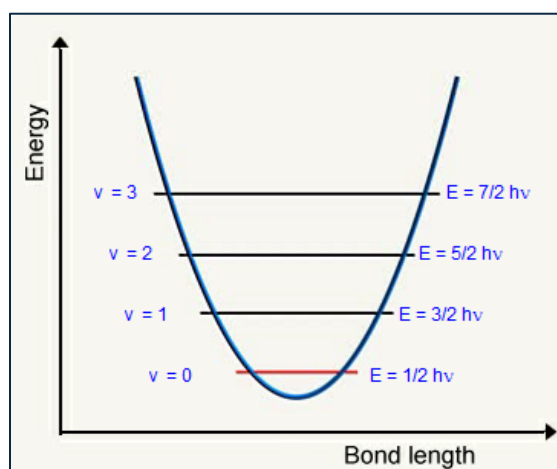


Figura 2. Representació del model de l'oscil·lador harmònic.<sup>5</sup>

Un model més encertat és l'oscil·lador anharmònic (**Figura 3**), el qual no és simètric, ja que mostra com quan dos àtoms s'apropen, la repulsió augmenta, mentre que quan s'allunyen arriba un punt en el qual es dissocien.

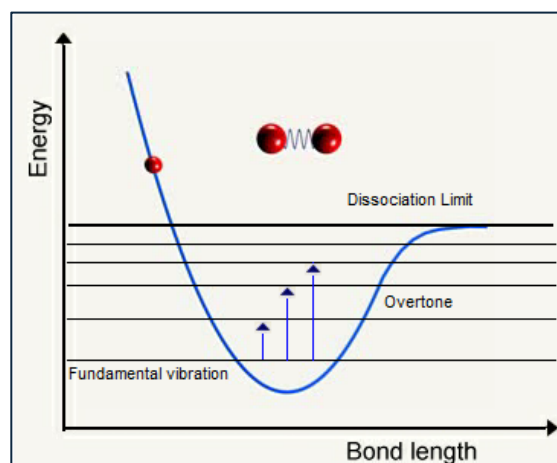


Figura 3. Representació del model de l'oscil·lador anharmònic.<sup>5</sup>

Els nivells energètics ja no estan separats igualitàriament i venen donats per l'equació:

$$E_v = (v + 1/2)h \cdot \nu - (v + 1/2)^2 x \cdot h\nu \quad \text{Equació 6}$$

on  $x$  és la constant d'anharmonicitat. En aquest cas les transicions ja no obeeixen a la regla de selecció ( $\Delta v = \pm 1$ ). La transició  $v = 0 \rightarrow 1$  s'anomena vibració fonamental i les transicions  $v = 1 \rightarrow 2, 2 \rightarrow 3 \dots$  s'anomenen bandes calentes. En transicions amb ( $\Delta v = \pm 2, \pm 3 \dots$ ) s'anomenen sobretons. Quan una molècula absorbeix radiació IR, es pot excitar més d'una vibració fonamental alhora, aquesta combinació de transicions vibracionals s'anomena combinació de bandes.

Perquè la llum infraroja sigui absorbida per la molècula, s'ha de produir un canvi en el moment dipolar. Per aquesta raó les molècules diatòmiques homonuclears no tenen espectre IR.

La regió de llum infraroja està dividida en tres: infraroig proper (NIR), infraroig mitjà (MIR) i infraroig llunyà (FIR). En aquesta estada s'ha treballat en la regió NIR la qual va, aproximadament, dels 12.500 als 4.000  $\text{cm}^{-1}$ . Les transicions que es veuen excitades en aquest rang són els sobretons i les combinacions vibracionals.

El funcionament d'un espectròmetre NIR (**Figura 4**) parteix d'una font de llum infraroja que projecta un feix de llum que acabarà travessant la mostra i arribant a un detector. Abans d'arribar a la cel·la on es troba la mostra, el feix de llum es dirigeix a l'interferòmetre en el qual es divideix en dos feixos. Un d'ells va a parar a un mirall fix i l'altre a un mirall mòbil. Els dos feixos provinents dels miralls tenen una alta coherència i es recombinen interferint entre ells. Finalment, travessa la cel·la amb la mostra i va a parar al detector, on s'obté un interferograma, el qual es converteix en un espectre mitjançant una operació matemàtica anomenada *Transformada de Fourier* (FT).

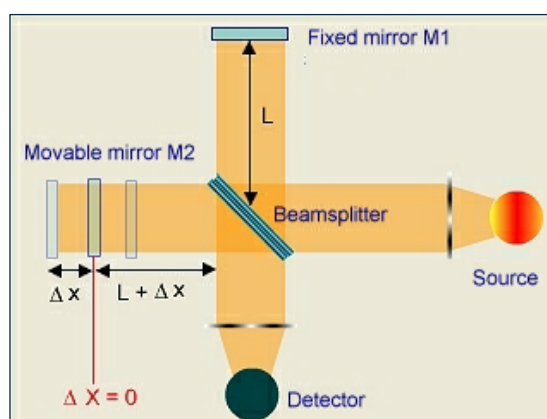


Figura 4. Interferòmetre de Michelson.<sup>5</sup>

### 3.2. Fonaments dels models de calibratge

L'objectiu de les tècniques de calibratge multivariant és el de relacionar una resposta analítica, en aquest cas un espectre NIR, amb la propietat d'interès d'una mostra mitjançant un mètode matemàtic. En una anàlisi espectral, amb el mètode univariant, la intensitat a cada longitud d'ona està relacionada amb les concentracions de cada constituent (o amb cada propietat estudiada) mitjançant coeficients que depenen de la longitud d'ona. Aquest mètode requereix el coneixement de l'espectre dels constituents purs a diferents concentracions conegudes. A més cal que no hi hagi altres components que interfereixin amb els d'interès al rang de concentració utilitzat.

En el mètode multivariant, en canvi, no són necessaris aquests requisits, per tant, permet determinar la concentració d'interès en presència d'interferències, a més de determinar propietats de les quals no en podem obtenir un espectre pur. Això és possible gràcies al calibratge invers, en el que la concentració de l'anàlit és modelada com a funció de l'espectre. Per tant, l'anàlisi multivariant és útil en mostres complexes, en les que la concentració no és una variable controlada.

La tècnica de calibratge multivariant que s'ha usat per l'elaboració dels models en aquest treball és la *Principal Components Regression* (PCR). En primer lloc, es realitza una disminució del nombre de variables en els denominats *Principal Components* (PC), els quals són combinacions lineals de les variables originals que descriuen cada mostra. Aquests són ortogonals entre ells i s'escullen de manera que la primera component és la que explica major part de la variància, seguida de la segona component, la qual és la següent component que més variància recull, i així successivament. Això fa que el nombre de PCs útils sigui molt inferior al nombre de variables originals.<sup>6</sup>

La descomposició de la matriu de dades ( $X$ ) en components principals permet trobar una matriu de *scores* ( $T$ ) i una matriu de *loadings* ( $P$ ). Els *scores* són els valors de les projeccions de les mostres en el nou sistema de dades definit pels PCs, mentre que els *loadings* són els coeficients que defineixen la direcció de cada PC a l'espai original. La descomposició es pot representar amb el següent producte matricial:

$$X = T \cdot P^T \quad \text{Equació 7}$$

Per poder fer la regressió s'han de trobar els coeficients que relacionin la propietat d'interès ( $y$ ) amb la matriu de mostres. Aquests coeficients s'obtenen a partir de la següent equació:

$$b_{scores} = (T^T T)^{-1} T^T y \quad \text{Equació 8}$$

On  $b_{scores}$  són els coeficients de la regressió, però a l'espai dels *scores*, ja que anteriorment s'havia descompost la matriu  $X$  en *loadings* i *scores*. Per tant, per facilitar la interpretació, s'han de convertir a l'espai original mitjançant la següent equació:

$$b = P \cdot b_{scores} \quad \text{Equació 9}$$

Un cop s'obtenen els coeficients es pot predir mitjançant la següent equació:

$$y_{mostra} = x_{mostra} \cdot b \quad \text{Equació 10}$$

on  $x_{mostra}$  és l'espectre de la mostra i  $y_{mostra}$  la propietat a determinar.<sup>6</sup>

Per tant, el procés d'elaboració d'un model per l'estimació d'una propietat d'interès a partir d'espectres NIR es pot dividir en tres etapes: calibratge, validació i predicció.

En el calibratge es recullen els espectres d'un conjunt de mostres que s'anomenen de calibratge. Aquests espectres són els que formaran la matriu de dades X, la qual es descompon en *scores* i *loadings* segons l'**Equació 7**. Paralelament, es recullen els valors de les propietats d'interès corresponents a cada mostra, mitjançant un mètode de referència, és a dir, un mètode analític prou lliure d'error per assignar el valor d'una propietat d'interès a una mostra. Amb aquests valors de referència de la propietat d'interès (vector Y) i els *scores* i *loadings* provinents de la matriu de dades X, s'obtenen els coeficients de regressió del model segons les **Equacions 8 i 9**.

A continuació es realitza la validació del model, en la qual s'utilitzen mostres amb la propietat d'interès coneguda gràcies al mètode de referència, però que no formin part del model, és a dir, no pertanyen a la matriu X. A aquestes mostres de validació se'ls aplica l'**Equació 10** i es compara la y predita pel model, amb la y determinada pel mètode de referència ( $y_{mesurada}$ ). Com més semblants siguin aquests valors, millor capacitat de predicció tindrà el model. Per avaluar aquesta diferència s'estableixen unes toleràncies que depenen de la reproductibilitat (R) del mètode de referència, és a dir, la diferència entre dos resultats d'assaig obtinguts per diferents analistes treballant en laboratoris diferents i amb el mateix material d'assaig.<sup>7</sup>

Una altra forma de validar el model, la qual és bastant útil en el cas de tenir un nombre petit de mostres, és la validació creuada. En aquesta s'utilitzen les dades del conjunt de calibratge per realitzar la validació. Per evitar el sobreajust provocat per la predicció de mostres que ja estan dintre de model, s'elimina un dels espectres i se li fa la predicció. A continuació es torna a incloure la mostra al conjunt de calibratge i es repeteix aquest procés per a un altre espectre. Després d'haver-ho fet per a totes les mostres que formen el model, s'obté una  $y_{predita}$  per a cada espectre del model. A partir d'aquests valors es pot obtenir el *Root mean square error of cross validation* (RMSECV), el qual com més proper a zero sigui, millor serà la capacitat de predicció del model. També es pot construir una recta enfrontant  $y_{mesurada}$  front  $y_{predita}$ . En una situació ideal les dues tenen el mateix valor, per tant, tots els punts formen una recta de coeficient de determinació ( $R^2$ ) igual a 1. Per això, com més semblant a 1 sigui  $R^2$ , millor serà la capacitat de predicció del model.<sup>8</sup>

Un cop validat el model es pot usar per estimar la propietat d'interès a partir d'espectres de mostres de propietat desconeguda usant l'**Equació 10**.

## 4. PART EXPERIMENTAL

---

### 4.1 La mostra

La nafta és un component molt valorat a la indústria petroquímica. És una fracció lleugera del petroli i es tracta d'una barreja complexa d'hidrocarburs, entre els quals es troben parafines de baix pes molecular, isoparafines, naftens, olefines i aromàtics en el rang de composicions C4-C12. La nafta s'utilitza com a matèria primera per a les indústries petroquímiques per produir un gran nombre de productes bàsics derivats del petroli.<sup>9</sup>

En aquest treball es va estudiar la mostra 661/0001, una mostra de nafta que s'usa com a càrrega de la unitat d'olefines. D'aquesta mostra s'obtenen monòmers petroquímics com etilè, propilè de grau químic i propilè de grau polimèric, a més d'altres productes com hidrogen, metà, fracció C4-C8, component aromàtic sense hidrogenar i fueloil de piròlisis.

Una mostra d'aquesta nafta arriba al laboratori diàriament en una ampolla de vidre que es conserva freda en una galleda amb gel. Es tracta d'un líquid transparent, que al ser una mostra lleugera desprèn una forta olor, per tant, s'ha de treballar permanentment en una campana extractora.

Els pictogrames de seguretat de la nafta, juntament amb els Equips de Protecció Individual (EPIs) requerits per la seva manipulació es troben a la **Figura 5**.

Pictogrames:



EPIs:



*Figura 5. Pictogrames de seguretat i EPIS corresponents a la mostra de nafta 661/0001.*

## 4.2. Recollida de dades

### 4.2.1 Obtenció d'espectres

Els espectres de la mostra es van obtenir usant l'espectrofotòmetre d'infraroig per transformada de Fourier (FT-IR) "ANALECT Diamond 20 FTIR/FT-NIR process lab analyzer" de *Process Insights*.

Les principals parts i característiques de l'equip són:

- Font: Esfera reflexiva d'alta eficiència (9000 – 400  $\text{cm}^{-1}$ ).
- Monocromador: Interferòmetre Transept IV de *Michelson* amb làser He-Ne.
- Detector: Sulfat de triglicina deuterat (DTGS) piroelèctric.
- Interval d'operació: 7000 – 400  $\text{cm}^{-1}$ .
- Velocitat d'escaneig: 0,10 – 0,25  $\text{cm/s}$ .
- Repetibilitat del nombre d'ona:  $\pm 0,01 \text{ cm}^{-1}$ .
- Nombre d'escans per espectre: 64

Es va mesurar l'espectre de la mostra diàriament. Com que la nafta està contínuament en producció, la mostra cada dia té una composició lleugerament diferent a la del dia anterior, obtenint així un interval de valors que permet elaborar una regressió multivariant.

Els passos per obtenir l'espectre són els següents:

- 1- Posar la mostra uns 20 minuts a la nevera perquè estigui ben freda, ja que al ser una mostra lleugera pot evaporar-se perjudicant l'anàlisi.
- 2- Netejar la cel·la introduint-hi uns 10 ml de toluè, purgant amb  $\text{N}_2$ , afegint-hi uns 10 ml de ciclohexà i tornant a purgar durant uns dos minuts.
- 3- Realitzar el *background* un cop la cel·la està neta i seca.
- 4- Introduir uns 20 ml de toluè dins la cel·la, procurant que no es formin bombolles. Seguidament realitzar la prova *QC Test*.
- 5- Retirar el toluè amb  $\text{N}_2$  i introduir uns 10 ml de ciclohexà per tornar a purgar uns dos minuts amb  $\text{N}_2$ .
- 6- Realitzar un altre *background*.
- 7- Injectar mostra dues vegades per dins de la cel·la per refredar-la.
- 8- Injectar una tercera vegada 20 ml de la mostra evitant que es formin bombolles.
- 9- Iniciar la mesura de l'espectre. L'espectrofotòmetre realitza 64 mesures de l'espectre per obtenir-ne la mitjana. Això ho realitza tres vegades, obtenint així tres espectres un cop ha finalitzat l'anàlisi.
- 10- Guardar el primer dels tres espectres obtinguts, similars al de la **Figura 6**, en un llaips de memòria.

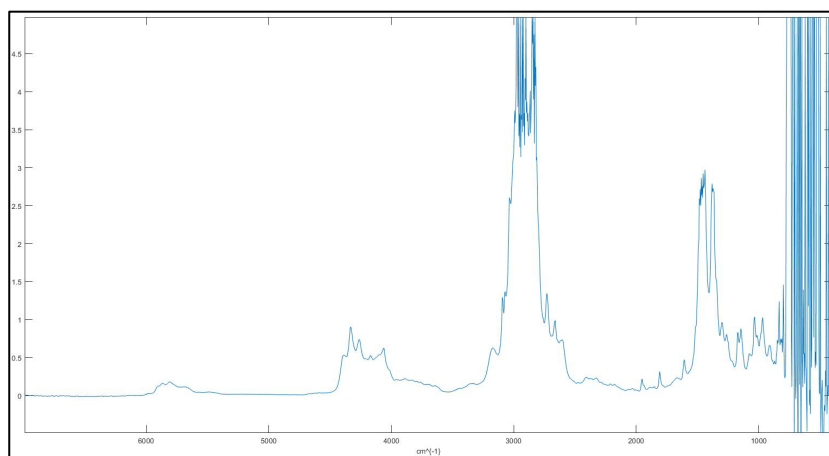


Figura 6. Espectre IR de la mostra de nafta 661/0001.

El conjunt d'espectres es va utilitzar per fer la matriu X. Cada espectre es pot expressar numèricament com un conjunt de nombres d'ona ( $\tilde{\nu}$ ) i absorbàncies. (A). A cada nombre d'ona de l'interval d'operació de l'espectrofotòmetre li correspon un valor d'absorbància. Per tant, agrupant un conjunt d'espectres de diferents dies s'obté una matriu de dades, la matriu X. A la **Figura 7** s'observa esquemàticament el contingut d'aquesta matriu.

$$\begin{array}{r}
 \\
 \\
 \text{Espectre 1} \\
 \vdots \\
 \text{Espectre } m
 \end{array}
 \begin{array}{ccc}
 \tilde{\nu}_1 & \dots & \tilde{\nu}_n \\
 \left( \begin{array}{ccc}
 A_{1,1} & \dots & A_{n,1} \\
 \vdots & \ddots & \vdots \\
 A_{1,m} & \dots & A_{n,m}
 \end{array} \right)
 \end{array}$$

Figura 7. Matriu de dades X.

#### 4.2.2 Obtenció de valors de referència

La cromatografia de gasos és una tècnica analítica en la qual una mostra líquida o gasosa és injectada en un corrent de gas inert, anomenat fase mòbil. La mostra és arrossegada a través d'una columna cromatogràfica on els components de la mostra són separats en funció de la seva capacitat de repartir-se entre la fase mòbil i l'estacionària. Hi ha diferents tipus de fases estacionàries que influeixen en la correcta separació dels components de la mostra, en funció de la polaritat o la temperatura.<sup>10</sup>

A la indústria petroquímica s'utilitza molt la cromatografia de gasos, tant de forma qualitativa com quantitativa. La millor opció per la determinació quantitativa és la integració de l'àrea dels pics, ja que aquesta és directament proporcional a la quantitat d'anàlit que ha estat injectat.<sup>10</sup>

En aquest treball es va usar el cromatògraf de gasos "GC 7890B" d'Agilent Technologies.

Les principals parts i característiques de l'equip són:

- Injector: split-splitless
- Gas portador: Nitrogen
- Detector: Ionització de flama (FID)
- Columnes:
  - Columna Boiling Point
  - Columna Polar microempaquetada OV 2751
- Trampes:
  - Pre-Columna
  - Trampa Èters/Alcohols (E/A)
  - Trampa d'olefines (180°C)
  - Trampa 5A (150°C)
  - Columna 13X
  - Catalitzador de platí
- Injector automàtic (Injecció: 0.1µl)

Amb la cromatografia de gasos es van obtenir els valors de referència. Diàriament, s'analitzava el PIONA, obtenint quantitativament el contingut de n-parafines, isoparafines, olefines, naftens i aromàtics. A la **Figura 8** es pot observar la integració dels pics obtinguts en aquesta anàlisi.

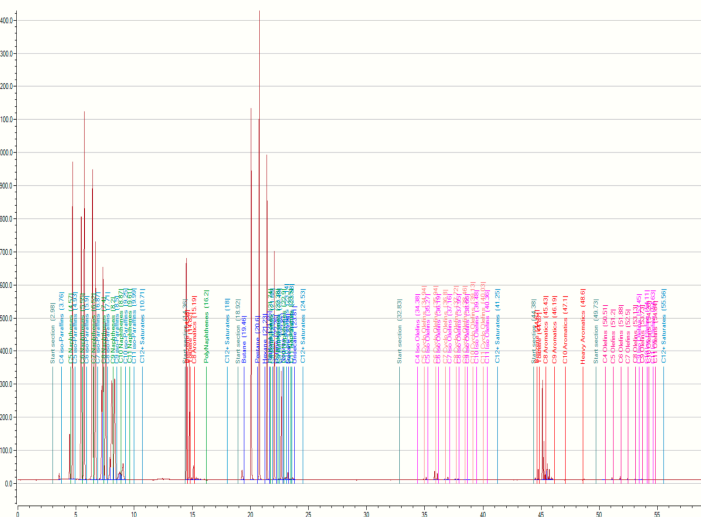


Figura 8. Integració dels pics de la determinació del PIONA per GC.

Amb la integració dels pics observats a la **Figura 8** s'obté el percentatge en massa % (m/m) de cada component de la mostra. Aquests es recullen en un report com el que s'observa a la **Figura 9**.

Result Report for Reformulyzer M4				PAC				
Operator:	Admin	Vial:	101					
Acquired On:	4/14/2025 7:01:38AM							
Processed On:	4/14/2025 7:01:38AM							
Sample Info:		LIMSID:	204583340					
Sample Type:	Unknown							
Sample Name:	0001							
Test Name:	M4 PIONA							
Instrument Method:	PIONA							
Data File Name:	...Results\0001_4-14-2025_6-58-18 AM.sirslr							
<b>Analysis Conditions</b>								
A-time	1.30 min	OlefinSep	180 °C					
B-time	0.95 min	ASep	150 °C					
D-time	3.15 min							
<b>Summary</b>								
Component	% (w/w)	% (V/V)						
Benzene	3.39	2.76						
Saturates	91.19	92.66						
Olefins	0.65	0.65						
Aromatics	8.16	6.69						
<b>Normalized Volume Percent Results</b>								
Cnr	Naph.	i-Par.	n-Par.	Cycl Ol.	i-Olef.	n-Olef.	Arom.	Total
4	-	0.15	0.44	-	-	0.01	-	0.60
5	0.79	6.83	7.83	-	0.05	0.04	-	15.53
6	7.50	8.66	8.03	0.16	0.12	0.05	2.76	27.28
7	9.61	6.83	5.49	0.03	0.07	0.02	1.53	23.57
8	8.44	5.45	3.94	0.02	0.02	0.02	1.96	19.85
9	4.95	3.89	1.95	-	0.02	0.02	0.44	11.27
10	0.61	0.95	0.14	-	-	-	-	1.70
11	-	-	0.13	-	-	-	-	0.13
12+	-	-	-	-	-	-	-	-
Poly	0.08	-	-	-	-	-	-	0.08
Total	31.97	32.75	27.95	0.21	0.28	0.16	6.69	100.00
<b>Normalized Weight Percent Results</b>								
Cnr	Naph.	i-Par.	n-Par.	Cycl Ol.	i-Olef.	n-Olef.	Arom.	Total
4	-	0.12	0.36	-	-	0.01	-	0.48
5	0.82	5.96	6.87	-	0.04	0.03	-	13.72
6	7.93	7.97	7.41	0.17	0.12	0.05	3.39	27.05
7	10.18	6.54	5.26	0.03	0.07	0.02	1.85	23.94
8	9.16	5.37	3.87	0.02	0.02	0.02	2.38	20.84
9	5.45	3.94	1.95	-	0.02	0.02	0.54	11.93
10	0.69	0.97	0.14	-	-	-	-	1.80
11	-	-	0.13	-	-	-	-	0.13
12+	-	-	-	-	-	-	-	-
Poly	0.09	-	-	-	-	-	-	0.09
Total	34.33	30.86	25.99	0.23	0.27	0.15	8.16	100.00

14th Apr 2025 10:56

1/2

Figura 9. Report de resultats del PIONA.

Cadascun dels valors dintre d'un rectangle verd (**Figura 10**) es van utilitzar en el calibratge d'un model diferent, on juntament amb els valors de la resta de dies formen el vector Y. Per tant, s'obtenen tants vectors Y com compostos modelitzats, però en tots els casos s'utilitza la mateixa i única matriu X. Els valors encerclats en blau són el resultat de la suma d'altres compostos, per tant, no cal modelitzar-los. La resta de components tampoc es van modelitzar ja que no sempre eren quantificats pel PIONA.

Summary								
Component	% (w/w)	% (V/V)						
Benzene	3.39	2.76						
Saturates	91.19	92.66						
Olefins	0.65	0.65						
Aromatics	8.16	6.69						
Normalized Weight Percent Results								
Cnr	Naph.	i-Par.	n-Par.	Cycl Ol.	i-Olef.	n-Olef.	Arom.	Total
4	-	0.12	0.36	-	-	0.01	-	0.48
5	0.82	5.96	6.87	-	0.04	0.03	-	13.72
6	7.93	7.97	7.41	0.17	0.12	0.05	3.39	27.05
7	10.18	6.54	5.26	0.03	0.07	0.02	1.85	23.94
8	9.16	5.37	3.87	0.02	0.02	0.02	2.38	20.84
9	5.45	3.94	1.95	-	0.02	0.02	0.54	11.93
10	0.69	0.97	0.14	-	-	-	-	1.80
11	-	-	0.13	-	-	-	-	0.13
12+	-	-	-	-	-	-	-	-
Poly	0.09	-	-	-	-	-	-	0.09
Total	34.33	30.86	25.99	0.23	0.27	0.15	8.16	100.00

Figura 10. Components de la nafta modelitzats

### 4.3. Elaboració dels models de calibratge

Per l'elaboració dels models de calibratge multivariant PCR es va usar el software ANALECT SpectraQuant 9.5 el qual inclou l'*Eigenvector Solo*, que permet realitzar una gran varietat de models quimiomètrics.

Amb els espectres i els resultats de la cromatografia de les mostres analitzades durant l'elaboració del treball, juntament amb altres mostres analitzades prèviament, es va dur a terme el calibratge dels models.

El procés per construir els models és el següent:

- 1) Entre totes les eines que ofereix el software, obrir l'apartat de "REGRESSION", i seleccionar PCR.
- 2) Carregar els espectres a la matriu X de les dades. Carregar el valor de referència corresponent a cada espectre al vector Y. A la **Figura 11** es pot observar la finestra de creació del model PCR.

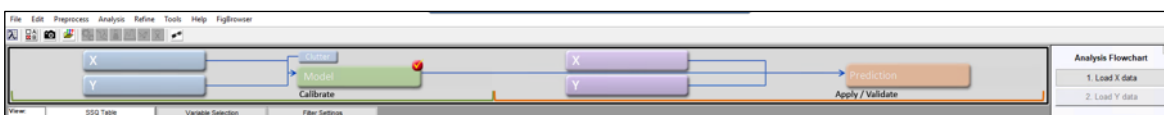


Figura 11. Finestra de creació d'un model PCR.

- 3) Al "DataSet Editor" de la matriu X, seleccionar les mostres que es vulguin eliminar del conjunt de calibratge i triar l'opció "Exclude Selected".
- 4) Dintre de l'apartat "Filter Settings" afegir els espectres correctors. Aquests són uns espectres que es van prendre amb la cèl·la buida en el moment de la instal·lació de l'equip. Serveixen per corregir problemes d'estabilitat per humitat i CO<sub>2</sub>.
- 5) A les finestres mostrades a les **Figures 12 i 13**, seleccionar les regions de l'espectre que s'utilitzaran per fer el model, afegint el tractament de la línia base de cada regió. En tots els casos s'ha usat un ajust quadràtic, el qual suavitza l'espectre ajustant-ne els punts a un polinomi de segon grau.

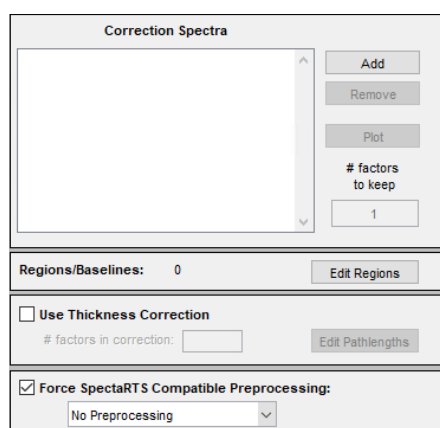


Figura 12. Finestra d'addició d'espectres correctors.

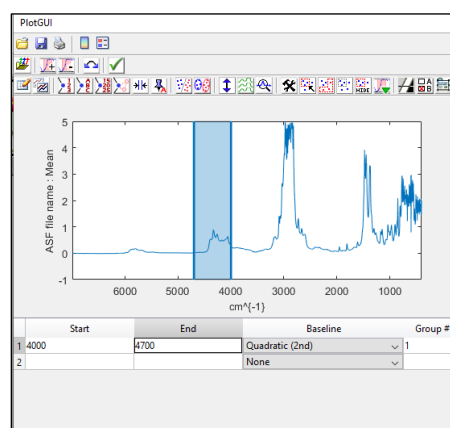


Figura 13. Finestra d'elecció de regions de l'espectre.

- 6) Triar el nombre de PCs òptim usant el gràfic de nombre de PCs front RMSEC i RMSECV. L'objectiu és obtenir el RMSECV més petit possible amb el mínim nombre de PCs. A la **Figura 14** es mostra el RMSECV i el percentatge de variància explicada corresponent a cada nombre de PCs seleccionat. Per tal d'ajudar a la selecció de PCs, el software representa gràficament el RMSECV i RMSECV en funció del nombre de PCs, tal com s'aprecia a la **Figura 15**.

	X-Block PC	X-Block Cumulative	Y-Block PC	Y-Block Cumulative	RMSECV	Status
1	99.04	99.04	99.41	99.41	0.34793	
2	0.05	99.99	0.73	99.13	0.25735	
3	0.00	99.99	0.59	99.73	0.14462	
4	0.00	100.00	0.08	99.81	0.12776	suggested
5	0.00	100.00	0.00	99.81	0.12911	
6	0.00	100.00	0.01	99.82	0.12843	
7	0.00	100.00	0.02	99.84	0.12841	
8	0.00	100.00	0.02	99.85	0.11849	
9	0.00	100.00	0.00	99.88	0.11881	current
10	0.00	100.00	0.00	99.88	0.11411	
11	0.00	100.00	0.01	99.89	0.1142	
12	0.00	100.00	0.00	99.89	0.11226	
13	0.00	100.00	0.00	99.89	0.11559	
14	0.00	100.00	0.00	99.89	0.11526	
15	0.00	100.00	0.00	99.89	0.11908	
16	0.00	100.00	0.01	99.90	0.11714	
17	0.00	100.00	0.00	99.90	0.11736	
18	0.00	100.00	0.00	99.90	0.11685	
19	0.00	100.00	0.00	99.90	0.11738	
20	0.00	100.00	0.02	99.90	0.11653	

Figura 14. Finestra d'elecció de PCs.

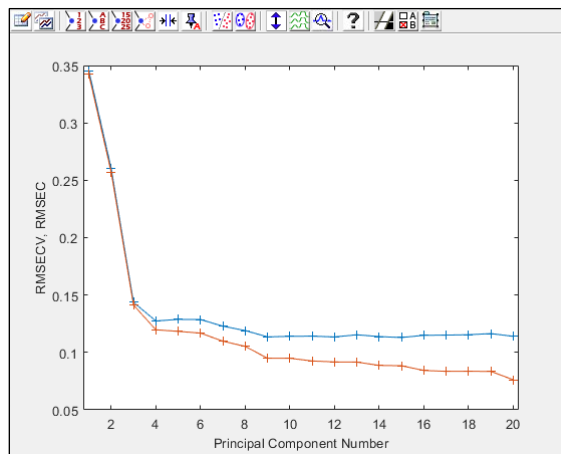


Figura 15. Gràfic de PCs front RMSECV.

- 7) S'obtenen diferents gràfics, entre les quals trobem la recta  $y_{\text{mesurada}}$  front  $y_{\text{predita}}$ . Aquesta ajuda a conèixer la capacitat de predir del model, a través de la validació creuada, i també indica el RMSECV i  $R^2$ .

#### 4.4. Validació

Per validar els models es van seguir diferents passos. En primer lloc, es va usar la validació creuada, en la que s'obté una gràfic amb la recta  $y_{\text{mesurada}}$  front  $y_{\text{predita}}$ . En una situació ideal les  $y_{\text{mesurades}}$  són igual que les  $y_{\text{predites}}$ , per tant, s'obté una recta de  $R^2=1$ . Aquest gràfic també mostra el RMSECV, que com més proper a zero sigui, millor serà la predicció del model.

També es va realitzar una validació amb un conjunt de prova. Aquest estava format pels espectres i valors de referència que s'havien anat recollint al llarg de l'estada, els quals no s'havien utilitzat per calibrar.

## 5. RESULTATS

### 5.1 Selecció de regions de l'espectre

La regió entre 6024 i 5555  $\text{cm}^{-1}$  està assignada al primer sobretò de les tensions de l'enllaç C-H de grups metil, metilè i aromàtics. No obstant, en l'espectre obtingut a partir de la mostra estudiada, aquesta regió tenia absorbàncies baixes, per tant, es va descartar.<sup>11</sup>

La millor regió espectral per la determinació de n-parafines, isoparafines i naftens és entre 4540 i 4000  $\text{cm}^{-1}$ . A la **Figura 16** es pot veure com entre aquests nombres d'ona es troba la combinació de bandes de l'enllaç C-H. Pel que fa als aromàtics la regió es desplaça des dels 4540 fins als 4700  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>12</sup>

Per tant, la regió espectral que es va seleccionar en la majoria dels models comprenia entre els 4700 i 4000  $\text{cm}^{-1}$ . En alguns models en què aquesta regió no donava bons resultats es van incloure altres regions extrems d'un estudi previ que havia realitzat una empresa externa per la determinació d'aquesta nafta en concret.

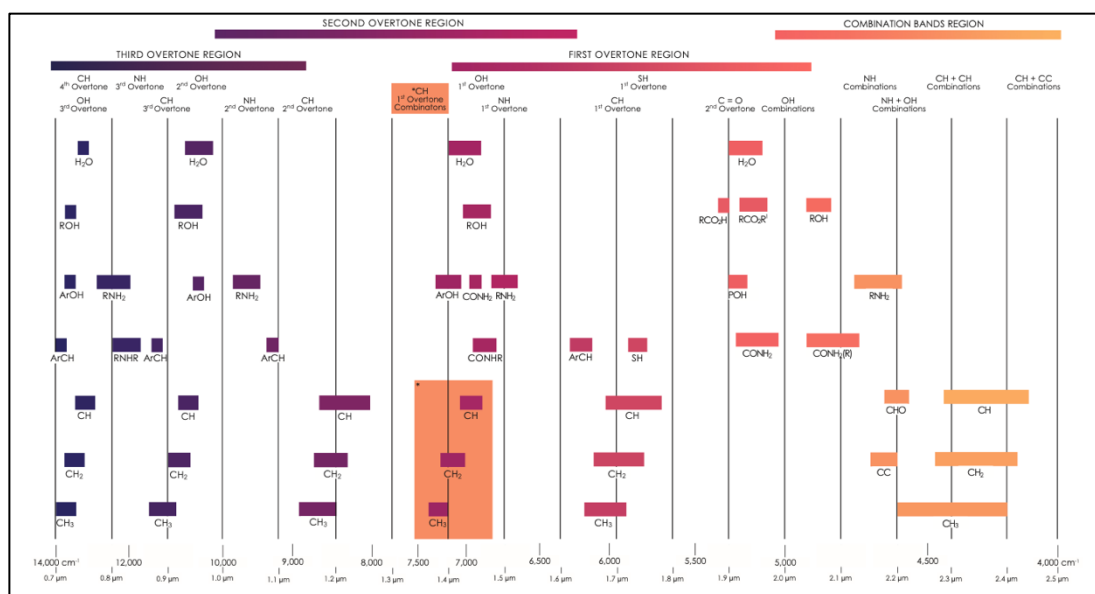


Figura 16. Assignació de bandes d'absorció NIR.<sup>13</sup>

## 5.2 Assignació de toleràncies

Per validar els models es va utilitzar un conjunt de mostres que no s'havien usat al calibratge. Es va realitzar la predicció de la propietat corresponent a cada model i es va calcular la diferència Propietat (NIR) – Propietat (mètode de referència). Es va fer un seguiment d'aquestes diferències a través de gràfics de control.

En el seguiment mitjançant gràfics de control de les estimacions realitzades per NIR, s'acostuma a considerar com a tolerància admesa la incertesa d'un resultat obtingut a través del mètode de referència. Per tant, aquesta es pot expressar com:

$$\text{Tolerància} = \pm \frac{R}{\sqrt{2}} \quad \text{Equació 11}$$

on R és el límit de reproductibilitat permès per la norma del mètode de referència.

En aquest cas el mètode de referència és la cromatografia de gasos, per tant, es va consultar l'UNE-EN-ISO-22854 per la determinació de grups d'hidrocarburs i compostos oxigenats a la gasolina i etanol. La reproductibilitat del mètode per diferents grups o components s'indica a la **Taula 1**.

*Taula 1. Repetibilitat i reproductibilitat del mètode de referència.<sup>7</sup>*

Grupo o componente	Repetibilidad <sup>a</sup> <i>r</i>	Reproducibilidad <sup>a</sup> <i>R</i>
Saturados	0,5% (V/V)	1,6% (V/V)
Aromáticos	(0,009 5 X + 0,195 2)% (V/V)	(0,045 0 X + 0,138 4)% (V/V)
Olefinas	(0,018 5 X + 0,141 5)% (V/V)	(0,117 6 X + 0,511 8)% (V/V)
Benceno:	para $w_{\text{benceno}} \geq 0,8$	(0,014 7 X + 0,003 1)% (V/V)
	para $w_{\text{benceno}} < 0,8$	0,02 % (V/V)
Compuestos oxigenados (como compuestos individuales o como grupos)	(0,019 3 X + 0,002 4)% (V/V)	(0,025 1 X + 0,351 5)% (V/V)
Contenido total de oxígeno	0,04% (m/m)	0,31% (m/m)

<sup>a</sup> X es la media de los dos resultados a comparar a menos que se indique otra cosa.

Els valors que apareixen a la taula no són els necessaris per assignar les toleràncies als models construïts en aquest treball, per diferents motius. En primer lloc, les reproductibilitats estan expressades en %(V/V) mentre que de les prediccions dels models s'obté el resultat en %(m/m). Per altra banda, a la **Taula 1**, no hi apareix la reproductibilitat de cadascun dels components modelitzats, a més, la majoria dels que hi apareixen són grups que engloben diversos components. Per aquesta raó aquests valors es van usar únicament de forma orientativa, per veure l'ordre de les toleràncies que es podien admetre per als diferents models.

Com que no es disposava de la reproductibilitat de tots els components modelitzats, la tolerància admesa que es va establir en un primer moment va ser del  $\pm 5\%$  de la mitjana dels valors de referència usats en el calibratge de cada model. A la **Taula 2** es comparen les toleràncies admeses dels components que apareixen a la norma UNE-EN-ISO-22854 calculades, per una banda, a través de l'**Equació 11** i per altra banda, a través del 5% de la mitjana, tal com s'ha comentat anteriorment.

Taula 2. Toleràncies calculades a través de l'ISO i el 5%.

Comp.	Mitjana (%(m/m))	Reproductibilitat (%(m/m))	Tol. ISO (%(m/m))	Tol. 5% (%(m/m))
Benzè	4.62	0.33	±0.24	±0.23
Aromàtics	9.81	0.58	±0.41	±0.49
Olefines	0.44	0.56	±0.40	±0.02
Saturats	89.45	1.60	±1.13	±4.47

En el cas del benzè i dels productes aromàtics, la tolerància admesa resultant dels dos mètodes és força similar. Pel que fa als saturats, la tolerància admesa per la norma és inferior a la que s'obté a través de l'altre mètode, cas oposat al que passa amb les olefines, on la tolerància admesa per la norma és molt superior. Per tant, es va considerar que la tolerància admesa que s'havia establert era adequada per components amb un percentatge en massa similar al dels aromàtics i el benzè, però que calia incrementar-la per components amb un percentatge en massa inferior.

El 1980 el *journal* de la AOAC4 va publicar un article de Horwitz, Kamps i Boyer on formalitzaven la relació de la dispersió dels resultats de proves de reproductibilitat està en funció del nivell de concentració de l'anàlit, independentment del mètode i la naturalesa de la mostra.<sup>14</sup> Aquesta dispersió es pot representar amb un gràfic anomenat trompeta de Horwitz, el qual està representat a la **Figura 17**. En aquest gràfic s'observa que el coeficient de variació augmenta a mesura que disminueix la concentració de l'anàlit.<sup>15</sup>

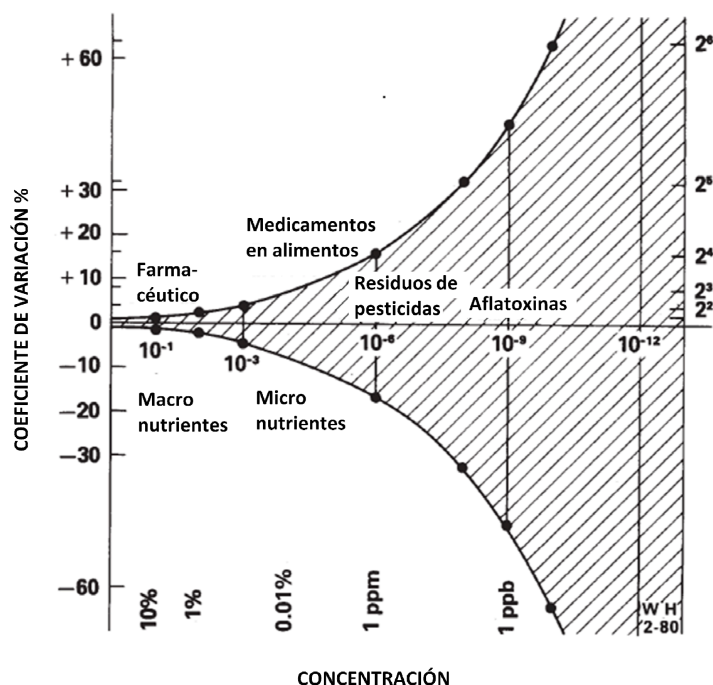


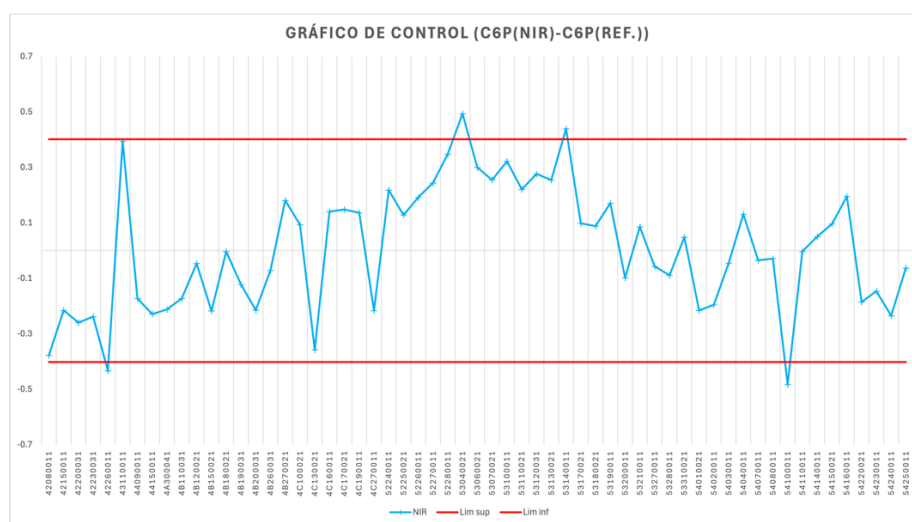
Figura 17. Trompeta de Horwitz.<sup>15</sup>

Per tant, basant-se en els resultats recollits a la **Taula 2**, i considerant la trompeta de Horwitz, es va optar per assignar als components les toleràncies representades a la **Taula 3**:

*Taula 3. Toleràncies admeses pels models elaborats.*

Mitjana (x)	Tolerància admesa
$x > 4\% (m/m)$	$\pm 5\%$
$4\% (m/m) \geq x > 1\% (m/m)$	$\pm 10\%$
$1\% (m/m) \geq x > 0.05\% (m/m)$	$\pm 20\%$
$0.05\% (m/m) \geq x$	$\pm 0.01\% (m/m)$

Un exemple de gràfic de control, en el qual es representa la tolerància admesa amb dues franges vermelles, s'ha representat a la **Figura 18**. Els gràfics de control de la resta dels models es troben a l'**Annex I**.



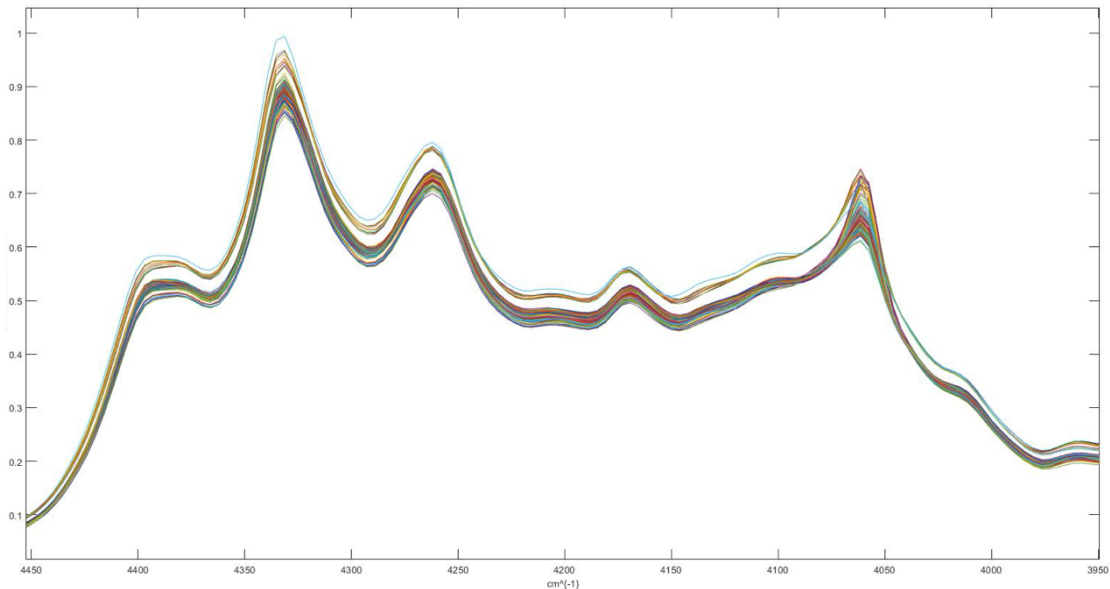
*Figura 18. Gràfic de control de n-parafines de sis carbonis.*

### 5.3 Gestió de mostres

En cada model es va incloure un grup de calibratge diferent. Això és degut a que pot ser que la mostra d'un dia tingui, per a un component, un valor de  $\%(m/m)$  diferent de la resta del conjunt de calibratge, per tant, sigui interessant incloure'l per ampliar l'interval de calibratge o fer més robust el model. Aquesta mateixa mostra pot ser que, per a un altre component sigui molt similar a la resta, per tant, no calgui incloure'l al model, ja que no aporta informació nova.

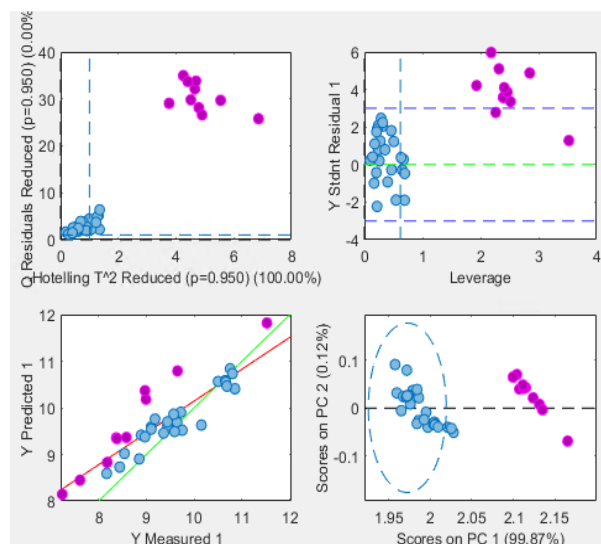
Les mostres que no eren incloses en el conjunt de calibratge, s'usaven per a la validació del model i passaven a formar part dels gràfics de control. Per tant, a mesura que s'anaven recollint nous espectres i valors de referència, s'utilitzaven en la validació, excepte aquelles mostres que poguessin aportar informació nova al model.

Entre els dies 28/01/2025 i 21/02/2025 es van recollir deu espectres amb un espectrofotòmetre NIR diferent de l'habitual, perquè aquest va estar en manteniment. Es van representar aquests espectres, superposant-los amb la resta i es va apreciar que les absorptàncies amb aquest espectrofotòmetre NIR eren molt superiors a les habituals, tal com s'observa a la **Figura 19**.



*Figura 19. Espectres superposats de dos equips diferents.*

Això va afectar a la predicció d'aquestes mostres, tal com es pot observar a la **Figura 20**, on s'aprecien les diferències entre aquestes mostres, marcades en lila, i la resta. Per tant, com que l'error venia provocat per diferències instrumentals entre els dos equips, es van descartar les dades d'aquests deu dies.



*Figura 20. Diferents gràfics on els punts liles són mostres mesurades amb un equip diferent.*

## 5.4 Necessitat d'actualització periòdica dels models de calibratge.

Un cop s'havien elaborat els models definitius, se'ls va continuar validant amb els nous espectres i valors de referència que s'anaven recollint. Això va provocar que s'haguessin de fer correccions i ajustos als models quan un conjunt de mostres noves no estava ben predita.

Si a causa dels canvis en la producció un component tenia un  $\%$ (m/m) que se sortia de l'interval de calibratge la predicció solia ser errònia. Per això en aquests casos es van afegir valors d'aquest conjunt de mostres, per obtenir així una ampliació del rang de calibratge i una correcta predicció d'aquestes mostres.

Un exemple és en el model de les isoparafines de cinc carbonis. En aquest, els valors de referència d'un conjunt de mostres de validació eren inferiors a qualsevol valor de referència del conjunt de calibratge. Això es pot veure a la **Figura 21**, on els valors de referència estan representats a l'eix de les abscisses amb l'etiqueta d'"y Measured" i els punts del nou conjunt de validació estan marcats en color lila.

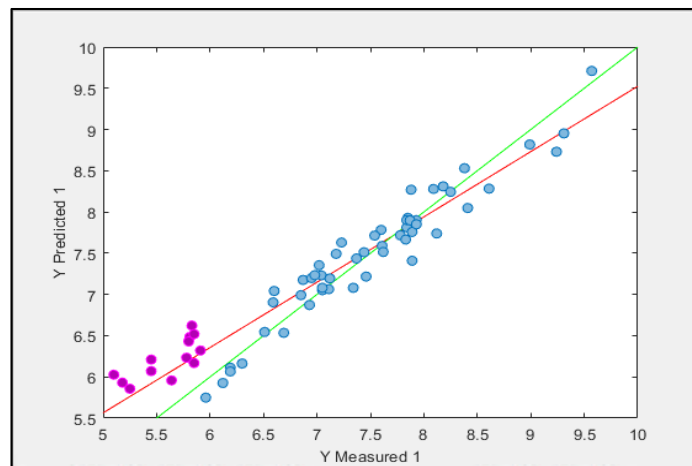


Figura 21. Recta "y mesurada" front "y predita". En lila un conjunt nou de mostres.

Això provocava que les prediccions tinguessin un error superior a la tolerància admesa, tal com s'observa a la **Figura 22**.

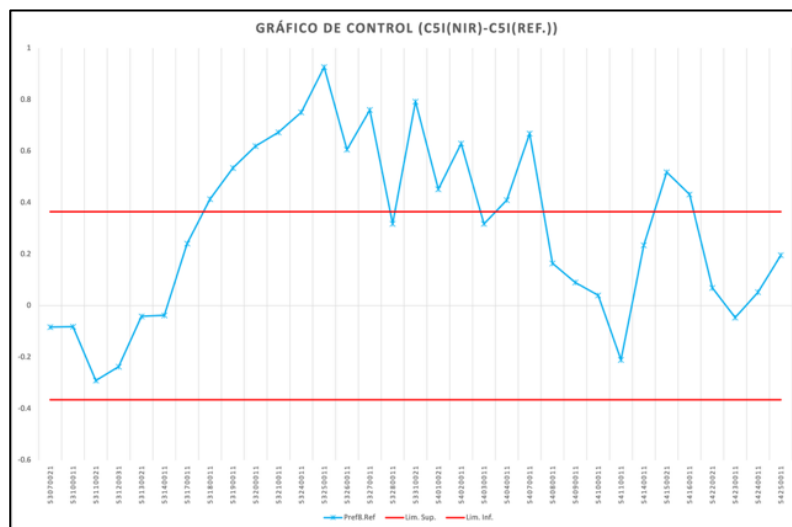
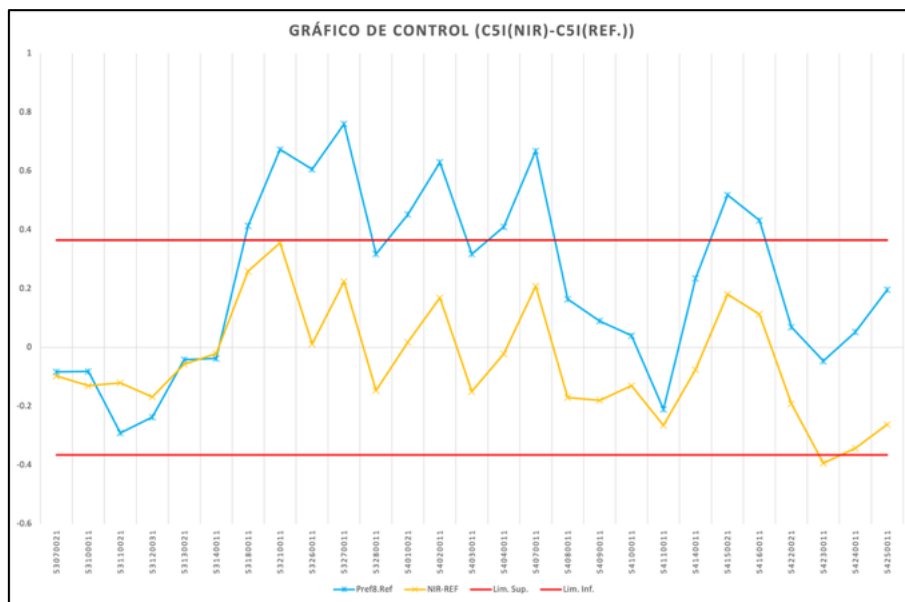


Figura 22. Gràfic de control per un conjunt nou de mostres.

Es van extreure algunes de les mostres del conjunt de validació i es van incloure en el de calibratge. Això va ampliar l'interval de calibratge fent que la resta de punts d'aquest conjunt entrés dintre de les toleràncies admeses. A la **Figura 23** s'aprecia la diferència entre l'error de predicció d'aquest conjunt de mostres abans (en blau) i després (en groc) de ser corregit.



*Figura 23. Gràfic de control, en blau abans de corregir i en groc un cop corregit.*

A vegades succeïa que en validar un conjunt de mostres noves, no estaven ben predites tot i que el %(m/m) ja estigués representat al model. Això podia ser degut al fet que s'havien produït canvis en l'alimentació de la producció de la nafta. En aquestes ocasions es va optar per introduir una part d'aquestes mostres al conjunt de calibratge del model, cosa que feia que en validar-ne la resta, la predicció fos correcta. En aquests casos, a més, es poden eliminar mostres anteriors del conjunt de calibratge per donar més pes a les que s'han introduït recentment. Això pot fer que empitjori la capacitat de predicció del model en mostres anteriors, però incrementa la seva robustesa i la varietat de mostres que és capaç de predir correctament. Per tant, es va evidenciar que un cop s'ha donat un model per vàlid se n'ha de continuar fent un manteniment, ja que en el cas d'un canvi a l'alimentació la capacitat de predicció pot disminuir.

Un altre exemple és en el cas de les isoparafines de nou carbonis. En aquest model quan es va fer una validació amb un nou conjunt de prova, les prediccions apareixien fora de les toleràncies. A la **Figura 24** es pot veure com els punts marcats en lila tenen una  $y_{predita}$  força diferent de la  $y_{mesurada}$ . Per ajustar la predicció d'aquest conjunt es van afegir dos punts al calibratge, però això va fer que un altre conjunt de mostres que formava part del calibratge s'allunyés dels valors de referència. A la **Figura 25** s'aprecia com un nou grup de punts marcats en lila s'allunya de la recta de coeficient de determinació 1, mentre que els punts de la part alta de la recta sí que estan ajustats. Es va optar per mantenir aquest últim ajust perquè les mostres més noves fossin les que entraven dintre de les toleràncies, ja que les

característiques de les futures mostres seran similars a aquestes últimes. És per això que es diu que els models NIR estan en constant evolució i que han d'estar actualitzats de forma que les prediccions siguin coherents amb la composició de la nafta produïda.

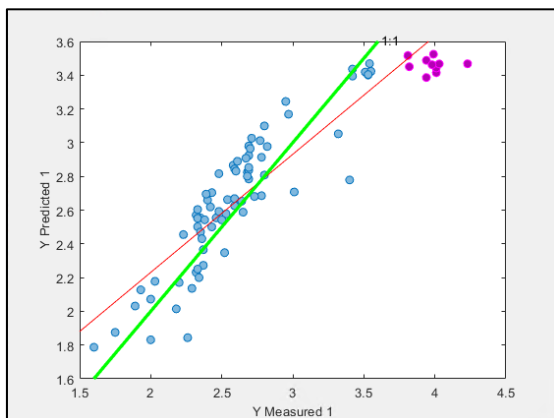


Figura 24. Recta “y mesurada” front “y predita”. En lila un conjunt nou de mostres.

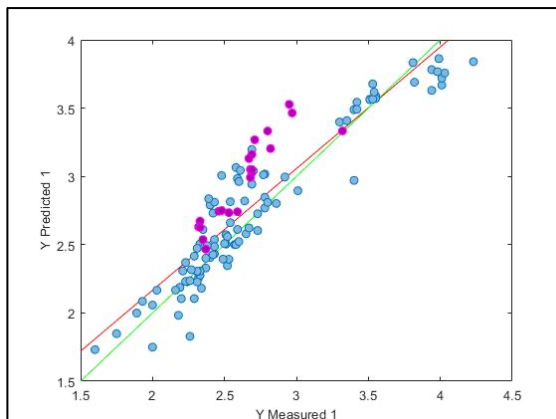


Figura 25. Recta “y mesurada” front “y predita”. En lila un conjunt de mostres

## 5.5 Inclusió de components minoritaris

Per assolir l'objectiu d'obtenir un PIONA complet a través del NIR va ser necessari modelitzar tots els components que la cromatografia era capaç de quantificar. Tot i que hi hagués components amb poca presència a la mostra, aquests van ser modelitzats perquè el PIONA predit fos el més similar possible a l'obtingut per cromatografia i que el resultat de la suma dels %(m/m) fos proper al 100%.

Aquests components amb poc pes en la massa total de la mostra van ser difícils de modelitzar, ja que tenien elevats errors de predicció. Tot i que molts d'aquests models no fossin útils per si mateixos degut a la baixa fiabilitat de les seves prediccions, van ser utilitzats per donar sentit al PIONA, ja que l'ordre dels resultats va ser concordant amb la realitat.

Per tant, es va optar per incloure en el PIONA predit el valor estimat pel NIR, tot i que estigués fora de la tolerància admesa, abans que usar el model del component i atribuir-li un valor fix com ara  $<0,01$  o la mitjana d'un conjunt de valors de referència del component.

## 5.6 Característiques dels models

Per l'obtenció del PIONA complet es van elaborar els 34 models corresponents al contingut de parafines, isoparafines, olefines, naftens i aromàtics de diferent nombre de carboni. A la **Taula 4** apareixen les característiques dels models, a la que s'inclou el nombre de mostres del conjunt de calibratge (n), el valor mitjà dels valors de referència, l'interval de treball, les regions de l'espectre amb les que s'ha fet cada model, el nombre de components principals (PCs) i el coeficient de determinació i l'error de mínims quadrats (RMSECV) de la validació creuada.

*Taula 4. Descripció dels models de calibratge.*

<b>Propietat</b>	<b>n</b>	<b>Valor mitjà</b>	<b>Interval</b>	<b>Regions (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>PCs</b>	<b>R<sup>2</sup> CV</b>	<b>RMSECV</b>
Isoparafines C4	31	0,06	0,03-0,19	4700-4000	4	0,800	0,019
n-parafines C4	35	0,47	0,26-0,74	4700-4000	9	0,774	0,080
Naftens C5	49	1,23	0,69-1,58	4700-4000	9	0,906	0,058
Isoparafines C5	58	7,31	5,10-9,57	4801-3417 2199-1555 1295-938	8	0,904	0,304
n-parafines C5	67	8,76	6,00-10,91	4700-4000	7	0,956	0,255
Iso-olefines C5	29	0,05	0,03-0,06	4750-4500 1678-1580 995-985	6	0,911	0,004
n-olefines C5	31	0,04	0,02-0,06	4750-4500 1678-1580 995-985	8	0,845	0,005
Naftens C6	55	9,35	7,52-11,72	4500-3125	10	0,979	0,203
Isoparafines C6	58	9,41	7,33-10,9	4700-4000	6	0,938	0,229
n-parafines C6	62	8,03	6,96-9,26	4700-4000	6	0,936	0,157
Ciclo-olefines C6	51	0,19	0,08-0,35	4750-4500 1678-1580 995-985	9	0,914	0,021
Iso-olefines	48	0,11	0,06-0,17	4750-4500 1678-1580 995-985	5	0,864	0,010
n-olefines C6	30	0,05	0,03-0,07	4750-4500 1678-1580 995-985	5	0,903	0,004
Benzè	57	4,62	2,63-9,39	4700-4000	5	0,997	0,071
Naftens C7	57	10,04	8,39-11,61	3124-4700	13	0,888	0,229
Isoparafines C7	38	7,32	6.41-8.49	4700-4000	9	0,759	0,255

n-Parafines C7	52	4,47	3,52-5,25	4040-4500	9	0,946	0,110
Ciclo-olefines C7	16	0,03	0,01-0,04	4750-4500 1678-1580 995-985	8	0,330	0,006
Iso-olefines C7	45	0,08	0,03-0,12	4750-4500 1678-1580 995-985	5	0,818	0,009
n-olefines C7	19	0,03	0,02-0,04	4750-4500 1678-1580 995-985	8	0,540	0,003
Toluè	77	2,07	1,53-3,06	4801-3417 2199-1555 1295-938	6	0,902	0,114
Naftens C8	53	7,18	5,64-9,31	4700-4000	5	0,976	0,131
Isoparafines C8	50	4,29	3,23-5,04	4700-4000	5	0,926	0,121
n-parafines C8	51	2,71	1,81-3,27	4700-4000	9	0,896	0,114
Aromàtics C8	55	2,27	1,93-3,01	4801-3417 2199-1555 1295-938	10	0,901	0,065
n-parafines C9	55	1,23	0,66-1,87	4700-4000	7	0,889	0,083
Naftens C9	41	3,33	2,17-5,03	4700-4000	5	0,902	0,240
Isoparafines C9	40	2,69	2.16-4.23	4700-4000	6	0,954	0,114
Aromàtics C9	29	0,33	0,15-0,58	4801-3417 2199-1555 1295-938	9	0,869	0,046
Naftens C10	43	0,37	0,15-0,68	4700-3124	8	0,737	0,068
Isoparafines C10	29	0,55	0,24-1,02	4700-4000	6	0,697	0,114
n-parafines C10	42	0,15	0,04-0,29	4700-4000	15	0,438	0,064
n-parafines C11	50	0,06	0,01-0,22	4700-4000	10	0,616	0,030
Polinaftens	26	0,09	0,03-0,19	4700-4000	9	0,772	0,017

## 5.7 Predicció del PIONA

Un cop s'havien modelitzat tots els components, es podien començar a comparar les prediccions amb el PIONA complet. Un exemple de report del PIONA és l'observat a la **Figura 26**, es tracta del dia 14/04/25.

### Normalized Weight Percent Results

Cnr	Naph.	i-Par.	n-Par.	Cycl Ol.	i-Olef.	n-Olef.	Arom.	Total
4	-	0.12	0.36	-	-	0.01	-	0.48
5	0.82	5.96	6.87	-	0.04	0.03	-	13.72
6	7.93	7.97	7.41	0.17	0.12	0.05	3.39	27.05
7	10.18	6.54	5.26	0.03	0.07	0.02	1.85	23.94
8	9.16	5.37	3.87	0.02	0.02	0.02	2.38	20.84
9	5.45	3.94	1.95	-	0.02	0.02	0.54	11.93
10	0.69	0.97	0.14	-	-	-	-	1.80
11	-	-	0.13	-	-	-	-	0.13
+12	-	-	-	-	-	-	-	-
Poly	0.09	-	-	-	-	-	-	0.09
<b>Total</b>	<b>34.33</b>	<b>30.86</b>	<b>25.99</b>	<b>0.23</b>	<b>0.27</b>	<b>0.15</b>	<b>8.16</b>	<b>100.00</b>

Figura 26. Composició de PIONA en %(m/m) obtingut pel mètode de referència (GC).

Es va realitzar la predicció de cada component i es van representar en una taula similar a la de la **Figura 27**. Es van marcar en vermell les prediccions que no entraven dintre de les toleràncies admeses.

### Normalized Weight Percent Results

Cnr	Naph.	i-Par.	n-Par.	Cycl Ol.	i-Olef.	n-Olef.	Arom.	Total
4	-	0.10	0.35	-	-	-	-	0.45
5	0.87	5.88	7.13	-	0.05	0.04	-	13.97
6	7.73	8.14	7.46	0.19	0.11	0.05	3.37	27.04
7	10.45	6.76	5.46	0.04	0.07	0.03	2.05	24.85
8	8.91	5.31	3.79	-	-	-	2.59	20.60
9	4.44	3.90	1.92	-	-	-	0.55	10.80
10	0.62	0.91	0.12	-	-	-	-	1.65
11	-	-	0.14	-	-	-	-	0.14
+12	-	-	-	-	-	-	-	0.00
Poly	0.10	-	-	-	-	-	-	0.10
<b>Total</b>	<b>33.11</b>	<b>31.00</b>	<b>26.37</b>	<b>0.23</b>	<b>0.23</b>	<b>0.11</b>	<b>8.55</b>	<b>99.60</b>

Figura 27. Composició de PIONA en %(m/m) predit pels models.

S'observa com la majoria de les prediccions estan dintre de les toleràncies admeses. La casella on apareix el sumatori de tots els components idealment hauria de ser 100, ja que aquests estan expressats en percentatges. A causa de l'error acumulat en cada predicció, aquest valor no va ser 100%, però en la majoria dels casos no hi va haver més d'un  $\pm 1\%$  de diferència. Es poden observar altres exemples a l'**Annex II**.

## 5.8 Reconciliació de dades

Per eliminar la diferència entre el 100% esperat i el sumatori real obtingut a causa de l'error de les prediccions, es va realitzar un repartiment de l'error entre tots els components. A cada predicció se li va atribuir la part d'error corresponent a la proporció de %(m/m) del component respecte al total de la mostra.

La diferència de sumatoris ( $\Delta_s$ ) es va obtenir de la diferència entre el sumatori total ideal, que és 100 ja que es tracta d'un percentatge, i el sumatori total real ( $S_T$ ), obtingut a partir de la suma de la predicció de tots els components.

$$\Delta_s = 100 - S_T \quad \text{Equació 12}$$

Per conèixer la diferència entre el valor predit i el valor corregit de cada component ( $\Delta X_i$ ) es va usar l'**Equació 13**.

$$\Delta X_i = \frac{X_i}{S_T} \cdot \Delta_s \quad \text{Equació 13}$$

on  $\Delta X_i$  és la diferència esmentada anteriorment i  $X_i$  és el valor predit de cada component.

Per tant el valor corregit de cada component ( $X_{i_c}$ ) s'obté a partir de l'**Equació 14**.

$$X_{i_c} = X_i + \Delta X_i \quad \text{Equació 14}$$

A la **Figura 28** es pot observar la predicció del PIONA del dia 14/04/25 corregida. Es pot comparar amb altres PIONA del mateix dia, tant el de referència a la **Figura 26** com el predit sense corregir a la **Figura 27**.

Normalized Weight Percent Results								
Cnr	Naph.	i-Par.	n-Par.	Cycl OL.	i-Olef.	n-Olef.	Arom.	Total
4	-	0.10	0.35	-	-	-	-	0.45
5	0.87	5.91	7.16	-	0.05	0.04	-	14.02
6	7.76	8.17	7.49	0.19	0.11	0.05	3.38	27.15
7	10.49	6.79	5.48	0.04	0.07	0.03	2.05	24.95
8	8.95	5.33	3.81	-	-	-	2.60	20.68
9	4.46	3.91	1.92	-	-	-	0.55	10.84
10	0.62	0.91	0.12	-	-	-	-	1.66
11	-	-	0.14	-	-	-	-	0.14
+12	-	-	-	-	-	-	-	0.00
Poly	0.10	-	-	-	-	-	-	0.10
Total	33.25	31.12	26.47	0.23	0.23	0.12	8.58	100.00

Figura 28. Composició de PIONA en %(m/m) predit pels models i amb la reconciliació d'errors.

## 6. CONCLUSIONS

---

En aquest treball s'han elaborat diferents models de calibratge multivariant per estimar la composició de la nafta de càrrega a la unitat d'olefines, obtenint el PIONA complet a través d'espectroscòpia FT-NIR, una tècnica més simple, ràpida i amb un cost inferior que la cromatografia de gasos.

S'ha considerat molt satisfactòria la capacitat de predicció de la majoria dels models, ja que les diferències entre les prediccions i els valors de referència han estat inferiors a les toleràncies admeses en la pràctica totalitat de les mostres. Pel que fa als models menys fiables, cal destacar que corresponen als components amb menor  $\%(m/m)$  i que han servit per donar sentit al PIONA complet.

Com a conseqüència de la bona capacitat de predicció dels models, la composició dels PIONA obtinguts a partir de l'espectroscòpia NIR és comparable a la dels PIONA de referència. Per tant, s'ha conclòs que és possible fer servir l'espectroscòpia NIR per a estimar la composició PIONA de la nafta com a alternativa de la cromatografia de gasos.

Pel que fa al sumatori de percentatges en massa s'observen diferències mínimes respecte al 100%, resultats prou correctes tenint en compte que ja s'arrossega l'error derivat de les prediccions. Tot i així, s'ha fet una reconciliació de dades repartint l'error entre tots els components. D'aquesta manera s'ha aconseguit que el sumatori de  $\%(m/m)$  total dels PIONA predits sigui del 100%.

S'ha observat que quan el  $\%(m/m)$  d'un component de la nafta es troba fora de l'interval de calibratge del model, la predicció no sol ser precisa. La forma de procedir amb aquests *outliers* és la seva incorporació al conjunt de calibratge, de manera que el model sigui capaç de predir mostres similars en un futur. Per tant, s'ha conclòs que els models han d'estar sotmesos a un seguiment que permeti adaptar les prediccions a les característiques de la nafta produïda. Per això, a l'hora de modificar els models cal prioritzar la correcta estimació de les últimes mostres, ja que són les més similars a la nova producció, de la qual es necessita una predicció precisa.

Com a futures línies d'investigació podria ser interessant aprofundir en l'adaptació d'aquests models per predir la composició de la nafta a partir d'espectres obtinguts a través d'espectrofotòmetres NIR *on-line*. En funció dels resultats obtinguts es podria plantejar l'opció d'instalar un espectrofotòmetre NIR a la planta. Això permetria obtenir el PIONA de la mostra en continu i de forma remota.

## *Conclusions*

In this study, various multivariate calibration models were built to estimate the composition of the feed naphtha to the olefins unit, obtaining the full PIONA through FT-NIR spectroscopy, a simpler, faster, and cheaper technique than gas chromatography.

The predictive capability of most models has been considered very satisfactory, as the differences between predictions and reference values were below the acceptable tolerances for nearly all samples. The less reliable models correspond to components with lower  $\%(w/w)$  values and have contributed to providing a complete and coherent PIONA.

As a result of the good predictive performance of the models, the PIONA compositions obtained from NIR spectroscopy are comparable to the reference PIONA. Therefore, it was concluded that NIR spectroscopy can be used to estimate the PIONA composition of naphtha as an alternative to gas chromatography.

In terms of the total mass percentage, only minimal deviations from 100% were observed, results that are sufficiently accurate considering the inherent prediction errors. Nevertheless, a data reconciliation was performed by distributing the total error among all components. This adjustment ensured that the total predicted  $\%(w/w)$  of the PIONA sums to exactly 100%.

It was observed that when the  $\%(w/w)$  of a naphtha component lies outside the calibration range of the model, the prediction was usually inaccurate. The way to proceed with these outliers is to incorporate them into the calibration set, to enable the model to predict similar samples in the future. Therefore, it was concluded that the models must be subject to monitoring that allows adapting the predictions to the characteristics of the produced naphtha. For this reason, when modifying the models, the correct estimation of the latest samples must be prioritized, as these are the most similar to the new production, for which accurate prediction is needed.

As future research directions, it could be interesting to explore the adaptation of these models for predicting the composition of naphtha using spectra obtained from online NIR spectrophotometers. Depending on the results obtained, the installation of an NIR spectrophotometer in the plant could be considered. This would allow obtaining the sample's PIONA continuously and remotely.

## 7. BIBLIOGRAFIA

---

- (1) Barnadas i López, A. Secretària d'Acció Climàtica, Resolució ACC/469/2022, de 24 de febrer, DOGC núm. 8616, d'1.3.2022, Barcelona, 1 de juliol del 2024.
- (2) Ponce Rovira, M. Determinació de propietats de nafta mitjançant el calibratge de models en equips NIR. Treball de Fi de Grau, Universitat Rovira i Virgili, 2024.
- (3) Li, J.; Chu, X.J.E. Rapid determination of physical and chemical parameters of reformed gasoline by nir combined with monte carlo virtual spectrum identification method. *Energy & Fuels* **2018**, 32 (14), 12013–12020.  
DOI: 10.1021/acs.energyfuels.8b00854
- (4) Liu, Y.; Wang, Y.; Xia, Z.; Wang, Y.; Wu, Y.; Gong, Z. Rapid determination of phytosterols by NIRS and chemometric methods. *Spectrochim. Acta A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **2019**, 211, 336–341. DOI: 10.1016/j.saa.2018.12.030
- (5) Bruker Optics. Introduction to FT-IR spectroscopy by Bruker Optics, 2017.
- (6) Miller, N.J.; Miller, J.C. *Estadística y Quimiometría para Química Analítica*, 4th ed.; Prentice Hall, Madrid, 2002
- (7) UNE Normalización Española. *Determinación de los grupos de hidrocarburos y del contenido de compuestos oxigenados en la gasolina y en el etanol*, UNE-EN ISO 22854; Madrid, 2022.
- (8) Lopez, E.; Etxebarria-Elezgarai, J.; Amigo, J.M.; Seifert, A. The importance of choosing a proper validation strategy in predictive models. A tutorial with real examples. *Analytica Chimica Acta* **2023**, 1275, DOI: 10.1016/j.aca.2023.341532
- (9) Singh, G.; Nazemifard, N. Fluidic delivery system for in-situ naphtha detection. *Chem. Eng. Res. Des* **2017**, 120, 150–158.
- (10) Harvey, D. *Modern analytical chemistry*; McGraw-Hill, 2000.
- (11) Reboucas, M.V.; Santos, E.C.; Vieira, F.S.V. Feasibility of quality process control of a naphtha fractioning unit based on near-infrared spectroscopic prediction of physical and chemical properties of medium naphtha streams. *Vib. Spectrosc* **2007**, 44 (1), 187-191. DOI: 10.1016/j.vibspec.2006.09.004
- (12) Lee, Y.; Chung, H.; Kim, H. Spectral range optimization for the near infrared quantitative analysis of petrochemical and petroleum products: naphtha and gasoline, *Appl. Spectrosc.* **2006**, 60 (8), 892–897.  
DOI: 10.1366/000370206778062219

(13) *Galaxy Scientifics Chart of NIR Absorption Bands*. Galaxy Scientifics, 2021. <https://galaxy-scientific.com/wp-content/uploads/2021/04/Galaxy-Scientifics-Chart-of-NIR-Absorption-Bands.pdf>

(14) Horwitz, W.; Kamps, L.R.; Boyer, R.W. Quality Assurance in the Analysis of Foods for Trace Constituents, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **1980**, 63 (6), 1344-1354.

(15) Rivera Orozco, C.A.; Rodríguez Báez, M. del R. Uso de la ecuación de Horwitz en laboratorios de ensayos NMX-EC-17025-IMNC-2006; *Simposio de Metrología 2010*.

## 8. ANNEXOS

---

### 8.1 Gràfics per la validació dels models

Gràfics usats per la interpretació, correcció i elecció dels models. Es troben tres gràfics:

- Gràfic de control: Diferència entre la propietat predita pel NIR i el valor de referència. Les línies vermelles marquen les toleràncies.
- Gràfic de valors: Mostra el valor de la propietat per a cada mostra. En negre és pel mètode de referència i en blau la predita pel model. Les línies vermelles marquen l'interval de calibratge del model.
- Gràfic de validació creuada: Mostra la  $y_{\text{mesurada}}$  pel mètode de referència front la  $y_{\text{predita}}$  pel model definitiu mitjançant la validació creuada.

En aquest annex s'hi troben els gràfics esmentats anteriorment dels deu components amb més pes en el total de la massa de la mostra. La resta es poden consultar a l'Excel adjunt.



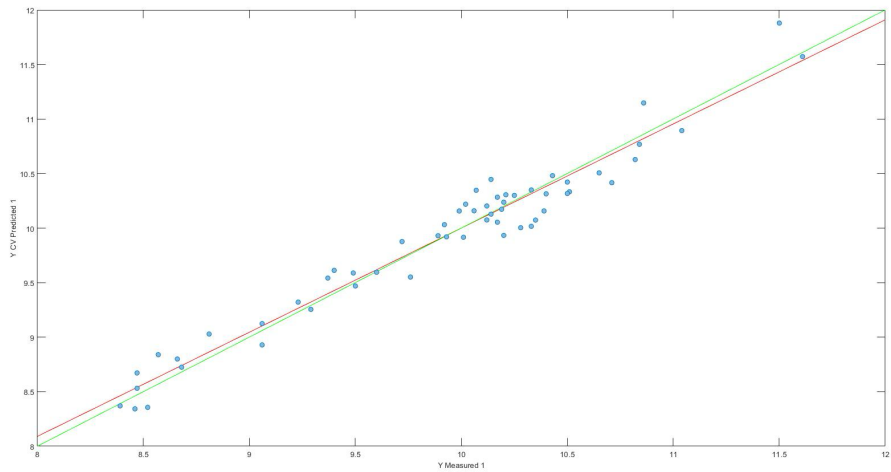


Figura 29. Gràfic de validació creuada de naftens de set carbonis.

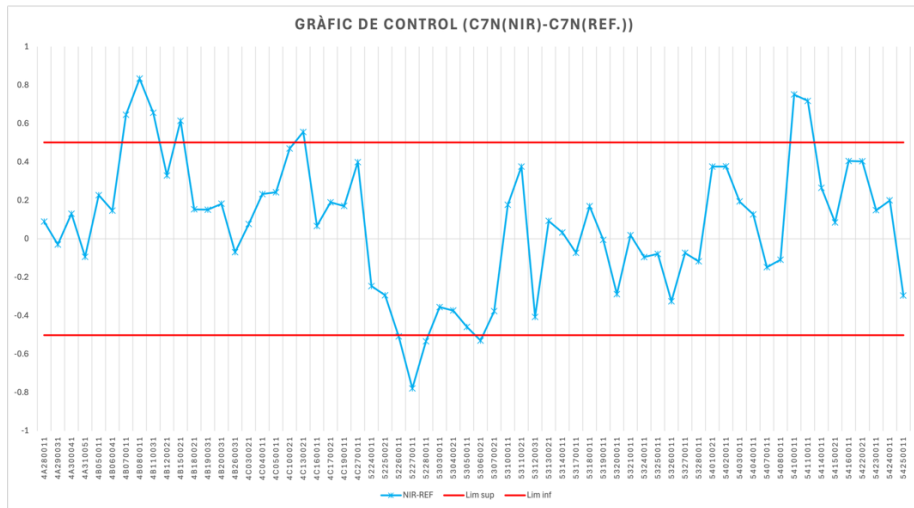


Figura 30. Gràfic de control de naftens de set carbonis.

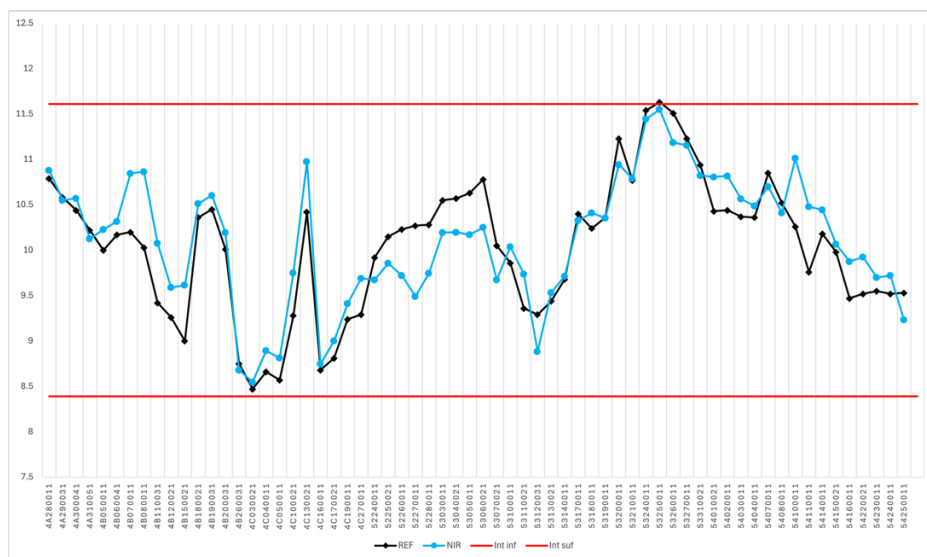


Figura 31. Gràfic de valors de naftens de sis carbonis.

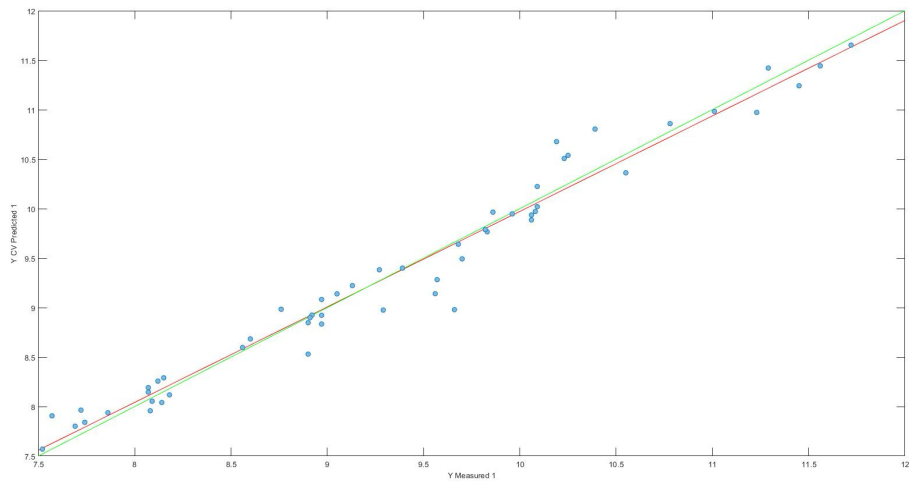


Figura 32. Gràfic de validació creuada de naftens de sis carbonis.

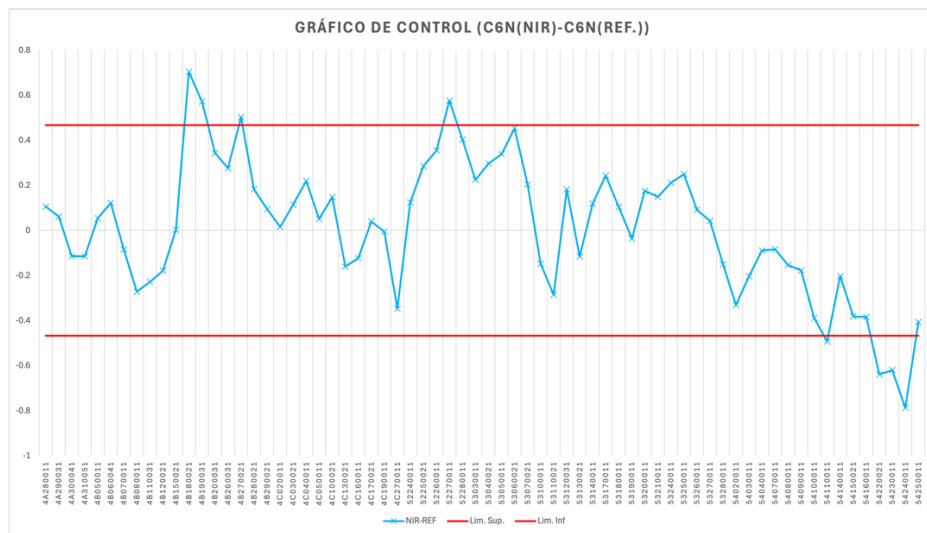


Figura 33. Gràfic de control de naftens de sis carbonis.

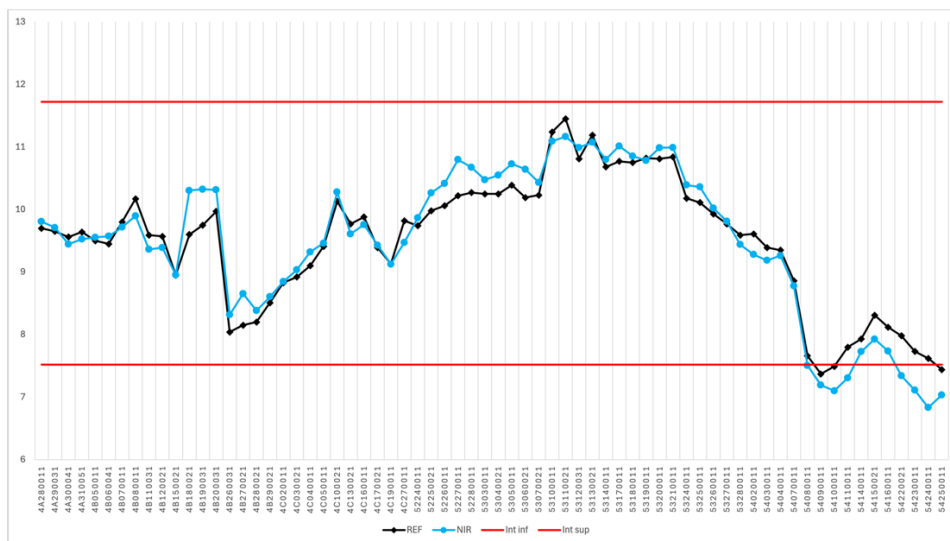


Figura 34. Gràfic de valors de naftens de sis carbonis.

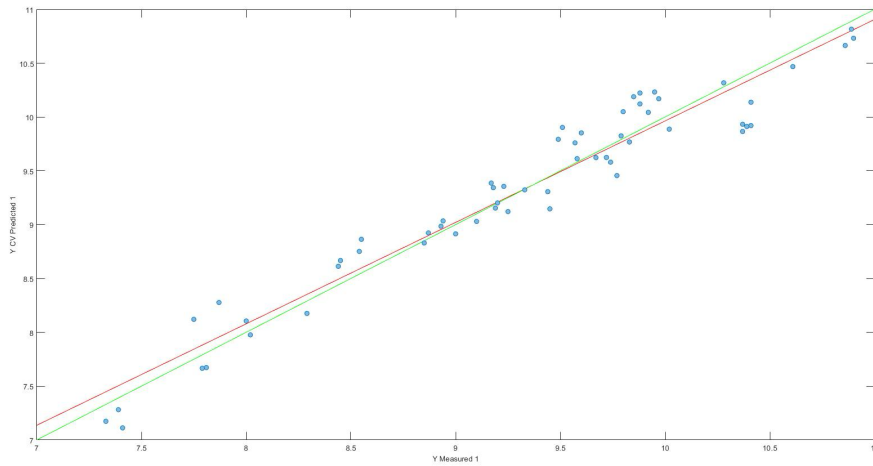


Figura 35. Gràfic de validació creuada d'isoparafines de sis carbonis.

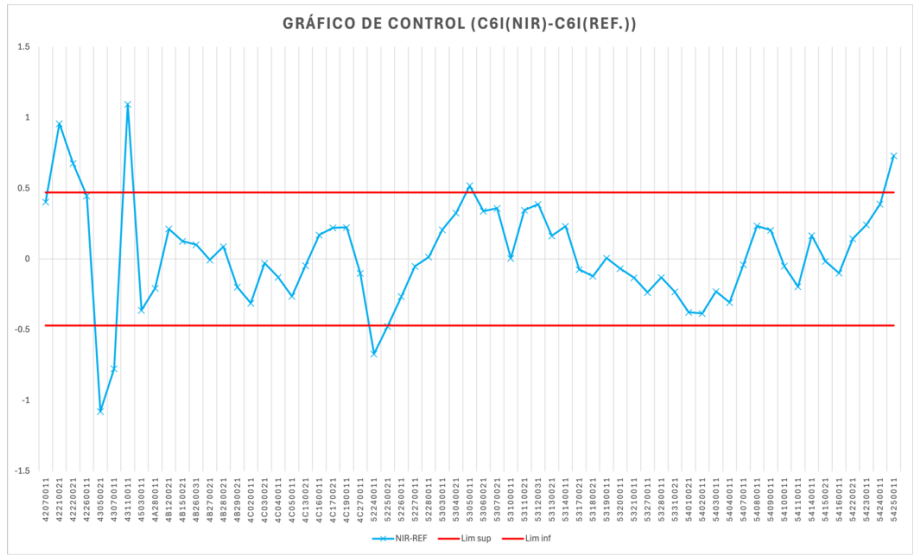


Figura 36. Gràfic de control d'isoparafines de sis carbonis.

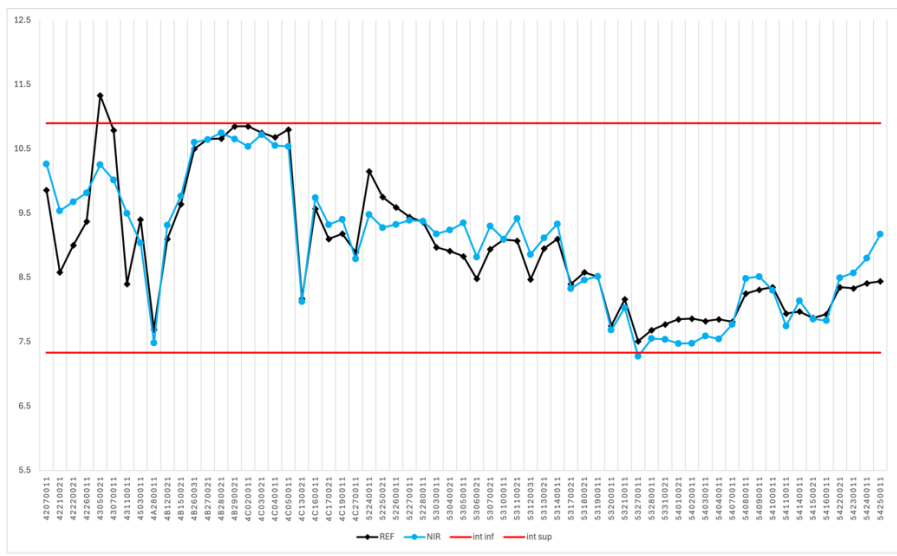


Figura 37. Gràfic de valors d'isoparafines de sis carbonis.

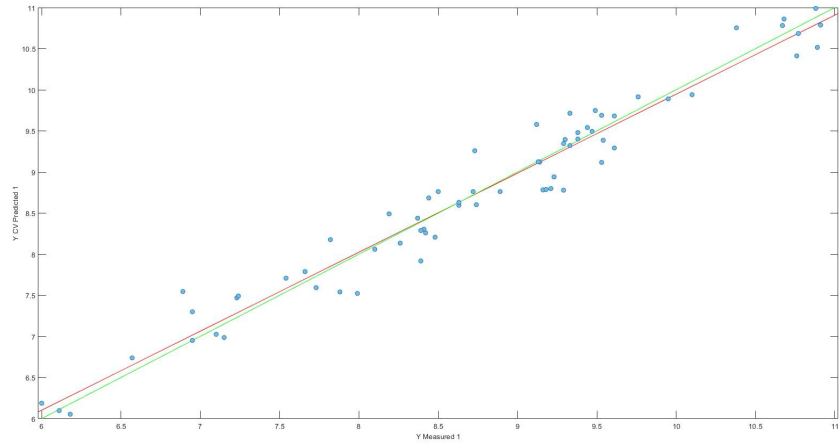


Figura 38. Gràfic de validació creuada de n-parafines de cinc carbonis.

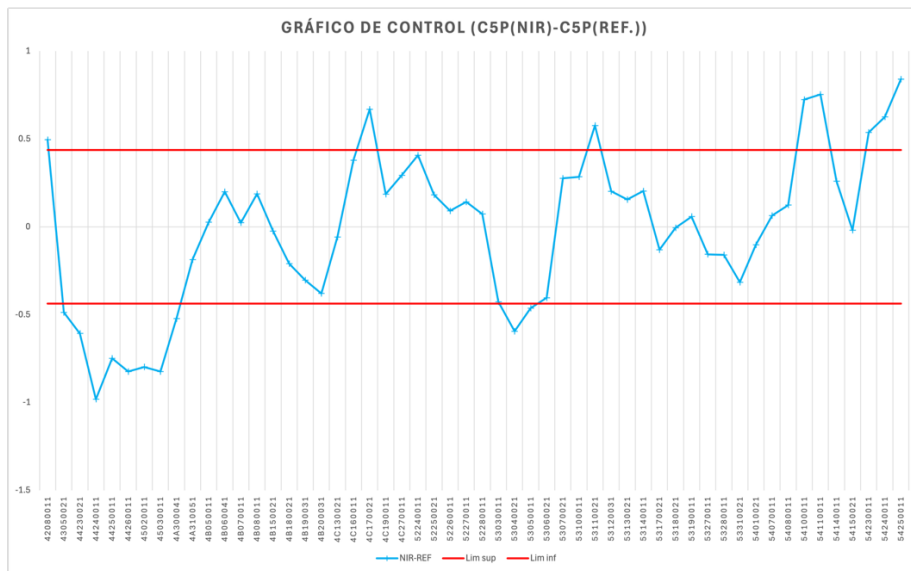


Figura 39. Gràfic de control de n-parafines de cinc carbonis.

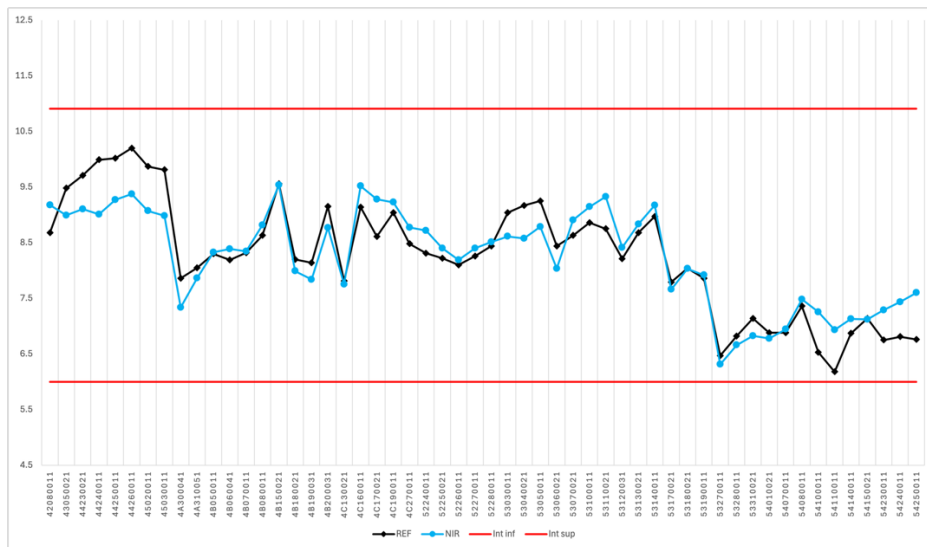


Figura 40. Gràfic de valors de n-parafines de cinc carbonis.

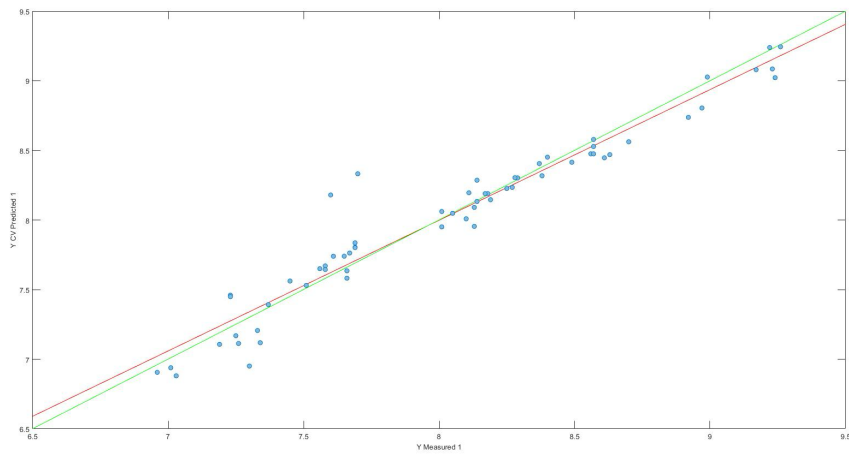


Figura 41. Gràfic de validació creuada de n-parafines de sis carbonis.

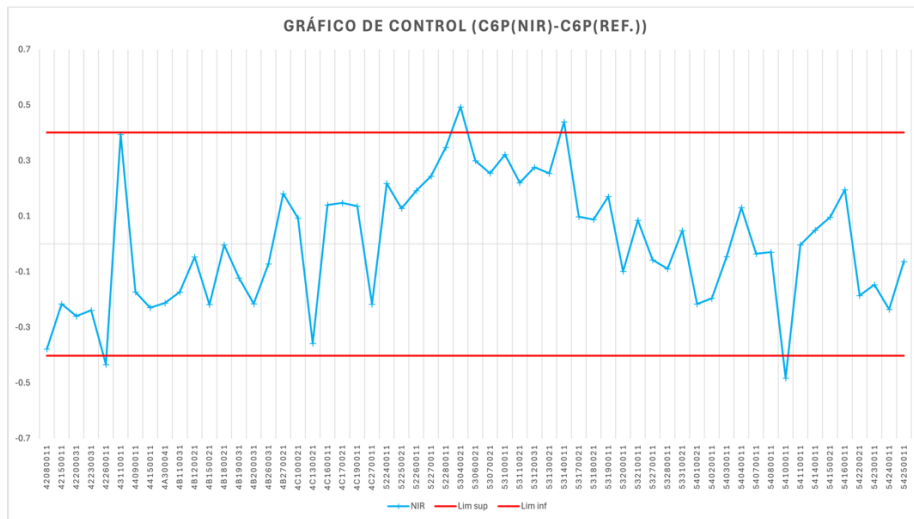


Figura 42. Gràfic de control de n-parafines de sis carbonis.

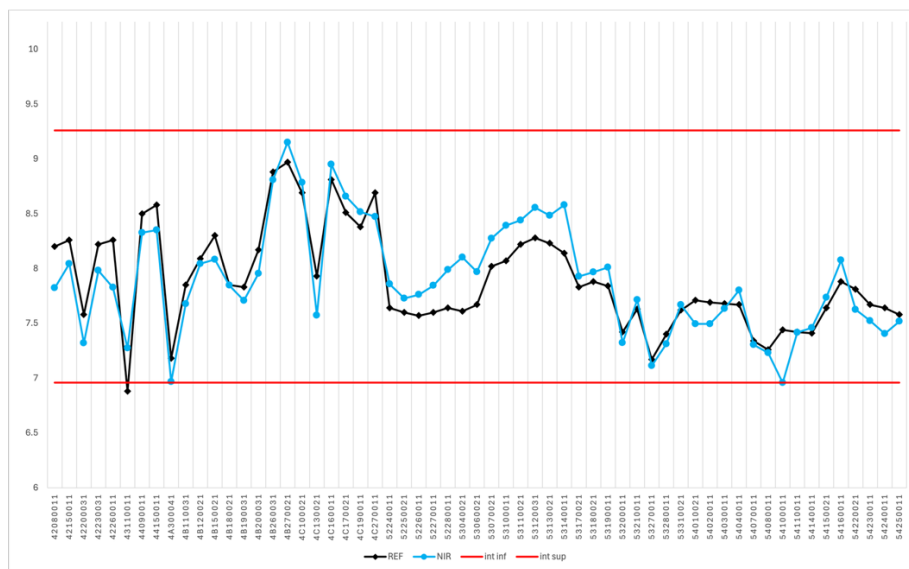


Figura 43. Gràfic de valors de n-parafines de sis carbonis.

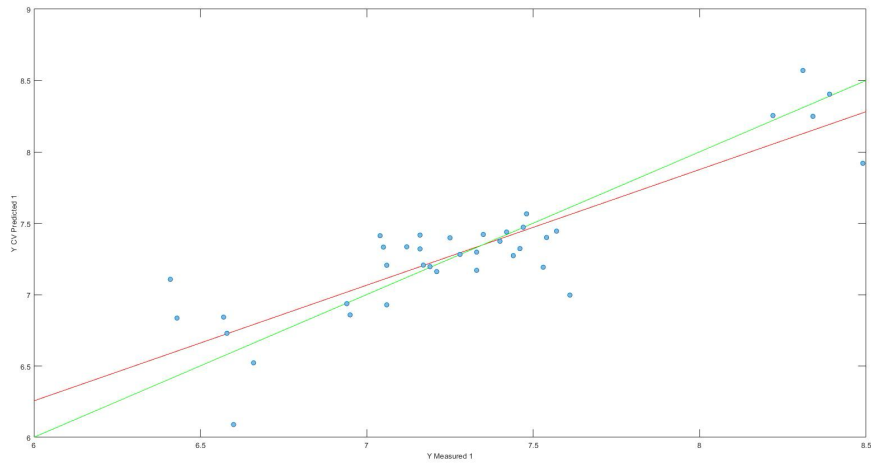


Figura 44. Gràfic de validació creuada de isoparafines de set carbonis.

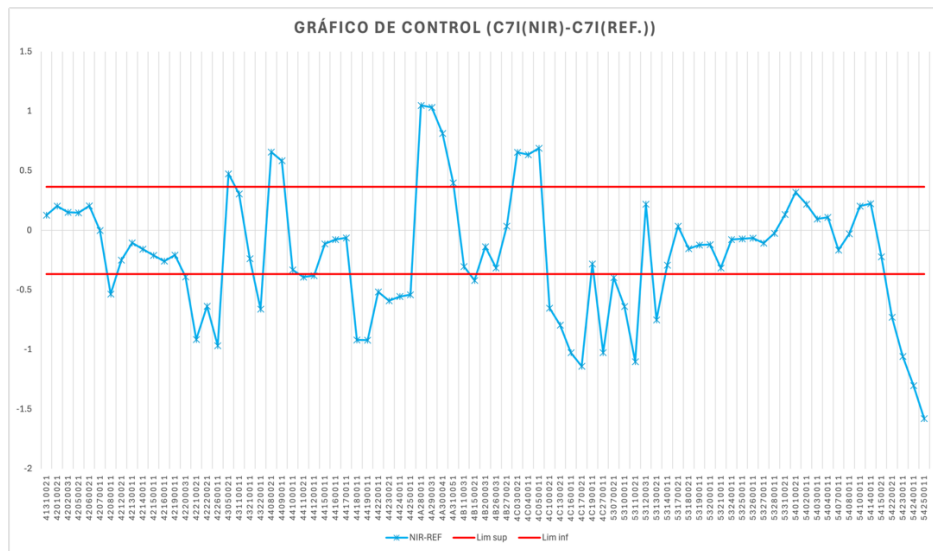


Figura 45. Gràfic de control de isoparafines de set carbonis.

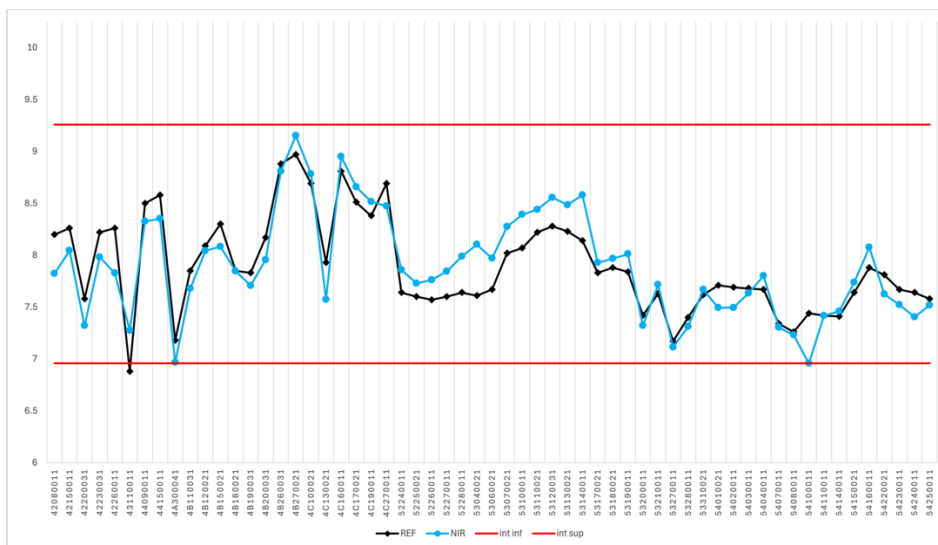


Figura 46. Gràfic de valors de n-parafines de sis carbonis.

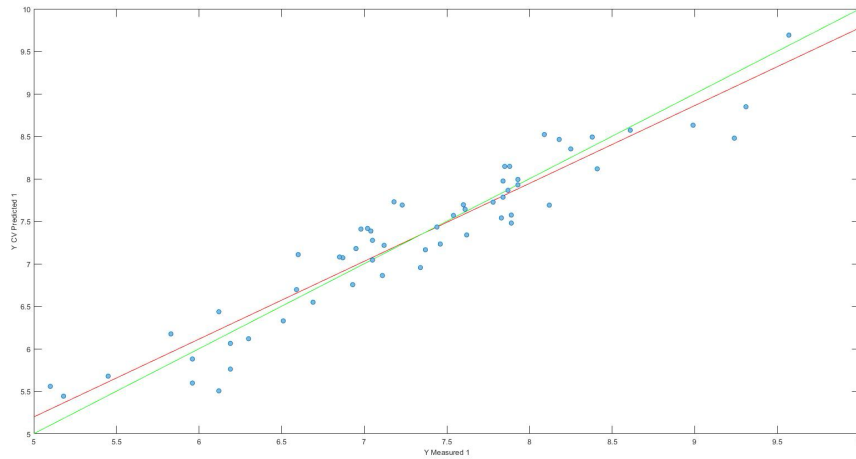


Figura 47. Gràfic de validació creuada d'isoparafines de cinc carbonis.

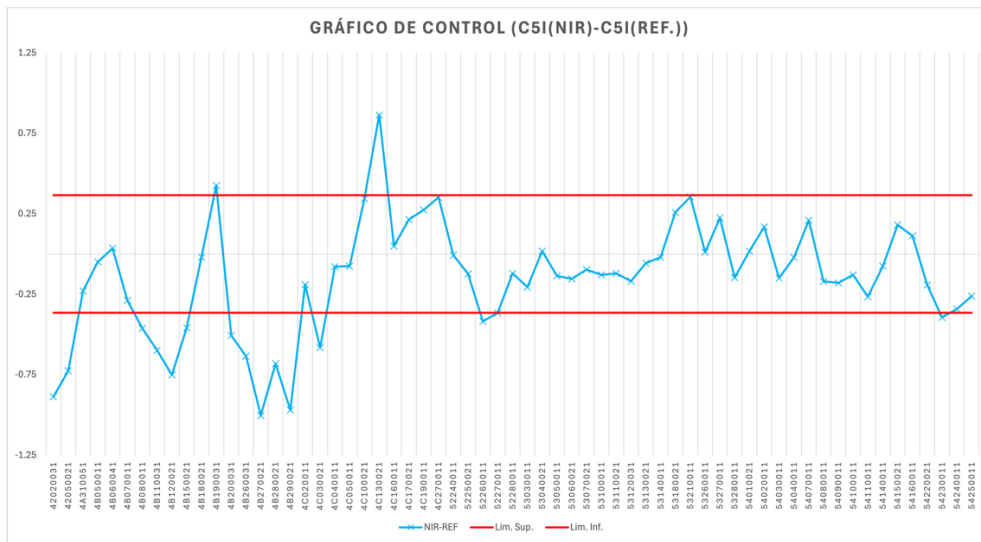


Figura 48. Gràfic de control d'isoparafines de cinc carbonis.

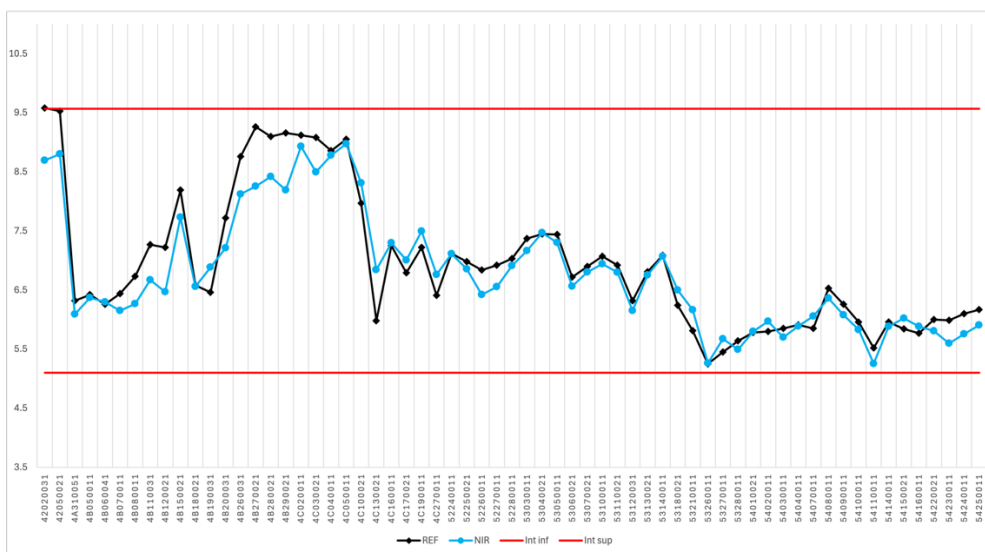


Figura 49. Gràfic de valors d'isoparafines de cinc carbonis.

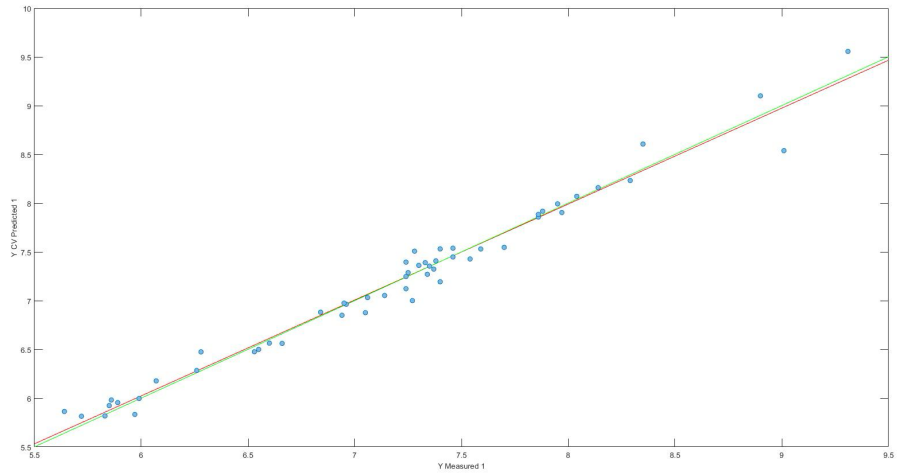


Figura 50. Gràfic de validació creuada de naftens de vuit carbonis.

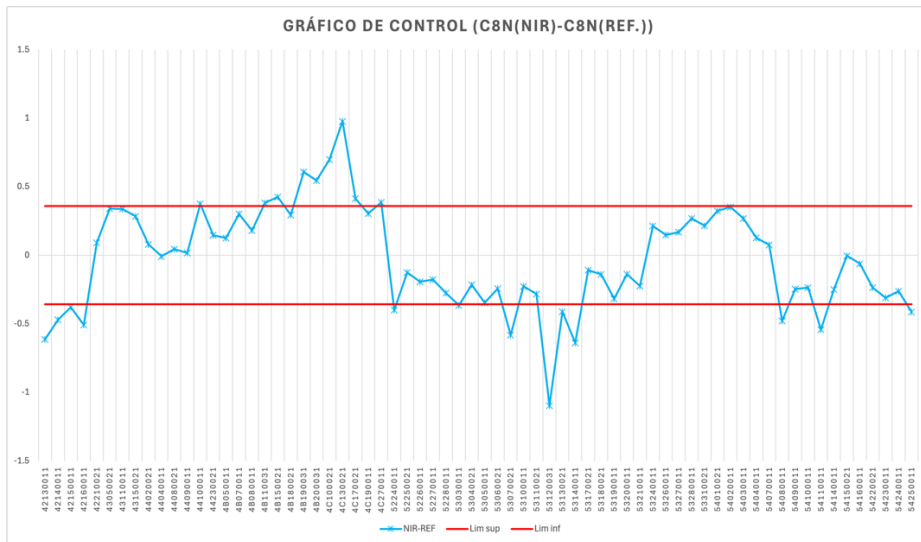


Figura 51. Gràfic de control de naftens de vuit carbonis.

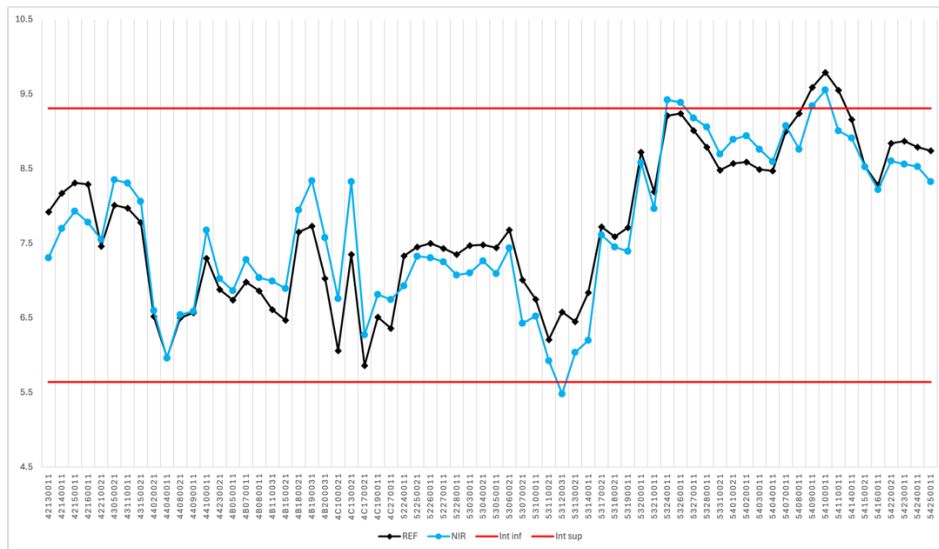


Figura 52. Gràfic de valors de naftens de vuit carbonis.

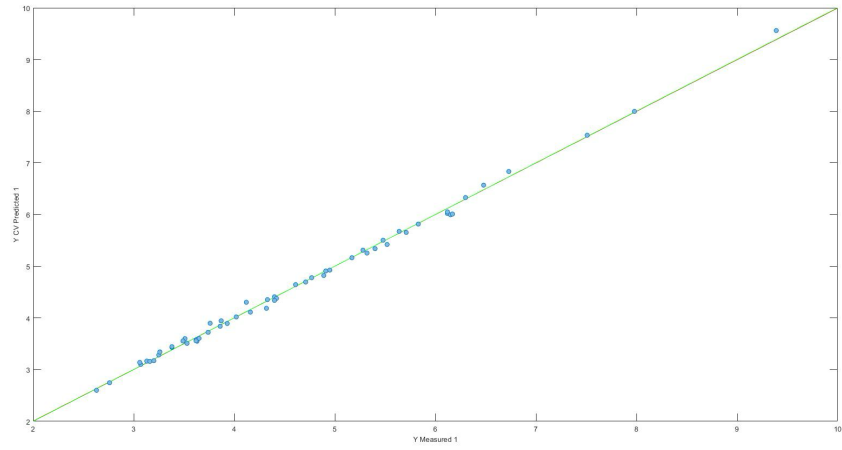


Figura 53. Gràfic de validació creuada d'aromàtics de sis carbonis.

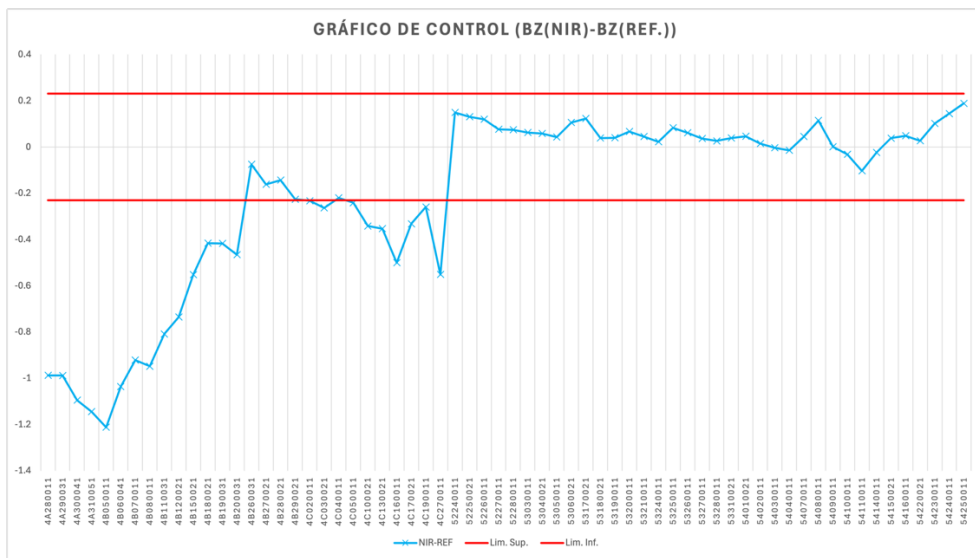


Figura 54. Gràfic de control d'aromàtics de sis carbonis.

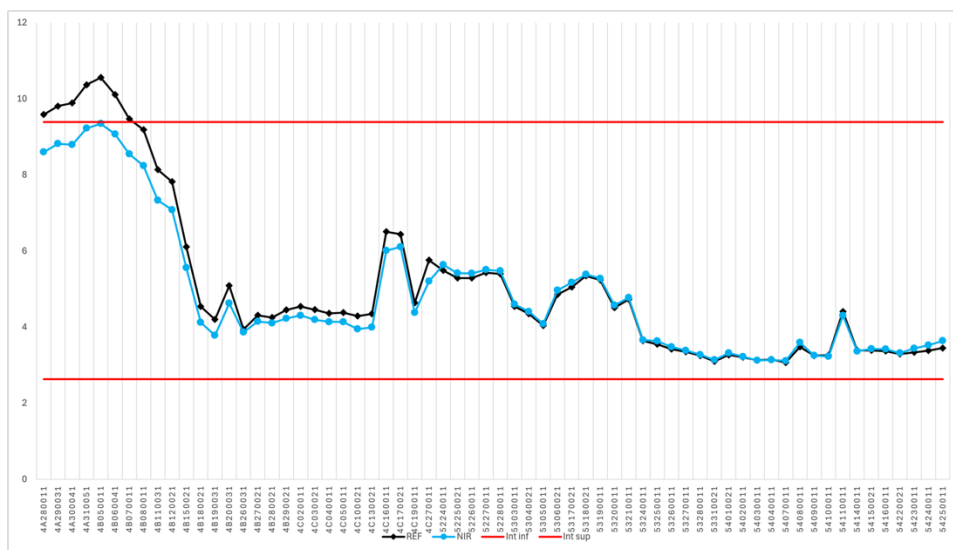


Figura 55. Gràfic de valors d'aromàtics de sis carbonis.

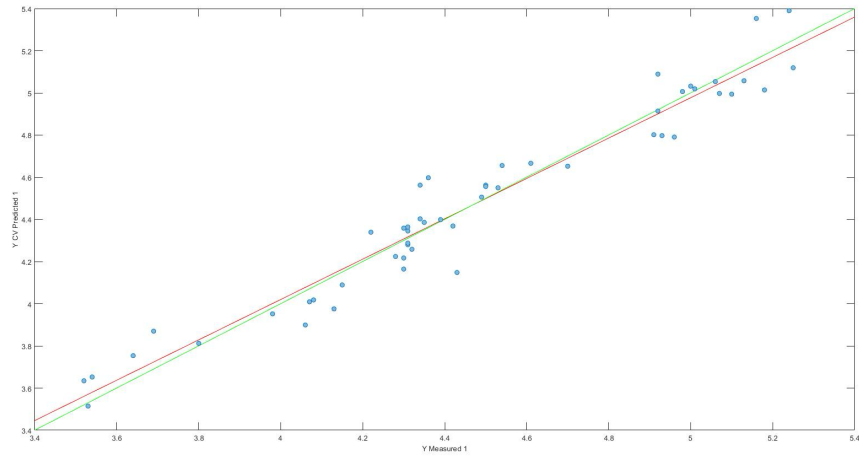


Figura 56. Gràfic de validació creuada de n-parafines de set carbonis.

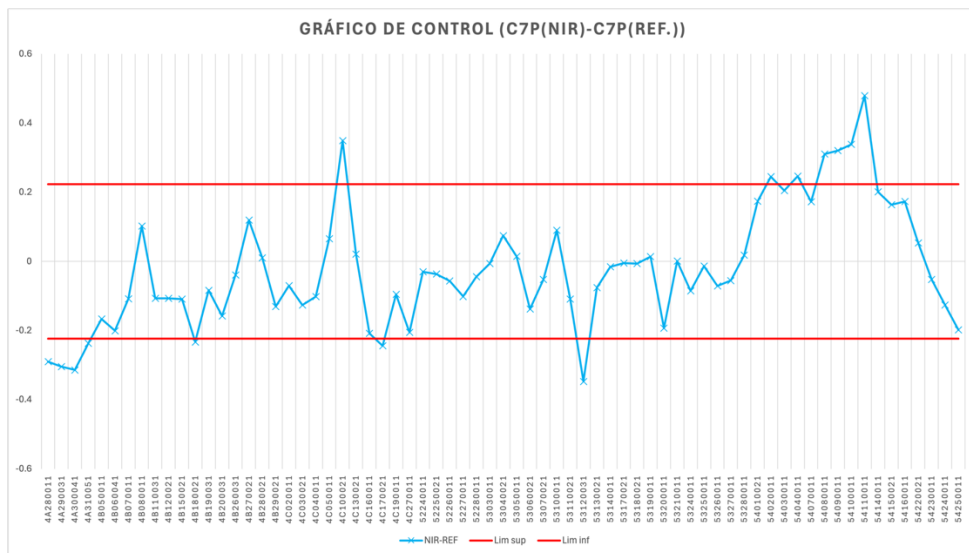


Figura 57. Gràfic de control de n-parafines de set carbonis.

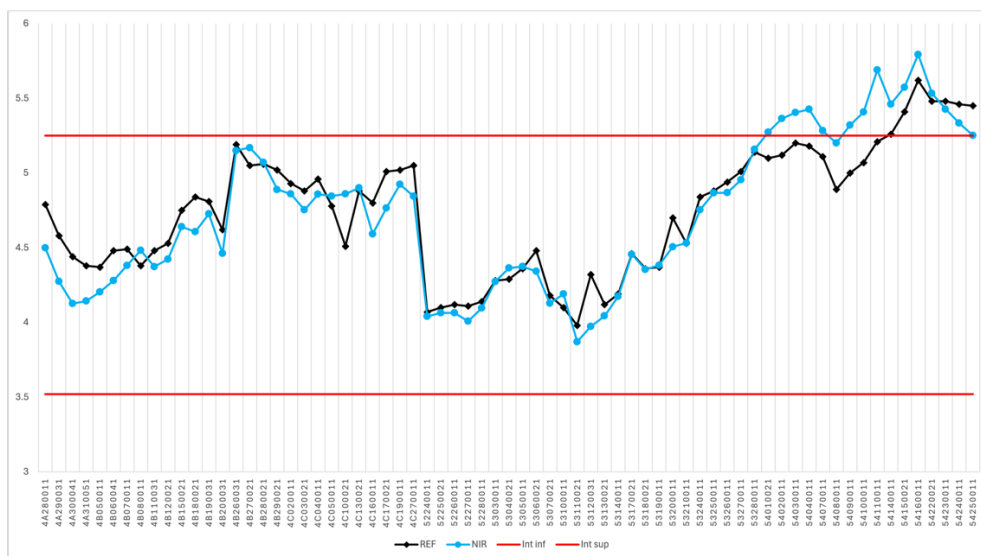


Figura 58. Gràfic de valors de n-parafines de set carbonis.

## 8.2 Altres prediccions del PIONA complet

En aquest annex s'inclouen s'hi troba el report del PIONA obtingut de tres maneres diferents:

- Mètode de referència (Cromatografia de gasos).
- Predicció dels models, a través d'espectroscòpia NIR.
- Reconciliació d'errors de la predicció anterior.

A l'Excel adjunt es poden consultar els reports de tots els dies predits.



07/04/2025

**Normalized Weight Percent Results**

Cnr	Naph.	i-Par.	n-Par.	Cycl OL.	i-Olef.	n-Olef.	Arom.	Total
4	-	0.10	0.31	-	-	-	-	0.41
5	0.95	5.85	6.88	-	0.04	0.03	-	13.74
6	8.86	7.81	7.34	0.16	0.10	0.04	3.07	27.38
7	10.85	6.66	5.11	0.03	0.06	0.02	2.37	25.11
8	9.00	5.00	3.63	0.02	0.02	0.02	2.69	20.38
9	5.02	3.54	1.77	-	-	0.02	0.56	10.91
10	0.70	0.92	0.17	-	-	-	-	1.79
11	-	-	0.19	-	-	-	-	0.19
+12	-	-	-	-	-	-	-	-
Poly	0.10	-	-	-	-	-	-	0.10
<b>Total</b>	<b>35.47</b>	<b>29.89</b>	<b>25.40</b>	<b>0.21</b>	<b>0.22</b>	<b>0.12</b>	<b>8.69</b>	<b>100.00</b>

Figura 59. Composició de PIONA en %(m/m) obtingut pel mètode de referència (GC).

**Normalized Weight Percent Results**

Cnr	Naph.	i-Par.	n-Par.	Cycl OL.	i-Olef.	n-Olef.	Arom.	Total
4	-	0.11	0.36	-	-	-	-	0.48
5	0.91	6.06	6.94	-	0.03	0.03	-	13.97
6	8.78	7.77	7.30	0.18	0.09	0.03	3.12	27.27
7	10.70	6.49	5.28	0.03	0.05	0.02	2.45	25.03
8	9.08	5.21	3.79	-	-	-	2.68	20.75
9	4.71	3.63	1.88	-	-	-	0.57	10.80
10	0.65	0.90	0.15	-	-	-	-	1.71
11	-	-	0.18	-	-	-	-	0.18
12+	-	-	-	-	-	-	-	0.00
Poly	0.12	-	-	-	-	-	-	0.12
<b>Total</b>	<b>34.94</b>	<b>30.18</b>	<b>25.89</b>	<b>0.21</b>	<b>0.17</b>	<b>0.08</b>	<b>8.81</b>	<b>100.30</b>

Figura 60. Composició de PIONA en %(m/m) predit pels models.

**Normalized Weight Percent Results**

Cnr	Naph.	i-Par.	n-Par.	Cycl OL.	i-Olef.	n-Olef.	Arom.	Total
4	-	0.11	0.36	-	-	-	-	0.47
5	0.90	6.04	6.92	-	0.03	0.03	-	13.93
6	8.75	7.75	7.28	0.18	0.09	0.03	3.11	27.18
7	10.67	6.48	5.27	0.03	0.05	0.02	2.44	24.96
8	9.05	5.19	3.78	-	-	-	2.67	20.69
9	4.70	3.62	1.88	-	-	-	0.57	10.77
10	0.65	0.90	0.15	-	-	-	-	1.70
11	-	-	0.18	-	-	-	-	0.18
12+	-	-	-	-	-	-	-	0.00
Poly	0.12	-	-	-	-	-	-	0.12
<b>Total</b>	<b>34.84</b>	<b>30.10</b>	<b>25.82</b>	<b>0.21</b>	<b>0.17</b>	<b>0.08</b>	<b>8.78</b>	<b>100.00</b>

Figura 61. Composició de PIONA en %(m/m) predit pels models i amb la reconciliació d'errors.

10/04/2025

**Normalized Weight Percent Results**

Cnr	Naph.	i-Par.	n-Par.	Cycl Ol.	i-Olef.	n-Olef.	Arom.	Total
4	-	0.13	0.37	-	-	0.01	-	0.51
5	0.64	5.96	6.53	-	0.04	0.03	-	13.21
6	7.49	8.35	7.44	0.16	0.15	0.06	3.26	26.91
7	10.26	6.60	5.07	0.03	0.08	0.02	1.61	23.68
8	9.79	5.40	3.72	0.02	0.02	0.01	2.21	21.19
9	5.95	3.99	1.93	-	-	0.02	0.55	12.45
10	0.74	1.01	0.13	-	-	-	-	1.88
11	-	-	0.09	-	-	-	-	0.09
+12	-	-	-	-	-	-	-	-
Poly	0.10	-	-	-	-	-	-	0.10
<b>Total</b>	<b>34.98</b>	<b>31.45</b>	<b>25.29</b>	<b>0.21</b>	<b>0.29</b>	<b>0.16</b>	<b>7.63</b>	<b>100.00</b>

Figura 62. Composició de PIONA en %(m/m) obtingut pel mètode de referència (GC).

**Normalized Weight Percent Results**

Cnr	Naph.	i-Par.	n-Par.	Cycl Ol.	i-Olef.	n-Olef.	Arom.	Total
4	-	0.07	0.44	-	-	-	-	0.50
5	0.69	5.83	7.25	-	0.05	0.04	-	13.87
6	7.10	8.30	6.96	0.18	0.12	0.05	3.23	25.94
7	11.01	6.80	5.41	0.04	0.07	0.02	1.77	25.13
8	9.55	5.50	3.68	-	-	-	2.46	21.19
9	4.51	4.02	1.71	-	-	-	0.59	10.82
10	0.69	0.87	0.14	-	-	-	-	1.70
11	-	-	0.12	-	-	-	-	0.12
12+	-	-	-	-	-	-	-	0.00
Poly	0.11	-	-	-	-	-	-	0.11
<b>Total</b>	<b>33.66</b>	<b>31.38</b>	<b>25.70</b>	<b>0.22</b>	<b>0.24</b>	<b>0.12</b>	<b>8.05</b>	<b>99.38</b>

Figura 63. Composició de PIONA en %(m/m) predit pels models.

**Normalized Weight Percent Results**

Cnr	Naph.	i-Par.	n-Par.	Cycl Ol.	i-Olef.	n-Olef.	Arom.	Total
4	-	0.07	0.44	-	-	-	-	0.51
5	0.70	5.87	7.30	-	0.05	0.04	-	13.96
6	7.15	8.35	7.00	0.19	0.12	0.05	3.25	26.10
7	11.08	6.85	5.44	0.04	0.07	0.02	1.79	25.29
8	9.61	5.53	3.70	-	-	-	2.48	21.32
9	4.54	4.04	1.72	-	-	-	0.59	10.89
10	0.69	0.88	0.14	-	-	-	-	1.71
11	-	-	0.12	-	-	-	-	0.12
12+	-	-	-	-	-	-	-	0.00
Poly	0.11	-	-	-	-	-	-	0.11
<b>Total</b>	<b>33.88</b>	<b>31.58</b>	<b>25.86</b>	<b>0.22</b>	<b>0.24</b>	<b>0.12</b>	<b>8.10</b>	<b>100.00</b>

Figura 64. Composició de PIONA en %(m/m) predit pels models i amb la reconciliació d'errors.

15/04/25

### Normalized Weight Percent Results

Cnr	Naph.	i-Par.	n-Par.	Cycl Ol.	i-Olef.	n-Olef.	Arom.	Total
4	-	0.10	0.35	-	-	-	-	0.45
5	0.90	5.84	7.14	0.01	0.04	0.04	-	13.97
6	8.31	7.87	7.64	0.17	0.11	0.04	3.39	27.54
7	9.98	6.64	5.41	0.04	0.06	0.02	2.14	24.29
8	8.53	5.29	3.92	0.03	0.03	0.02	2.61	20.42
9	4.90	3.82	1.91	-	0.03	0.02	0.57	11.26
10	0.66	0.96	0.17	-	-	-	-	1.79
11	-	-	0.18	-	-	-	-	0.18
+12	-	-	-	-	-	-	-	-
Poly	0.10	-	-	-	-	-	-	0.10
<b>Total</b>	<b>33.38</b>	<b>30.53</b>	<b>26.73</b>	<b>0.24</b>	<b>0.26</b>	<b>0.14</b>	<b>8.71</b>	<b>100.00</b>

Figura 65. Composició de PIONA en %(m/m) obtingut pel mètode de referència (GC).

### Normalized Weight Percent Results

Cnr	Naph.	i-Par.	n-Par.	Cycl Ol.	i-Olef.	n-Olef.	Arom.	Total
4	-	0.13	0.30	-	-	-	-	0.43
5	0.91	6.02	7.12	-	0.04	0.04	-	14.13
6	7.93	7.85	7.74	0.19	0.10	0.04	3.43	27.28
7	10.07	6.42	5.57	0.03	0.06	0.03	2.40	24.58
8	8.53	5.25	3.94	-	-	-	2.70	20.42
9	4.30	3.73	2.19	-	-	-	0.53	10.75
10	0.62	0.89	0.08	-	-	-	-	1.59
11	-	-	0.12	-	-	-	-	0.12
12+	-	-	-	-	-	-	-	0.00
Poly	0.11	-	-	-	-	-	-	0.11
<b>Total</b>	<b>32.45</b>	<b>30.31</b>	<b>27.07</b>	<b>0.22</b>	<b>0.20</b>	<b>0.11</b>	<b>9.05</b>	<b>99.41</b>

Figura 66. Composició de PIONA en %(m/m) predit pels models.

### Normalized Weight Percent Results

Cnr	Naph.	i-Par.	n-Par.	Cycl Ol.	i-Olef.	n-Olef.	Arom.	Total
4	-	0.13	0.30	-	-	-	-	0.44
5	0.92	6.06	7.16	-	0.04	0.04	-	14.21
6	7.98	7.90	7.78	0.19	0.10	0.04	3.45	27.44
7	10.13	6.46	5.61	0.03	0.06	0.03	2.41	24.72
8	8.58	5.29	3.97	-	-	-	2.71	20.54
9	4.32	3.76	2.21	-	-	-	0.53	10.82
10	0.62	0.90	0.08	-	-	-	-	1.60
11	-	-	0.12	-	-	-	-	0.12
12+	-	-	-	-	-	-	-	0.00
Poly	0.11	-	-	-	-	-	-	0.11
<b>Total</b>	<b>32.65</b>	<b>30.49</b>	<b>27.23</b>	<b>0.22</b>	<b>0.20</b>	<b>0.11</b>	<b>9.11</b>	<b>100.00</b>

Figura 67. Composició de PIONA en %(m/m) predit pels models i amb la reconciliació d'errors.