

*FACULTAD DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA. LEIOA*

---

# TRABAJO FIN DE GRADO

## INGENIERÍA QUÍMICA

PUESTA EN MARCHA DEL NUEVO  
CROMATÓGRAFO AC REFORMULYZER M4  
PARA LA DETERMINACIÓN DE FAMILIAS  
DE HIDROCARBUROS, OXIGENADOS Y  
BENCENO EN GASOLINAS Y NAFTAS EN  
REFINERÍA

---

Alumno/a *Mendizabal Lopategi, Nerea*

Fecha *Junio 2015*

Director/a

*Dra. Miriam Arabiourrutia Gallastegui*

Codirector/a

*Miguel Angel Sinobas Sanchez*

Curso Académico

*2014/15*

## ÍNDICE

1	INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS .....	1
2	FUNDAMENTO TEÓRICO.....	2
2.1	EL REFINO DEL PETRÓLEO: OBTENCIÓN DE NAFTA Y GASOLINA .....	2
2.1.1	Características generales y composición de naftas y gasolinas.....	2
2.1.2	Unidades de control de proceso - Muestras analizadas.....	6
2.2	CROMATOGRAFÍA: BASES Y DESARROLLO HISTÓRICO .....	11
2.2.1	Esquema general del cromatógrafo de gases.....	13
2.2.2	Cromatografía multidimensional de gases .....	16
2.3	ANALYTICAL CONTROL – REFORMULYZER M4.....	17
2.3.1	Antecedentes y desarrollo histórico .....	17
2.3.2	Descripción del AC Reformulyzer M4 .....	18
2.3.3	Funcionamiento del AC Reformulyzer M4.....	19
3	DESARROLLO Y RESULTADOS .....	21
3.1	LINEALIDAD Y MARGEN DE ERROR DEL EQUIPO (RANGO).....	21
3.1.1	Gasolina de R.O.N. 95 .....	22
3.1.2	Gasolina de R.O.N 98 .....	24
3.1.3	Carga a la unidad de Reformado Catalítico. ....	25
3.1.4	Carga al reactor de dieno de la unidad NC6.....	26
3.2	PRECISIÓN Y EXACTITUD.....	27
3.2.1	Precisión .....	28
3.2.2	Exactitud.....	34
3.3	LÍMITE DE DETECCIÓN Y LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN .....	38
3.3.1	Límite de detección ( $L_D$ ) .....	38
3.3.2	Límite de cuantificación ( $L_C$ ).....	40

3.4	COMPARACIÓN DE RESULTADOS ENTRE AC REFORMULYZER M4 Y OTRAS TÉCNICAS DE ANÁLISIS (AC Reformulyzer M3).....	44
4	CONCLUSIONES .....	50
5	NOMENCLATURA .....	53
6	BIBLIOGRAFÍA.....	55
ANEXOS		

## 1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

En una refinería de petróleo, así como en la industria química en general, es de vital importancia el análisis de la composición y caracterización de las corrientes, productos y materias primas.

Algunas unidades en la planta industrial se dedican específicamente a cambiar la composición química de la alimentación a la unidad, siendo en la mayoría de los casos el principal objetivo obtener productos de mayor calidad, lo que en el mundo de la industria petroquímica se traduce en un aumento del margen de producción. Conocer la composición de las corrientes procesadas ayuda a determinar y controlar el rendimiento y buen funcionamiento del proceso industrial.

En la producción de gasolina, por ejemplo, son algunas de las familias de hidrocarburos las que aumentan su calidad. Por ello, es necesario conocer la composición de las diferentes corrientes, tanto de nafta como de gasolina, que después se enviarán a 'blending' para la mezcla final de gasolina comercial.

El objetivo de este estudio es la puesta en marcha del cromatógrafo Analytical Control - Reformulyzer M4, destinado a la determinación de la composición de hidrocarburos, oxigenados y benceno en gasolinas y naftas de la refinería. Además, se trata de comprender la importancia del equipo en el marco industrial, es decir, por qué se analizan las muestras. Para ello se analizan las unidades de la planta destinadas a la producción y mejora de la calidad de los combustibles mencionados; esto es, las unidades de tratamiento de nafta y la unidad de reformado catalítico.

Así, después de situar en la refinería las muestras analizadas, este trabajo de fin de grado se basa en describir y aplicar la técnica de cromatografía multidimensional. Para ello se ha realizado una introducción a dicha técnica, se han descrito los antecedentes del equipo, se ha realizado el estudio de linealidad, análisis de precisión y exactitud, calculado los límites de detección y cuantificación y, por último, se han comparado los resultados con el anterior AC Reformulyzer M3.

Una vez realizados los análisis pertinentes, el cromatógrafo AC Reformulyzer M4 quedará listo para proporcionar resultados de manera fiable y continua, siendo este el objetivo principal. El laboratorio de la refinería tiene como fin proporcionar datos adecuados para su uso en la planta industrial y este nuevo cromatógrafo contribuirá a esta labor reduciendo los tiempos de espera en cada análisis, facilitando el trabajo de los analistas en cuanto al pre-tratamiento de muestras se refiere y, por ser un equipo de última tecnología, obteniendo datos de mayor calidad.

## 2 FUNDAMENTO TEÓRICO

### 2.1 EL REFINO DEL PETRÓLEO: OBTENCIÓN DE NAFTA Y GASOLINA

La refinería de petróleo tiene la función de transformar los crudos de petróleo en productos comerciales, como gasolinas, gasóleos, etc. Está constituida por una serie de procesos en los que, mediante separaciones físicas o transformaciones químicas, se modifican las características de las materias primas hasta obtener los productos deseados.

Para comenzar, en las torres de destilación atmosférica es donde se somete al crudo a un primer fraccionamiento que básicamente consiste en sacar por el fondo los productos con punto de ebullición superior a 380 - 390°C y una serie de fracciones por las extracciones intermedias y de cabeza. Los productos principales obtenidos serán gases licuados de petróleo (LPG), nafta, queroseno, gasóleo y residuo atmosférico.

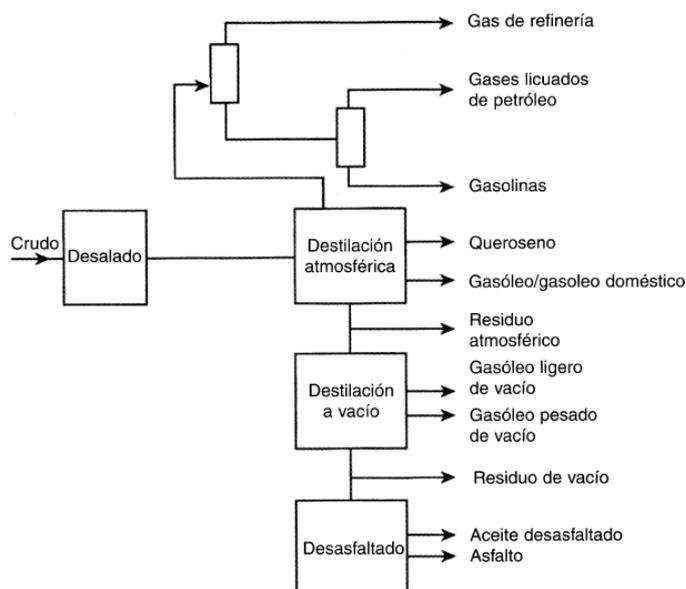


Figura 1. Esquema básico inicial de separación del crudo en refinería.

Estas fracciones de partida se someten a distintos procesos de refino y, posteriormente, son mezcladas en la forma adecuada para formular los productos finales. Todos los posibles procesos en las refinerías actuales se muestran gráficamente en el Anexo I.

Debido al principal objetivo de este estudio, que consiste en la puesta en marcha del cromatógrafo para la caracterización de naftas y gasolinas, se analizarán únicamente los procesos de refino que contribuyen a la obtención de ambos productos, teniendo presente la existencia de una gran cantidad de procesos adicionales que no generan muestras analizables en el nuevo equipo.

#### 2.1.1 Características generales y composición de naftas y gasolinas

La **nafta** es un líquido amarillento, volátil, inflamable y de olor característico, que está constituido por una mezcla de hidrocarburos y se obtiene por destilación fraccionada del

petróleo bruto; se emplea como combustible en los motores de combustión interna y como disolvente, siendo éste un producto de base en la industria petroquímica.

La **gasolina** se obtiene a partir de la extracción de nafta, mediante un proceso de reformado catalítico para ajustar sus propiedades físicas y químicas a las especificaciones del mercado. Es un producto transparente de un color verdoso o amarillento, con un intervalo aproximado de destilación entre 35 y 200 °C y con una densidad de orden de 0,75 kg/L.

El objetivo del análisis de descomposición que realiza el AC Reformulyzer M4 es proporcionar información de la muestra clasificando sus componentes por número de carbono.

La composición molecular afecta directamente al **número de octano (Research Octane Number, R.O.N)**; siendo la característica más importante de las gasolinas, es necesario conocer los conceptos básicos de este parámetro: en un motor de gasolina se aspira y comprime una mezcla de gasolina y aire y se hace saltar una chispa entre los electrodos de una bujía que inicia la combustión. La reacción de quemado se propaga por todo el volumen del cilindro y se diseña el motor de forma que el máximo de la energía de expansión debida a los gases calientes coincida con el ciclo de expansión.

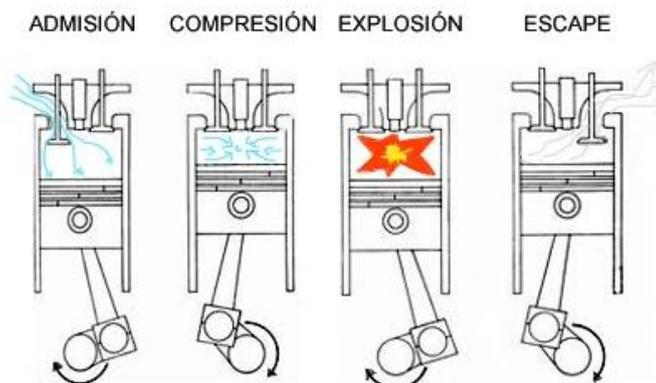


Figura 2. Funcionamiento de motor de gasolina de cuatro tiempos.

La **velocidad de detonación** es básica para el correcto funcionamiento de un motor: si es muy rápida, la presión de los gases de combustión “golpea” la cabeza del pistón antes de tiempo bajando el rendimiento del motor; si es muy lenta, el pistón comienza el ciclo de expansión antes de que le llegue la onda de presión de la detonación. Cuando la velocidad de detonación de la gasolina está acorde con el diseño del motor, la onda de detonación “empuja” de forma continuada y sin brusquedad al pistón, optimizando el rendimiento térmico del motor.

El parámetro que indica la velocidad de detonación de una gasolina es el **número de octano**, que se mide en el laboratorio quemando la muestra en un motor normalizado. Esa detonación se compara con la dos referencias a las que se asigna un valor arbitrario; estas referencias son: isoootano = 100 y n-heptano = 0. Así, por ejemplo, una mezcla de 95% de isoootano con 5% de n-heptano tendrá un número de octano de 95 y una gasolina que produzca una detonación con la misma medida que esta mezcla tendrá, por tanto, un octanaje de 95 R.O.N.

El número de octano está muy **influenciado por la composición molecular**. Las moléculas alargadas o las cicloparafinas detonan muy rápido y tienen un número de octano bajo, mientras

que las moléculas en forma esférica o de disco detonan más lentamente y dan lugar a gasolina con número de octano alto.

Una ordenación por familias de hidrocarburos de menor a mayor número de octano sería la siguiente: parafinas lineales, naftenos, parafinas ramificadas y aromáticos. El isooctano (R.O.N. 100) es una parafina ramificada y el normal heptano (R.O.N. 0) es una lineal; un hidrocarburo aromático como el tolueno tiene un R.O.N. de 120.

A continuación se detallan las familias de componentes analizadas por el AC Reformulyzer M4:

#### 2.1.1.1 Parafinas (Alcanos)

Las parafinas son alcanos lineales o ramificados que pueden dividirse en normal-parafinas (de cadena lineal o recta) y en iso-parafinas (ramificada). La separación entre normal e iso-parafinas se da gracias a que las iso-parafinas tienen un punto de ebullición inferior a las normal parafinas del mismo número de átomos de carbono.

Para las refinerías de petróleo, las gasolinas con normal-parafinas son indeseables porque tienen índices de octano mucho más bajos que las parafinas muy ramificadas, naftenos o aromáticos.

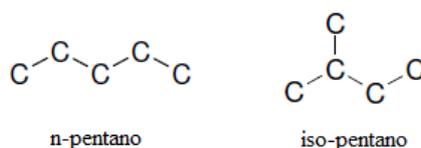


Figura 3. Ejemplo de normal-parafina e iso-parafina.

#### 2.1.1.2 Naftenos (Ciclo-Alcanos)

Los naftenos son compuestos formados mediante la eliminación de dos átomos de hidrógeno de los átomos de carbono finales de una cadena de parafina; uniendo los extremos se obtiene un ciclo-alcano.

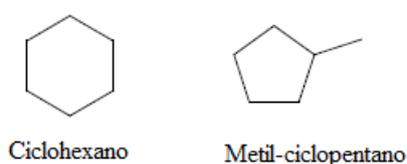


Figura 4. Ejemplo de compuestos nafténicos.

#### 2.1.1.3 Aromáticos

Los aromáticos son compuestos formados con la estructura de anillo del benceno. Son deseables en las gasolinas por su alto octanaje. Sin embargo, su concentración está a menudo restringida debido a especificaciones legales.

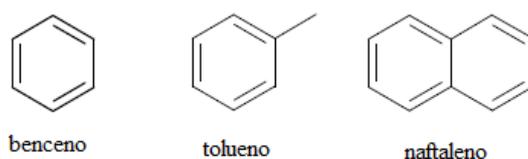


Figura 5. Ejemplos de compuestos aromáticos.

#### 2.1.1.4 Olefinas (Alquenos)

Las olefinas son la contrapartida insaturada de las parafinas y naftenos. No se encuentran en el crudo pero se generan durante su procesamiento. Una nafta lineal normalmente contiene sólo cantidades menores (0,2%), un reformado alrededor de 0,5%, mientras que una nafta de FCC puede contener hasta un 60% de normal-, ciclo-, e iso-olefinas.

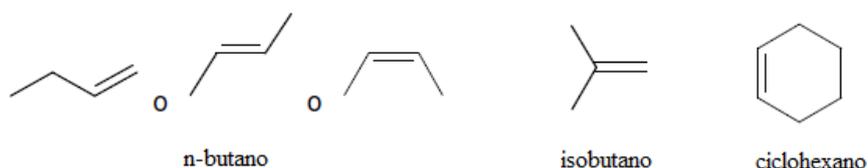


Figura 6. Ejemplos de olefinas.

#### 2.1.1.5 Poli-Naftenos (Poli-Ciclo-Alcanos)

Al unirse dos o más anillos de naftenos, o uniéndose anillos de naftenos y aromáticos, resulta una amplia gama de moléculas complejas. Se considera que gran parte de las porciones de mayor punto de ebullición del crudo consisten en Poli-Naftenos.

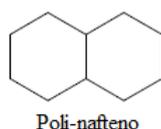


Figura 7. Ejemplo de poli-nafteno.

#### 2.1.1.6 Éteres

Los éteres son moléculas de hidrocarburos con un átomo de oxígeno en su cadena de carbono. Los cuatro éteres que pueden estar presentes en los combustibles son los siguientes:

- MTBE: Metil-Terc-Butil-Éter
- ETBE: Etil-Terc-Butil-Éter
- DIPE: Di-Iso-Propil-Éter
- TAME: Terc-Amil-Metil-Éter

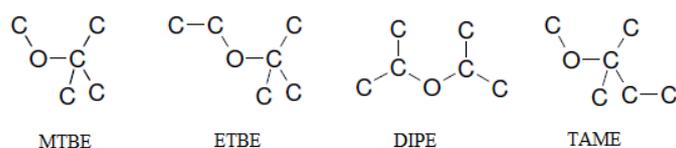


Figura 8. Éteres que se pueden encontrar en los combustibles aditivados.

### 2.1.1.7 Alcoholes

Estos compuestos son hidrocarburos con un hidroxilo (OH) en la molécula de hidrocarburo. Los alcoholes más comunes son los alcoholes C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>.

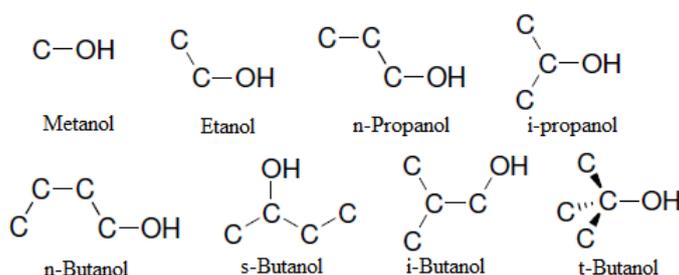


Figura 9. Ejemplos de alcoholes.

## 2.1.2 Unidades de control de proceso - Muestras analizadas

En este apartado se entenderá la aplicación del equipo en el entorno industrial de la refinería, mediante una breve descripción de las unidades a las que pertenecen las muestras analizadas y el por qué de la necesidad de la caracterización de las mismas. (Para ayudar a la comprensión de las unidades en refinería, se adjuntan en los documentos Anexos III, V, VI y VIII los diagramas de flujo de cada proceso.

### 2.1.2.1 Unidades desulfuradoras de nafta (N1 y N2)

Las unidades de desulfuración se utilizan para eliminar el azufre de las naftas, que después son enviadas como carga a las unidades de reformado catalítico.

La carga a la unidad está formada por una combinación de varias corrientes: nafta de fondo de las estabilizadoras de las unidades de crudo, nafta de tanques intermedios...

La unidad se alimenta de nafta y de hidrógeno proveniente de las unidades de reformado catalítico, que obtienen hidrógeno de baja pureza como producto; la carga combinada se envía en primer lugar al **reactor de dieno**. Allí se produce la hidrogenación de las diolefinas. Estos compuestos, las diolefinas, tienen deficiencia de hidrógeno; consecuentemente son muy reactivas y combinan fácilmente con el hidrógeno, oxígeno, cloro y azufre. Tienen a formar gomas, lacas y fangos al unirse al oxígeno y separarse del carbono, que es un enlace relativamente menos estable, por lo que no se desean altos porcentajes en los combustibles ni en los procesos, pudiendo verse estos entorpecidos por la presencia de gomas o similares. Además, en este reactor se transforman el 10-30% de las olefinas.

A continuación, el efluente del reactor de dieno se mezcla con hidrógeno fresco, se calienta y es enviado a **dos reactores colocados en serie**. Estos están rellenos de dos variedades de catalizador, compuestos por níquel-molibdeno en soporte de alúmina. Los objetivos de los reactores son la separación del azufre, nitrógeno y oxígeno de la carga, saturar las olefinas restantes que no se hidrogenan en el reactor de dieno y la extracción de los metales existentes. (Las reacciones que ocurren en estos dos reactores se detallan en el Anexo II).

A la salida de los reactores se sitúan dos **botellones separadores**, de alta y baja presión consecutivamente, donde se extraen por cabeza los gases no condensables a la temperatura y presión del separador (especialmente  $H_2$ ), y se recoge por fondo la corriente de nafta líquida hidrotratada.

La corriente que se separa por el fondo se alimenta al **'stripper'**, donde tiene lugar la separación total de los productos indeseables, como el amoníaco, sulfhídrico, etc... Estos son extraídos por cabeza de la torre, se condensan con agua de refrigeración, pasan al acumulador de cabeza y desde allí son enviados a la unidad de aminas para extraer el azufre que contienen.

La extracción de fondo de 'stripper', se envía hacia el 'splitter' (también existe la posibilidad de enviar a tanques una parte de esta corriente) y es en el **'splitter'** donde los vapores de cabeza, denominados nafta ligera, se condensan totalmente; esta corriente se utiliza como carga a la torre deisopentanizadora, donde se fracciona en dos cortes conocidos como 'cabeza de isopentano' y 'fondo de isopentano'.

El producto de fondo de 'splitter', la nafta pesada, se envía después de refrigerarse como carga a las unidades de reformado catalítico (P1-P2 en el apartado 2.1.2.2) o a tanques de almacenamiento.

Para el adecuado control del proceso, los ingenieros de esta unidad precisan conocer tanto la composición de la alimentación como el resultado obtenido al final de las operaciones realizadas. Para ello, mediante el AC Reformulyzer M4, se analiza la carga a las unidades de desulfuración. El contenido en azufre de estas corrientes es muy elevado, y en caso de introducir la muestra sin previa dilución en el hasta ahora operativo equipo AC Reformulyzer M3, éste podría resultar dañado. Por esta razón, la alimentación a la N1-N2 se diluye 2:10ml con normal-dodecano y se introduce al equipo para realizar el análisis. Gracias a las mejoras del nuevo cromatógrafo la necesidad de diluir desaparece, disminuyendo así los posibles errores.

La corriente de salida de la unidad es también analizada, bajo el nombre de 'carga a la unidad de reformado catalítico', que se explica a continuación (apartado 2.1.2.2).

#### 2.1.2.2 Unidad de reformado catalítico (P1 y P2)

El cometido de la unidad de reformado catalítico es transformar naftas con un octanaje bajo en otros productos (nafta reformada) que poseen mayor número de octano.

El proceso de incremento de octanaje permite obtener reformado a partir de las naftas.

Las operaciones correspondientes a los procesos relacionados con lo anterior, se realizan en las unidades 'Platformers', que disponen de varios reactores donde realizar la transformación

de hidrocarburos de cadena lineal en hidrocarburos de cadena cerrada (cíclicos o aromáticos) de mayor octanaje. (Las reacciones de deshidrogenación, isomerización, hidrocraqueo y ciclación que suceden pueden estudiarse en profundidad mediante el Anexo IV).

La carga líquida a la unidad, viene procesada directamente de las unidades desulfuradoras N1-N2 o de tanques de almacenamiento. La corriente se caracteriza por un bajo número de octano y una composición aproximada de 50-55% vol de parafinas, 0% vol de olefinas, naftenos 30-35% vol y 8-12% vol de aromáticos. Esta composición varía con el intervalo de destilación de dicha carga, con el tipo de crudo procesado, etc. La composición de la carga a la unidad de reformado catalítico se caracteriza mediante el cromatógrafo AC Reformulyzer M4 con la intención de obtener datos previos al momento en que suceden las reacciones en esta unidad. Así, comparando estos datos con los obtenidos al final del proceso, se podrá asegurar el buen funcionamiento del mismo.

El tipo de reacciones que tienen lugar en los reactores, encaminadas a aumentar el número de octano, afectan básicamente a las parafinas y naftenos; los aromáticos permanecen prácticamente estables y el contenido en olefinas de la carga será siempre cero, recordando que una de las misiones de la unidad N es la saturación de las mismas.

La unidad consta de tres hornos y tres reactores. La carga se combina con hidrógeno de reciclo y se introduce en el **horno** donde se eleva la temperatura de la carga al nivel necesario para que sucedan las reacciones en el **primer reactor** a un mínimo de 480°C. Allí la temperatura decrece rápidamente por la deshidrogenación de los naftenos a aromáticos (reacción muy rápida y endotérmica).

La corriente de salida del primer reactor es enviada al horno, donde se eleva de nuevo la temperatura para que suceda la ciclación de parafinas en el **segundo reactor**.

En el **último reactor** se dan principalmente reacciones de isomerización de parafinas e 'hidrocracking', que son más lentas. Además se completan las reacciones de los anteriores reactores.

La corriente saliente del tercer reactor se enfría y se separa obteniendo por cabeza el gas de reciclo de H<sub>2</sub>, producto de las reacciones que han tenido lugar, y se introduce de nuevo a la unidad (también puede destinarse a otras unidades de la refinería donde se utilice hidrógeno de baja pureza (75%)). Por el fondo sale el reformado obtenido como resultado de las reacciones, con un elevado número de octano. Este producto de la unidad debe ser estabilizado en la **columna estabilizadora**, donde se separan por cabeza los compuestos más ligeros. El fondo de la estabilizadora se enfría y se obtiene producto a 40°C aproximadamente con R.O.N. de 98. Esta corriente puede enviarse a tanques de almacenamiento o a la unidad reductora de benceno (RB4).

La segunda corriente de esta unidad analizada por el nuevo cromatógrafo es el producto final denominado 'reformado'. Los datos obtenidos se equiparan con los resultados de la carga a la unidad, debiendo observarse un aumento en la cantidad de compuestos aromáticos. La composición aproximada de la salida de la unidad de reformado catalítico es la siguiente: 35-40% vol de saturados, 0,5-1% vol de olefinas y 60-65% vol de aromáticos.

En caso de que el reformado obtenido no presente cantidad suficiente de compuestos aromáticos y su octanaje no sea tan elevado como el esperado, se detecta un problema en el funcionamiento de la unidad.

### 2.1.2.3 Unidad reductora de benceno (RB4)

La unidad RB4 está diseñada para procesar nafta reformada procedente de las unidades de reformado catalítico y obtener dos fracciones de nafta reformada de bajo contenido en benceno.

Son dos los productos finales que se pretenden obtener:

- Reformado pesado no hidrogenado con un contenido en benceno inferior al 0,7 % en volumen.
- Reformado ligero hidrogenado con un contenido en benceno inferior al 0,1% en volumen.

El proceso realizado para obtener estos dos productos principales es el siguiente:

La carga líquida a la unidad, constituida por las corrientes de reformado catalítico, se introduce a un botellón acumulador desde donde se envía al '**splitter**' de la unidad (RB4-T1). Se obtiene por cabeza de la torre un reformado ligero sin hidrogenar con contenido en benceno del 15% en volumen. Por el fondo, sin embargo, se obtiene reformado pesado no hidrogenado que contiene menos de 0,7%vol de benceno y está listo para enviar a 'blending' de gasolinas (mezcla para producto final).

Al ser un producto final listo para venta comercial es necesario conocer el contenido en benceno y demás compuestos de esta corriente. Cuando una corriente es enviada a 'blending' pasa a formar parte de un conjunto de compuestos que en su totalidad deben cumplir las especificaciones requeridas en cada caso. La especificación del contenido en benceno prohíbe que las gasolinas comerciales contengan una cantidad mayor de 1% en volumen de este compuesto. Por ello, es necesario conocer su cantidad en todas las corrientes y así calcular el porcentaje de cada corriente de refinería enviada a mezcla que puede añadirse sin sobrepasar el valor límite.

El reformado ligero que se ha obtenido por cabeza de 'splitter' se enfría y se mezcla con H<sub>2</sub> para que pueda producirse la reacción de hidrogenación de benceno dentro del reactor.

La carga combinada entra a continuación al **reactor de la unidad** a 140°C, donde suceden reacciones de hidrogenación (deseadas para convertir el benceno en ciclohexano) muy exotérmicas, y reacciones indeseadas de hidrogenolisis.

El producto que se obtiene a la salida del reactor, rico en ciclo-hexano, se introduce a una **columna estabilizadora** donde se obtienen fracciones ligeras por cabeza que se utilizarán como fuel-gas, y el producto final por el fondo. El resultado es un reformado ligero hidrogenado con contenido en benceno inferior a 0,1%vol que se enviará a blending para su venta como gasolina.

#### 2.1.2.4 Unidad desulfuradora de naftas de URF (NC6)

La unidad URF de la refinería, también denominada ‘Unidad de coquización o Unidad de reducción de Fuelóleo’, transforma los componentes más pesados del petróleo cuyo destino es la formulación de fuelóleo, en productos ligeros de mayor demanda mediante craqueo térmico. Además, amplía el acceso a materia prima más abundante (crudo más pesado), de mayor disponibilidad en el mercado internacional, aumentando la garantía de suministro y sobre todo abaratando los precios.

El propósito de la unidad de hidrodesulfuración (HDS) de nafta de la unidad URF es tratar la corriente de nafta procedente de la unidad de coquización retardada, para poder exportarla como nafta química. La nafta química se emplea en los procesos industriales que requieren una acción disolvente o diluyente, como la preparación de pinturas, lacas, insecticidas, herbicidas, aerosoles, tintas e incluso para la extracción de aceites vegetales grasos y esencias. Debido a sus aplicaciones, el requisito para esta unidad de HDS es conseguir un producto químicamente estable (sin diolefinas), con un máximo contenido de S de 100ppm en peso, y maximizar el rendimiento en nafta. No se fija ninguna especificación para el número de octano para esta unidad.

La carga, mezcla de nafta de URF, se introduce a la unidad y después de ser calentada en varios intercambiadores de calor se introduce al **reactor de dieno**. Existen dos reactores (uno para el uso y el otro de repuesto) con un tiempo de vida del catalizador estimado de 1 año. La desactivación del catalizador se debe principalmente a la presencia de silicio en la carga, debido al uso de anti-espumante en la unidad de coquización retardada; teniendo en cuenta que el Si es un veneno permanente para los catalizadores, su regeneración no puede ser considerada.

El hidrotratamiento de nafta de URF comienza en el reactor de dienos: se saturan todas las diolefinas y parte de las olefinas a una temperatura baja y en fase líquida, para evitar cualquier formación de gomas en el siguiente reactor para la hidrodesulfuración. Como consecuencia de estas reacciones, se hidrogenan el 100% de las diolefinas y aproximadamente el 20% de las olefinas.

La importancia de la correcta hidrogenación de las diolefinas en el reactor de dieno convierte en necesario el análisis de composición de ambas corrientes: la alimentación y la corriente efluente. Cuando la hidrogenación es correcta y el catalizador funciona adecuadamente, los resultados determinarán un 20% menos de olefinas en la salida del reactor en comparación con la alimentación a la unidad de NC6.

Al igual que sucede en las unidades de desulfuración N1-N2, el alto contenido en azufre de los productos obliga a la realización de los análisis mediante disoluciones de la muestra en normal-dodecano, con el fin de no estropear el cromatógrafo operativo hasta el momento, AC Reformulyzer M3. Así, las muestras se diluyen 1:25ml y los resultados obtenidos se recalculan para conseguir los valores equivalentes a la muestra original, sin diluir. También aquí se observará el avance que supone la eliminación de la necesidad de estas diluciones en el AC Reformulyzer M4 frente al M3.

El siguiente paso consiste en la introducción del producto obtenido en el reactor de dienos en el **reactor de hidrodesulfuración**. Este reactor está formado por tres lechos y opera en fase vapor. El primer lecho de catalizador se carga con catalizadores de hidrogenación: Ni-Mo y

trampas de silicio de Ni-Mo. El segundo y tercer lecho se cargan con el catalizador para la desulfuración: el catalizador Co-Mo. En este catalizador se producen las reacciones de eliminación de azufre.

Ambos reactores precisan de cantidades de hidrógeno para llevar a cabo las reacciones de hidrogenación.

El efluente del reactor de HDS se separa en un **recipiente separador** y se obtienen dos nuevas corrientes principales: nafta líquida separada, que una vez caliente se envía a la columna estabilizadora (stripper), y gases, que son enviados a ser endulzados con amina pobre al absorbedor de aminas de alta presión, con el objeto de eliminar el H<sub>2</sub>S.

La **columna de estabilización (stripper)** a la que llega la corriente de nafta líquida desde el fondo del separador, sirve para la eliminación de los ligeros, H<sub>2</sub>S y el agua producida como resultado de la reacción, así como de los componentes disueltos en el hidrógeno de aporte. Estos gases se envían a ser endulzados con amina pobre al absorbedor de aminas de baja presión para, posteriormente, ser enviados al colector de fuel gas o a antorcha.

La fase de hidrocarburo líquido es el reflujo de la columna ‘stripper’ o estabilizadora y la nafta desulfurada y estabilizada del fondo de la columna se enfría y se envía a almacenamiento.

*Habiendo desarrollado uno de los objetivos de este trabajo, describir las unidades de una refinería de petróleo de las que provienen las muestras analizadas por el equipo, se puede proceder a la descripción de la técnica utilizada, la cromatografía de gases, y al análisis del equipo validado, AC Reformulyzer M4.*

## 2.2 CROMATOGRAFÍA: BASES Y DESARROLLO HISTÓRICO

La cromatografía es una técnica de separación que permite analizar mezclas complejas y tiene aplicación en todas las ramas de la ciencia. Las aplicaciones de la cromatografía han aumentado en gran medida en los últimos cincuenta años, debido no solo al desarrollo de nuevos y diversos tipos de técnicas cromatográficas, sino también a las necesidades crecientes por parte de los científicos de mejores métodos para la caracterización de mezclas complejas.

La cromatografía en columna fue inventada y denominada así a principios del siglo XX por el botánico ruso Mikhail Tswett. Empleó la técnica para separar varios pigmentos vegetales, tales como clorofilas y xantofilas, haciendo pasar disoluciones de estos compuestos a través de una columna de vidrio rellena con carbonato de calcio finamente dividido. Las especies separadas aparecían como bandas coloreadas en la columna, lo que justifica el nombre que eligió para el método (del griego ‘*chroma*’ que significa color y ‘*graphein*’ que significa escribir).

La cromatografía de gases ha sido durante las últimas décadas la técnica que mayor capacidad de separación ha proporcionado en el campo del análisis orgánico. El empleo generalizado de las columnas capilares a principios de los años ochenta trajo consigo una revolución en el poder de separación de mezclas complejas. Esto posicionó la cromatografía de gases como la técnica a elegir siempre que se analizaran sustancias volátiles. Sin embargo, pronto quedó claro que en algunos campos la capacidad de separación ofrecida por una única columna cromatográfica no era suficiente. Es el caso, entre otras, de la industria petrolífera,

aplicaciones medioambientales o relacionadas con el aroma. Los cromatogramas que se obtienen tras el análisis cromatográfico en estos casos son altamente complejos, por lo que la determinación de las sustancias de interés está muy dificultada. Por esta razón, los avances más relevantes en la cromatografía de gases en la última década han estado dirigidos a la obtención de una mayor capacidad de separación.

El **principio común** de todas las técnicas cromatográficas es el siguiente: un fluido (fase móvil) circula a través de una fase estacionaria (sólida o líquida); cuando la mezcla de sustancias se introduce en el sistema, se producen una serie de equilibrios de distribución entre las dos fases, generalmente de distinta magnitud para cada componente de la mezcla, por lo que cada uno de ellos se desplazará con diferente velocidad a lo largo del sistema.

Cuando la fase móvil es un gas se denomina **cromatografía de gases**, donde, además, los componentes de la muestra están en fase vapor. La columna que se utilizó en el origen de esta técnica era simplemente un tubo de metal relleno de partículas porosas de un material relativamente inerte (tierra de diatomeas) sobre el cual estaba distribuida la fase estacionaria (líquida) en forma de una película delgada. La forma más usual de hacer cromatografía de gases es utilizando un líquido como fase estacionaria. Recibe entonces el nombre de 'Cromatografía Gas Líquido (CGL)'. Si se desea obtener mayor detalle sobre la historia de la cromatografía, sus orígenes y evolución, puede remitirse a 'High-Performance Liquid Chromatography, Ed. C.Horvath, Vol 1'.

La muestra se inyecta en un bloque caliente (liner), donde se evapora y su vapor es arrastrado a través de la columna por el gas portador. Durante este periodo, las moléculas de los componentes de la muestra pasan parte del tiempo en la fase estacionaria, y durante el tiempo restante son arrastradas por el gas portador a través de la columna. El retardo relativo de los diferentes componentes en la muestra es distinto y, por lo tanto, emergen de la columna separados en el tiempo.

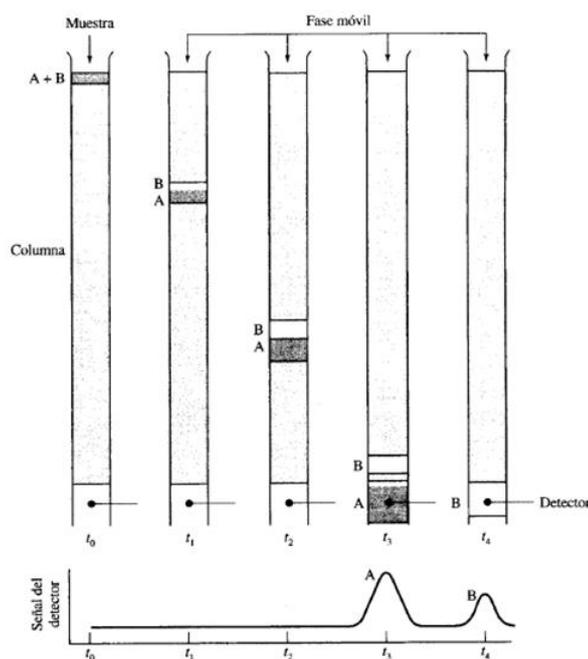


Figura 10. Diagrama que muestra la separación de una mezcla de A y B por cromatografía en columna.

## 2.2.1 Esquema general del cromatógrafo de gases

Los cromatógrafos de gases contienen esencialmente:

- Una fuente de gas comprimido que proporciona la fase móvil (gas portador). Los gases más utilizados son  $H_2$ , He,  $N_2$  y Ar.
- Un regulador de presión o flujo del gas portador.
- Inyector. Es un dispositivo que permite la introducción de la muestra en la corriente del gas portador. Existe cierta variedad de diseño según el tipo de muestra que se trata de analizar: consiste en una cámara situada en la entrada de la columna y calentada independientemente de ésta (generalmente a temperatura superior al punto de ebullición del componente menos volátil de la muestra).
- Columna cromatográfica. Donde se realiza la separación de la mezcla, siendo por tanto la parte más importante del instrumento.
- El horno, donde se sitúa la columna. Debe poseer una buena regulación de la temperatura.
- Detector. Es un dispositivo que permite medir de manera continua una propiedad física del gas portador, que se modifica con la presencia de muy pequeñas concentraciones de la sustancia a analizar. Está situado a la salida de la columna.
- Sistema electrónico de amplificación y medida de la señal eléctrica enviada por el detector y registrador de la misma.

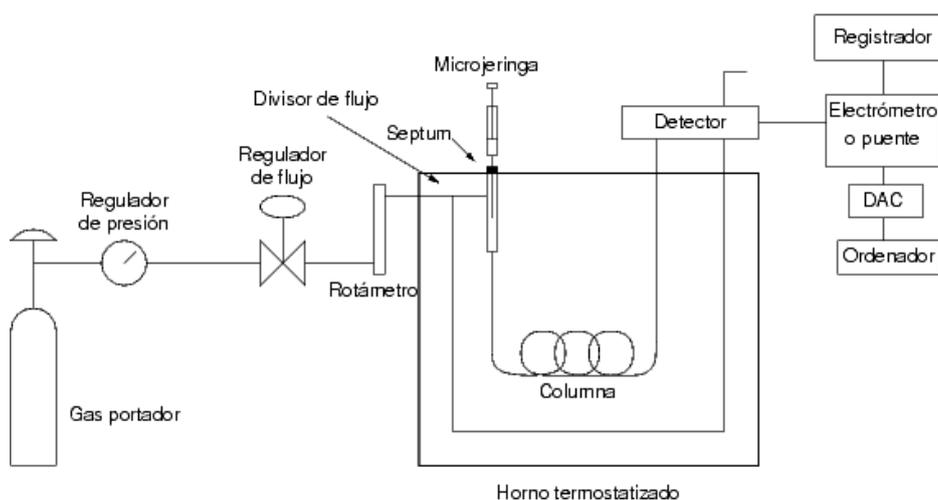


Figura 11. Esquema general del Cromatógrafo de Gases (GC).

### 2.2.1.1 Gas portador

El gas portador juega un papel fundamental en la cromatografía de gases: **transportar la muestra** y sus componentes a través de la columna hasta el detector.

Es muy importante que los gases portadores en esta técnica sean muy puros. Se recomienda el uso de helio (99,99% de pureza), nitrógeno purificado, hidrógeno purificado o argón purificado. Debido a la existencia de casos de contaminación es recomendable intercalar en la conducción del gas un filtro secador.

Los caudales de gas portador se controlan normalmente mediante un regulador de presión de dos niveles colocado en el cilindro de gas, y algún tipo de regulador de presión o regulador de flujo instalado en el cromatógrafo.

### 2.2.1.2 Sistema de inyección

La inyección y evaporación de la muestra líquida constituye uno de los aspectos más críticos en el análisis por cromatografía de gases. La muestra debe inyectarse y evaporarse instantáneamente. Hay que asegurar la eliminación de cualquier difusión anterior y debe seleccionarse un material apropiado para las partes del instrumento que se encuentran en contacto con la muestra; además, la cámara de evaporación debe poder limpiarse con facilidad.

Hoy en día prácticamente todos los sistemas de inyección de muestras que implican la evaporación de la muestra líquida inyectada utilizan camisas de vidrio (glass liner). Estas impiden la formación de zonas locales sobrecalentadas, proporcionando una cámara de evaporación con temperatura uniforme. Además, son fácilmente intercambiables, con lo que se puede disponer siempre de una camisa limpia.

La muestra a analizar por cromatografía gaseosa puede ser de diferente naturaleza: gases, líquidos y sólidos. En consecuencia, el sistema de inyección debe contemplar estas características y permitir que la muestra sea introducida al cromatógrafo en forma rápida y cuantitativa. En esta ocasión se considerarán sólo columnas capilares y el sistema de inyección más frecuente, que involucra la aplicación de un divisor (**sistema split**) de flujo gracias al cual sólo una parte conocida de la muestra entra a la columna de separación, o el **sistema splitless**, particularmente útil para muestras muy diluidas, dado que en este caso el sistema concentra la muestra en la entrada de la columna.

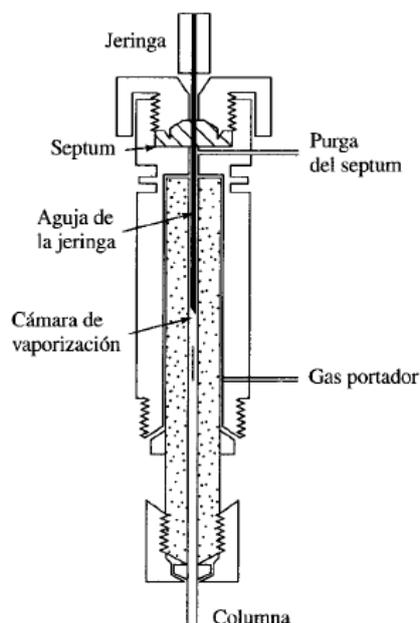


Figura 12. Vista de la sección transversal del sistema de inyección.

### 2.2.1.3 Columnas cromatográficas

La primera columna utilizada fue ideada por James y Martin para sus primeras experiencias en cromatografía de gases y fue una columna de relleno. Posteriormente Golay desarrolló en Perkin-Elmer la columna capilar, que supuso la innovación más importante en la técnica desde su aparición. Estos dos tipos de columna constituyen los dos extremos dentro de una gama que se ha desarrollado posteriormente.

Las columnas utilizadas por el equipo objeto de este estudio son de tipo capilar, también denominadas columnas abiertas, por lo que se detallan a continuación:

Las **columnas cromatográficas capilares** están constituidas por un tubo capilar de 0,1 a 0,5mm de diámetro interior. La fase estacionaria va depositada en la pared interior del tubo, que actúa de soporte. Hay dos tipos principales de columnas capilares o abiertas:

- WCOT: columna abierta de pared recubierta. Son simplemente capilares con la pared interna recubierta de una fina capa de fase estacionaria.
- SCOT: columna abierta recubierta con soporte. La superficie interna del capilar esta revestida con una capa delgada (~30µm) de un material soporte, tal como tierra de diatomeas.

Al principio las columnas WCOT se construían de acero inoxidable, aluminio, cobre o plástico. Después se utilizó el vidrio. En 1979 se introdujeron las nuevas columnas WCOT transformadas; son las FSOT: columnas abiertas de sílice fundida que se fabrican a partir de sílice especialmente purificada con un contenido mínimo de óxidos metálicos. Estos capilares presentan grandes ventajas: paredes mucho más delgadas que sus equivalentes de vidrio, gran flexibilidad y capacidad de doblarse de forma helicoidal, resistencia física y, por último, reactividad mucho menor frente a los componentes de la muestra.

### 2.2.1.4 Detector

Se denomina detector a todo **dispositivo capaz de medir una propiedad física** del gas portador, que varía con la presencia de pequeñas cantidades del compuesto que se analiza y convierte la información en una señal eléctrica. En cromatografía de gases mide la variación de la concentración de las sustancias eluidas en el gas portador, y ofrece una señal eléctrica proporcional, fácilmente medible y registrable en función del tiempo.

Los detectores deben reunir una serie de cualidades:

- Sensibilidad: es la relación existente entre la respuesta del detector y una magnitud física de la muestra detectada.
- Buena estabilidad: depende de la constancia de la señal de fondo obtenida en función del tiempo.
- Respuesta lineal y rápida: el detector es lineal si el valor de la sensibilidad es constante para cualquier valor de la propiedad física considerada.
- Respuesta continua y reproducible: el detector debe revelar al instante cualquier variación de concentración en el gas portador.

Hay multitud de detectores en el mercado, cada uno teniendo su particular funcionamiento; el FID (Detector de Ionización de Llama) es el utilizado por el equipo analizado en este trabajo, y por ello explicado en detalle:

El **detector de ionización de llama** (FID) pasa la muestra y el gas portador desde la columna hasta una llama de hidrógeno-aire. La llama de hidrógeno-aire, por sí sola, crea pocos iones, pero la aparición de una sustancia orgánica en la llama de H<sub>2</sub>-aire provoca un fuerte aumento de la corriente de ionización, siempre que el compuesto orgánico contenga unidades C-H en su molécula. Estos iones son atraídos hacia un colector situado cerca de la llama. La corriente generada es proporcional a la cantidad de la muestra que se quema. La corriente se mide con un electrómetro, se convierte a formato digital y se envía a un dispositivo de salida. La respuesta del detector de llama es proporcional a la masa de soluto que circula por el mechero para un margen suficientemente amplio.

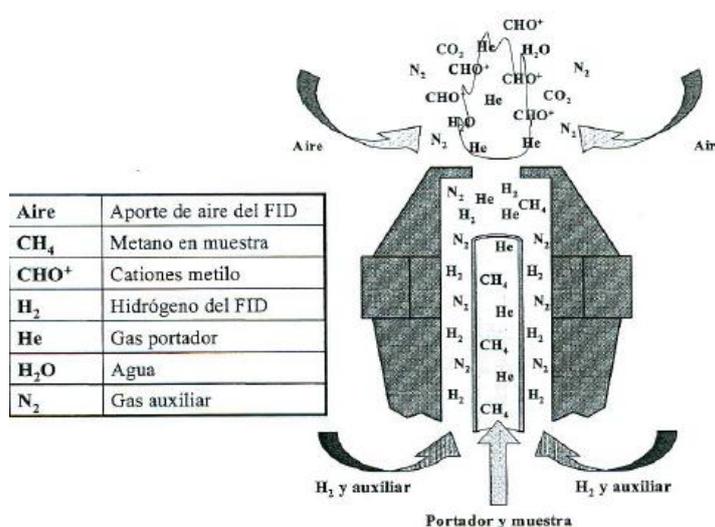


Figura 13. Funcionamiento del detector FID para una muestra ejemplo de metano, CH<sub>4</sub>.

En el diagrama se muestra metano como un analito quemado en la llama. Se rompen los enlaces de carbono-hidrógeno y se forman cationes (CHO<sup>+</sup>). El colector encuentra un potencial negativo en relación con el anterior, los cationes se recogen y el cambio de corriente es una medida de la concentración del compuesto presente.

### 2.2.2 Cromatografía multidimensional de gases

La cromatografía de gases es una de las técnicas de análisis más potentes en el campo de las ciencias de la separación. Para dar respuesta a las necesidades analíticas actuales, ya que no siempre esta técnica es capaz de resolver muestras complejas o de separar compuestos de elevada similitud química, se está trabajando en el desarrollo de sistemas de **cromatografía multidimensional**, en los que **se combinan varias etapas de separación independientes** dentro de un mismo equipo.

La propiedad que define la cromatografía de gases multidimensional es el requerimiento de que todos los analitos de interés sean sometidos a dos etapas de separación independientes y que los analitos permanezcan separados hasta que se complete todo el análisis. Esencialmente,

lo que esto significa es que el efluente de la primera columna cromatográfica es reanalizado por una segunda columna con una fase estacionaria de diferente selectividad.

Todos estos avances pueden dividirse en dos campos: la cromatografía de gases **multidimensional convencional** (GC-GC) y la cromatografía de gases **multidimensional comprensiva** (GCxGC).

En el caso de la cromatografía de gases multidimensional convencional (GC-GC) solo parte del efluente de la primera columna es cromatografiado en la segunda, mientras que en la cromatografía de gases multidimensional comprensiva o completa (GCxGC) todo el efluente de la primera columna es cromatografiado en la segunda. La pieza clave en el sistema es el dispositivo que permite la conexión de las dos columnas. En el caso más habitual se trata de una válvula tipo Deans (Deans 1968), que mediante el control de los flujos y presiones del sistema permite el envío selectivo de fracciones de efluente desde la primera columna hacia la segunda.

### 2.3 ANALYTICAL CONTROL – REFORMULYZER M4

La especificación Europea en gasolinas (EN 228) indica el método EN ISO 22854 (cromatografía multidimensional, Reformulyzer) como método de referencia para reportar el contenido en hidrocarburos (aromáticos, olefinas y parafinas), benceno, oxigenados y contenido total en oxígeno.

**El análisis en el AC Reformulyzer M4 en gasolinas y corrientes de mezcla de gasolinas está basado en la técnica multidimensional de columnas conectadas entre sí.** Tras su introducción en el equipo, un conjunto de columnas y trampas separa la muestra en los diferentes tipos de hidrocarburos. La técnica multidimensional determina la distribución por número de carbono de cada grupo: parafinas, olefinas, naftenos, aromáticos y compuestos oxigenados.

Resulta el analizador más rápido y flexible que combina análisis de parafinas, olefinas, naftenos, oxigenados y aromáticos en un solo instrumento. El M4 supone una solución en cuanto al ahorro de tiempo, la flexibilidad y la optimización de valor del producto.

El avance más significativo del equipo es la reducción del tiempo de análisis: un análisis más rápido para determinar los diferentes tipos de compuestos permite a las refinerías tomar decisiones importantes rápidamente, a fin de asegurar que el producto final se fabrique según las especificaciones. Además, los laboratorios independientes son capaces de duplicar aproximadamente su capacidad de muestra y, por lo tanto, sus ingresos.

El M4 puede reducir los costes de análisis; su avanzada tecnología reduce considerablemente el mantenimiento y los tiempos de inactividad del sistema.

#### 2.3.1 Antecedentes y desarrollo histórico

La anteriormente citada tecnología multidimensional es la base del analizador Reformulyzer M4. Presentado por primera vez como analizador PNA (Parafinas, Naftenos y Aromáticos) fue desarrollado en la década de los sesenta, cuando las refinerías utilizaban este analizador (PNA) para determinar la composición de la alimentación al reformado y otras muestras de nafta. El ingeniero de proceso utilizaba las cantidades de naftenos y compuestos aromáticos a

partir de la alimentación al reformado para predecir el índice de octano final del reformado, que fue la base para la producción de gasolina.

En los años setenta, el precio de la nafta aumentó drásticamente. Esto hizo más esenciales los análisis para el control del proceso. La cantidad de n-parafina en la alimentación de nafta para la corriente del cracker es un parámetro importante en la determinación del rendimiento del etileno, propileno y butadieno, que son las bases del PVC y otros plásticos. Para adaptarse a este cambio se actualizó el método de análisis para determinar las n-parafinas, iso-parafinas, naftenos y aromáticos.

El aumento del uso del proceso de craqueo para reducir la parte inferior del barril de crudo (o petróleo) proporcionó a las refinerías cantidad suficiente de nafta de FCC. La preocupación medioambiental dio lugar a la exigencia de gasolina sin plomo. Para producir gasolina sin plomo sin reducir el número de octano, las refinerías mezclan la nafta de FCC directamente en la gasolina. Se convirtió así en esencial caracterizar el contenido de olefinas puesto que su cantidad influye en el número de octano.

Regulaciones ambientales adicionales requieren la reducción de compuestos aromáticos, olefinas y presión de vapor Reid (PVR), así como la eliminación del tetra etilo de plomo (TEL). Para mantener el número de octano en un nivel aceptable, las refinerías mezclan isomerato, alquilato y oxigenados en la gasolina. Esto requiere conocer la cantidad de oxigenados, lo cual se consiguió por medio de la creación de un nuevo sistema llamado AC Reformulyzer.

Este sistema de análisis tuvo que ser actualizado por el AC Reformulyzer M3, que introdujo la mejora en cuanto a la reducción del tiempo de los ensayos. Este equipo es capaz de analizar muestras de gasolina de invierno mezclada con (bio)etanol en 75 minutos, y también proporciona una separación completa de los alcoholes.

La más reciente actualización del AC Reformulyzer se presenta como el AC Reformulyzer M4, que es importante debido al mayor número de muestras y a los tiempos de análisis de los distintos modos, cada vez más cortos, reduciéndose aproximadamente un 50%. Además, también se mejora el rendimiento de la trampa de olefinas, que se explicará con mayor detalle (apartado 2.3.2), teniendo ésta una mayor vida útil y validez para mayores concentraciones.

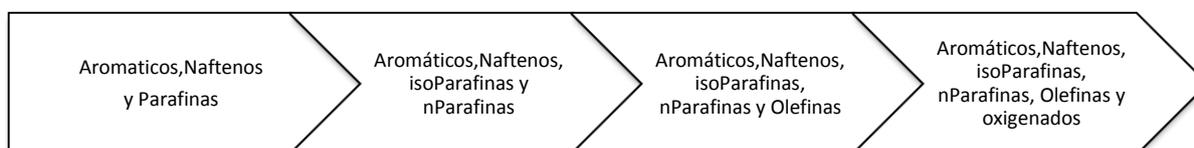


Figura 14. Evolución en el tiempo de la caracterización de naftas y gasolinas.

### 2.3.2 Descripción del AC Reformulyzer M4

La determinación de los diferentes hidrocarburos y compuestos oxigenados se consigue por la separación y elución en una serie de trampas y columnas específicamente diseñadas. La técnica multidimensional determina la distribución del número de carbono para (iso)parafinas, olefinas, naftenos, aromáticos y compuestos oxigenados.

- Pre-columna: es una columna de pre-separación montada dentro del horno del GC. Tiene como función retardar los compuestos aromáticos.
- Columna polar: separa la muestra en una parte no polar y en otra polar.
- Trampa de éteres y alcoholes: absorbe, concentra y transfiere aromáticos y realiza la separación entre hidrocarburos y éteres.
- Trampa de olefinas: separa olefinas de saturados.
- Trampa 5A: separa normal e iso-parafinas.
- Columna 13X: sirve para separar parafinas de naftenos.
- Columna BP: es una columna capilar no polar para la separación por puntos de ebullición.
- Columna Pt: se utiliza para la hidrogenación de las olefinas.
- Válvulas: son las encargadas de regular el sentido del flujo, poner en contacto o by-pass las diferentes trampas y columnas y regulan la refrigeración de algunas de las columnas (13X).

### 2.3.3 Funcionamiento del AC Reformulyzer M4

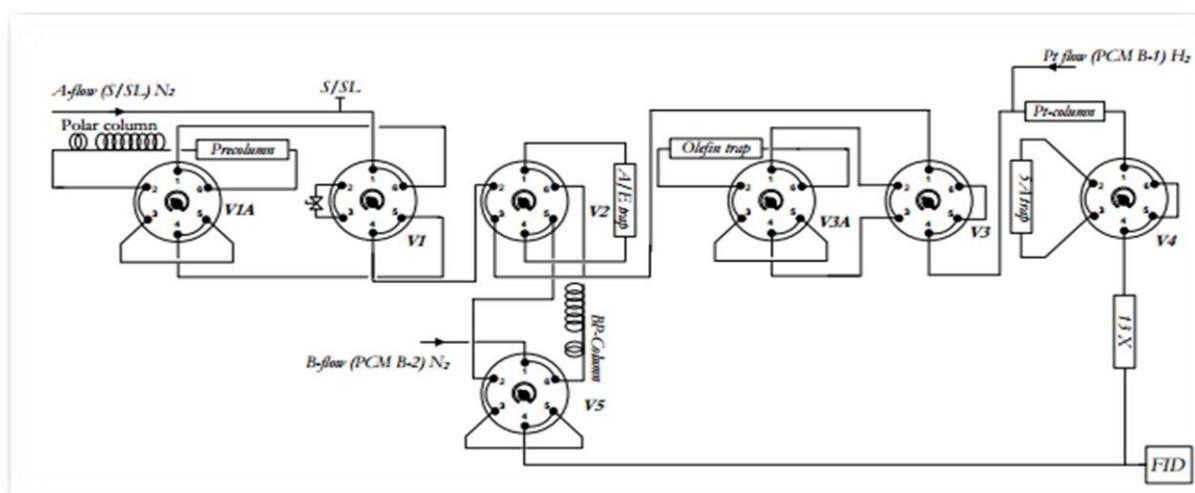


Figura 15. Diagrama de flujo del AC Reformulyzer M4.

Tras la inyección, la muestra entra en la pre-columna y posterior columna (polar). La muestra se separa en una parte no polar y en una parte polar (aromáticos y oxigenados). La parte no polar fluye de la columna polar a la trampa de éteres/alcoholes donde los éteres son adsorbidos mientras que los hidrocarburos pasan a la trampa de olefinas, 5A y 13X. Cuando los éteres son desorbidos, se separan en una columna de puntos de ebullición (columna BP).

La trampa de olefinas retiene las olefinas, mientras que las no olefinas pasan esta trampa. Los demás hidrocarburos son desorbidos a la 5A, donde las normal-parafinas quedan adsorbidas. Ambas trampas de olefinas y 5A liberan los componentes adsorbidos por calentamiento de la trampa. Las iso-parafinas y naftenos que continúan a través de la trampa 5A se separan por último en la columna 13X en función del número de carbono, sometiéndolas a un calentamiento de temperatura programada. Los oxigenados y aromáticos se separan en la columna BP en dos fracciones diferentes.

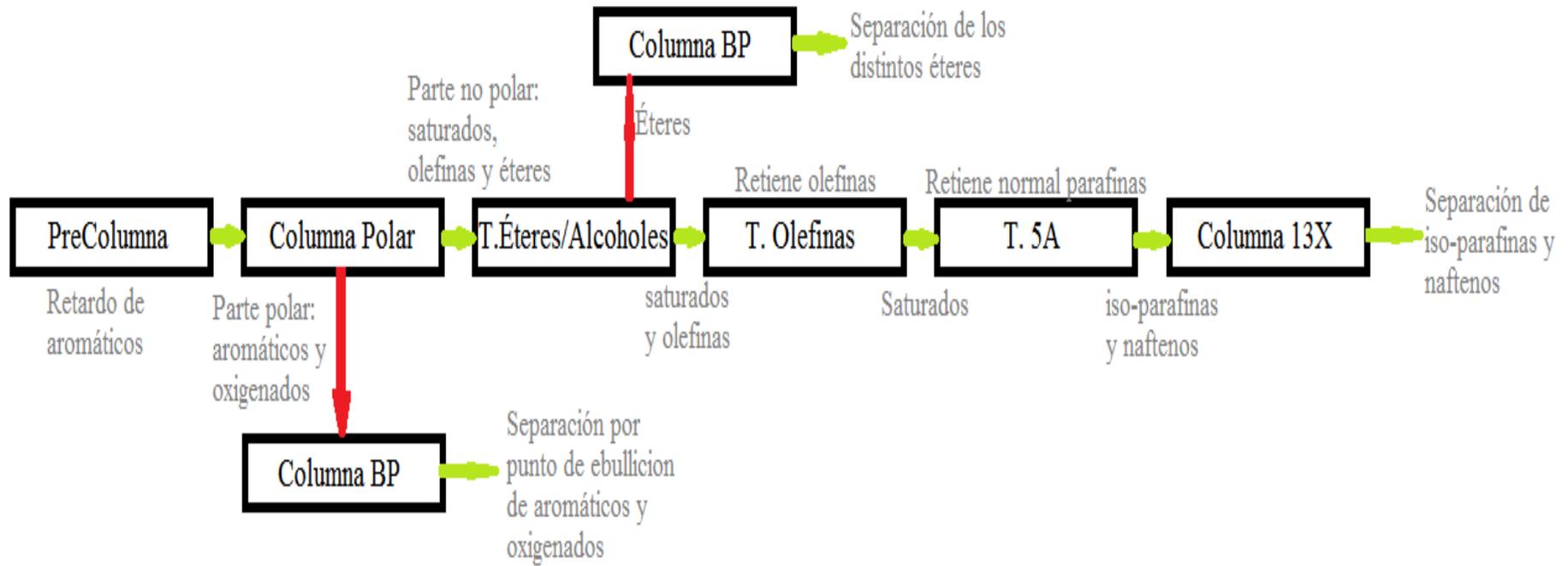


Figura 16. Diagrama de funcionamiento del cromatógrafo AC Reformulyzer M4.

### 3 DESARROLLO Y RESULTADOS

Los métodos utilizados en un laboratorio de análisis químico han de ser evaluados y sometidos a prueba para asegurarse de que producen unos resultados válidos y coherentes con el objetivo previsto, es decir, han de ser validados.

Según la norma ISO 8402 ‘Validación es la confirmación mediante el examen y la provisión de una evidencia objetiva de que se han satisfecho unos requisitos particulares para un uso pretendido y específico’.

Es necesario realizar los ensayos pertinentes de validación de los equipos, para confirmar que se aplican correctamente los métodos normalizados según instituciones internacionales (ASTM, UOP, EN, UNE, DIN...).

La validación o la verificación de un método se realiza mediante una serie de pruebas normalizadas y experimentales. El proceso que ha de seguirse para ello debe constar por escrito como procedimiento normalizado de trabajo. Una vez validados o verificados los métodos, su utilización habitual en el laboratorio debe ser autorizada formalmente por la persona responsable, por ejemplo, el director del mismo.

**Para la validación del método operativo del AC Reformulyzer M4** se han realizado los análisis correspondientes a la linealidad del equipo en distintos rangos de concentración, precisión, exactitud, determinación del límite de detección, determinación del límite de cuantificación, además de la comparación con el anterior Reformulyzer M3.

#### 3.1 LINEALIDAD Y MARGEN DE ERROR DEL EQUIPO (RANGO)

Tradicionalmente se considera que un método es lineal cuando existe una relación directamente proporcional entre la respuesta obtenida cuando se aplica el método y la concentración de la muestra dentro del rango de concentraciones buscado (rango de trabajo). El rango de trabajo viene definido por la finalidad del método y puede representar sólo una parte de la totalidad de la línea recta. En este caso se utiliza como criterio de la linealidad un coeficiente de correlación elevado ( $R^2$ ), del 0,99.

Para la realización de este ensayo se han obtenido cuatro muestras de distintos rangos de concentración en parafinas, naftenos, olefinas, aromáticos y oxigenados, siendo cada una de ellas representativa para alguna de las familias de hidrocarburos citadas.

Con el objetivo de estudiar la linealidad, se han diluido estas muestras en dos ocasiones, la primera 50% vol muestra-50% vol isoocatano y la segunda 25% vol muestra-75% vol isoocatano.

Se elige el isoocatano como diluyente ideal, ya que es seguro que todas las muestras analizadas en el equipo contienen cantidades de este compuesto. Además, el isoocatano tiene propiedades parecidas a la gasolina y es el compuesto utilizado para la determinación del número de octano (R.O.N.).

### 3.1.1 Gasolina de R.O.N. 95

Se utiliza en primer lugar una muestra de gasolina de línea de producción de R.O.N. 95 para comprobar la linealidad de las familias de hidrocarburos más representativas en su composición. Estas son: naftenos, parafinas y aromáticos.

Tabla 1. Porcentajes en volumen de los naftenos, parafinas y aromáticos en las muestras de Gasolina 95 después de someterlas a diferentes diluciones.

Gasolina R.O.N. 95			
	Dilución 25-75%	Dilución 50-50%	Sin diluir
Naftenos (% v)	1,08	2,14	4,04
Parafinas (% v)	15,70	31,23	60,93
Aromáticos (% v)	8,90	17,46	34,45

En la Figura 17 puede observarse el carácter totalmente lineal de todos los casos analizados, obteniendo un coeficiente de determinación ( $R^2$ ) superior a 0,99.

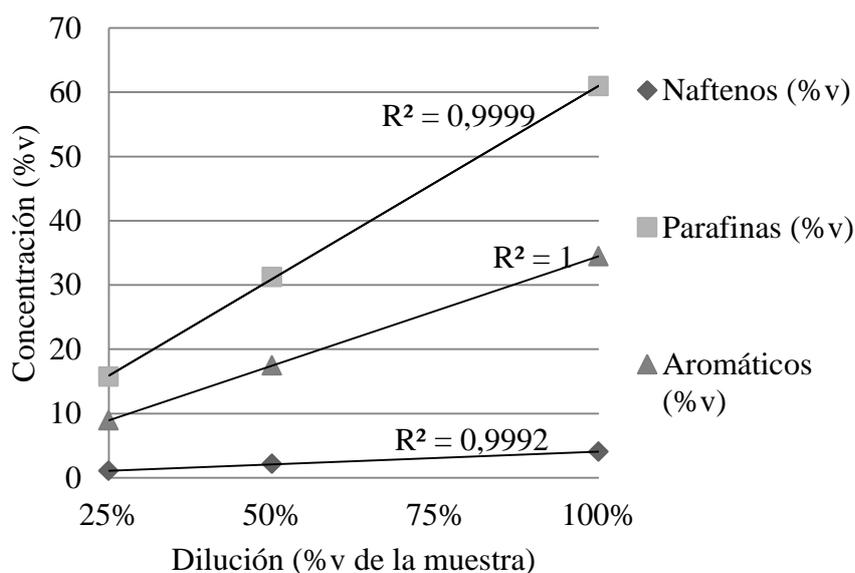


Figura 17. Curvas de linealidad de naftenos, parafinas y aromáticos. Representación de las concentraciones obtenidas frente a las distintas disoluciones de la muestra.

A continuación se añade la respuesta que ofrece el AC Reformulyzer M4 a modo de ejemplo, habiendo sido obtenidos todos los resultados para la realización de este estudio en el mismo formato. La Figura 18 muestra el 'report' conseguido para la muestra de gasolina de R.O.N. 95 sin diluir utilizada para el análisis de linealidad en la Tabla 1 (columna 3).

Result Report for Reformulyzer M4				PAC			
Operator:	Admin	Vial:	101				
Acquired On:	5/19/2015 9:45:31AM						
Processed On:	5/19/2015 9:45:31AM						
Sample Info:							
Sample Type:	Unknown						
Sample Name:	GASOLINA 95 201285854 SIN DILI						
Test Name:	M4 Gasoline						
Instrument Method:	Gasoline						
<b>ASTM D 6839 and EN ISO 22854</b>							
<b>Summary</b>			<b>Oxygenates</b>				
Component	% (w/w)	% (V/V)	% O	Component	% (w/w)	% (V/V)	% O
Benzene	0.33	0.28	-	Methanol	-	-	-
Saturates	58.63	64.97	-	Ethanol	-	-	-
Olefins	0.49	0.50	-	iso-Propanol	-	-	-
Aromatics	40.80	34.45	-	n-Propanol	-	-	-
Oxygenates	0.08	0.08	0.01	2-Butanol	-	-	-
				Diethylether	0.01	0.01	-
				iso-Butanol	-	-	-
				n-Butanol	-	-	-
				tert-Butanol	-	-	-
				MTBE	0.02	0.02	-
				tert-amylalcohol	-	-	-
				DIPE	-	-	-
<b>Calculated Values</b>							
Average Mol Weight	95.5 g/mol						
Density	0.7376 kg/l						
<b>Summary</b>							
Component	% (w/w)	% (V/V)	% O				
Benzene	0.33	0.28	-				
Saturates	58.63	64.97	-				
Olefins	0.49	0.50	-				
Aromatics	40.80	34.45	-				
Oxygenates	0.08	0.08	0.01				
<b>Normalized Volume Percent Results</b>							
Cnr	Naph.	Paraf.	Cycl Ol.	Olef.	Arom.	Oxyg.	Total
1	-	-	-	-	-	-	-
2	-	-	-	-	-	-	-
3	-	-	-	-	-	-	-
4	-	1.49	-	-	-	0.01	1.50
5	0.54	28.97	-	0.03	-	0.02	29.56
6	2.88	6.74	0.01	0.02	0.28	0.04	9.97
7	0.45	8.77	0.02	0.13	11.85	-	21.22
8	0.14	13.87	0.01	0.14	14.61	-	28.77
9	0.03	0.44	0.02	0.12	7.16	-	7.77
10	-	0.07	0.01	-	0.32	-	0.40
11+	-	0.58	-	-	0.23	-	0.81
Poly	-	-	-	-	-	-	-
Total	4.04	60.93	0.07	0.44	34.45	0.07	100.00

Figura 18. 'Report' obtenido en el análisis de la muestra de gasolina 95.

### 3.1.2 Gasolina de R.O.N 98

La segunda muestra analizada se escoge debido a la gran cantidad de oxigenados. Es una muestra de gasolina de 98 octanos obtenida una vez más de la línea de producción de la refinería, donde el objetivo principal es observar la linealidad de los compuestos oxigenados que contiene. Además, las cantidades de naftenos, parafinas y aromáticos son también representativas por lo que también se analiza la linealidad de éstas.

Tabla 2. Porcentajes en volumen de los naftenos, parafinas, aromáticos y oxigenados en las muestras de Gasolina 98 después de someterlas a diferentes diluciones.

Gasolina de R.O.N. 98			
	Dilución 25-75%	Dilución 50-50%	Sin diluir
Naftenos (% v)	0,57	1,08	2,17
Parafinas (% v)	13,29	25,62	51,40
Aromáticos (% v)	7,48	14,85	28,48
Oxigenados (%)	4,50	8,81	17,35

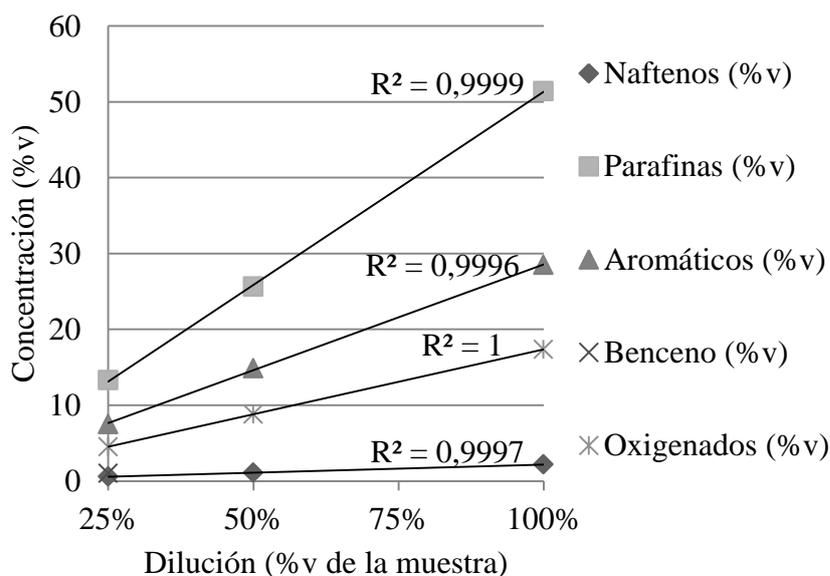


Figura 19. Curvas de linealidad de naftenos, parafinas, aromáticos y oxigenados. Representación de las concentraciones obtenidas frente a las distintas disoluciones de la muestra.

Gracias a las líneas de tendencia dibujadas sobre los puntos experimentales obtenidos de las distintas disoluciones de la muestra, se observa la linealidad de las distintas familias de hidrocarburos y de los oxigenados.

Las gasolinas de 98 octanos se fabrican añadiendo grandes cantidades de ETBE (compuesto oxigenado) con el objetivo de mejorar el octanaje, o lo que es lo mismo, su calidad. En la Tabla 3, se analiza la tendencia únicamente de los compuestos oxigenados que contiene esta gasolina, y se aprecia su gran cantidad de ETBE.

Tabla 3. Porcentajes en volumen de los compuestos oxigenados en las muestras de Gasolina 98 después de someterlas a diferentes diluciones.

Gasolina de R.O.N. 98			
	Dilución 25-75%	Dilución 50-50%	Sin diluir
Etanol (% v)	0,14	0,26	0,53
tert-Butanol (% v)	0,03	0,05	0,11
ETBE (% v)	4,25	8,43	16,70

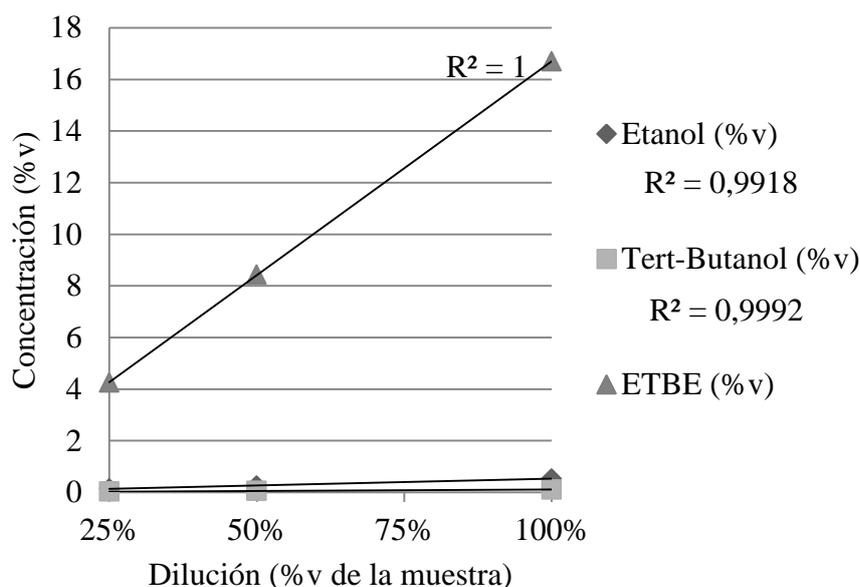


Figura 20. Representación de la linealidad en el análisis de los oxigenados contenidos en una gasolina de 98.

Se encuentra un 16,70% en volumen de ETBE, que ayuda a demostrar que la manera en la que se ha obtenido una gasolina de mayor calidad (R.O.N. 98) ha sido mediante la adición de este compuesto oxigenado. Además, la respuesta del equipo para estas especies resulta completamente lineal.

### 3.1.3 Carga a la unidad de reformado catalítico

La carga a la unidad de reformado catalítico o 'Platforming', más habitualmente llamada 'Carga a P', se caracteriza por alimentarse a esta unidad con la intención de mejorar la calidad de la muestra. El cometido de la unidad de reformado catalítico, explicado en detalle en el apartado 2.1.2.2, es transformar naftas con un bajo octanaje en otros productos (reformados) que poseen mayor número de octanos para su utilización como mezcla para gasolinas. La Tabla 4 recoge los resultados obtenidos de la misma muestra analizada en las tres condiciones de dilución diferentes.

Tabla 4. Porcentajes en volumen de los naftenos, parafinas y aromáticos en las muestras de la unidad de reformado catalítico después de someterlas a diferentes diluciones.

Carga unidad de Platformado			
	Dilución 25-75%	Dilución 50-50%	Sin diluir
Naftenos (% v)	9,08	18,26	36,16
Parafinas (% v)	13,82	27,59	54,23
Aromáticos (% v)	2,62	4,99	9,47

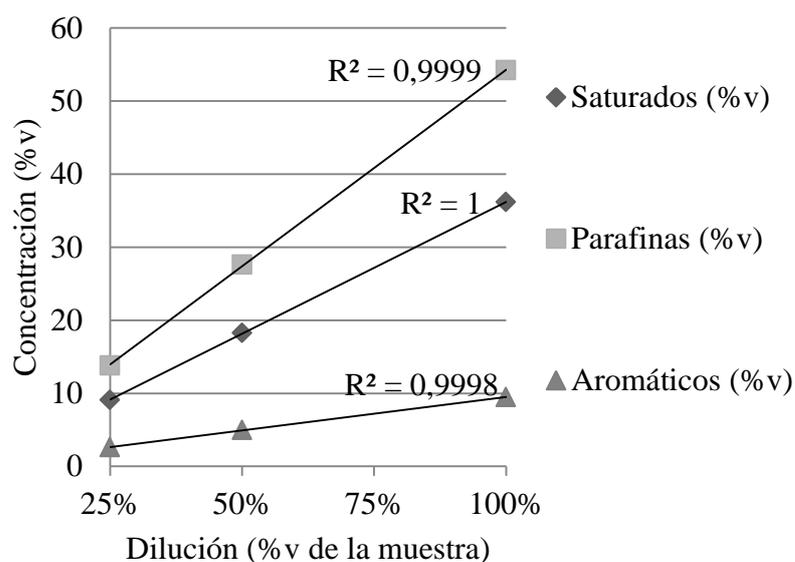


Figura 21. Linealidad de las familias de hidrocarburos más representativas en la alimentación a la unidad de reformado catalítico.

El equipo ofrece una respuesta totalmente lineal para esta muestra en su determinado rango de naftenos, parafinas y aromáticos.

### 3.1.4 Carga al reactor de dieno de la unidad NC6

El análisis de esta corriente ha sido específicamente seleccionado por su conocido alto contenido en olefinas, tanto ciclo como normal-olefinas. Siendo una de las muestras analizadas con mayor contenido en esta familia de hidrocarburos, se ha visto conveniente su utilización para el análisis de la linealidad.

Tabla 5. Porcentajes en volumen de los naftenos, parafinas, aromáticos, ciclo olefinas y olefinas en las muestras del reactor de dieno de la unidad NC6 después de someterlas a diferentes diluciones.

Alimentación al reactor de dieno			
	Dilución 25-75%	Dilución 50-50%	Sin diluir
Naftenos (% v)	2,27	4,66	9,87
Parafinas(% v)	11,15	22,85	45,70
Ciclo Olefinas (% v)	2,70	5,33	10,60
Olefinas (% v)	6,93	14,13	28,08
Aromáticos (%)	1,48	2,76	5,74

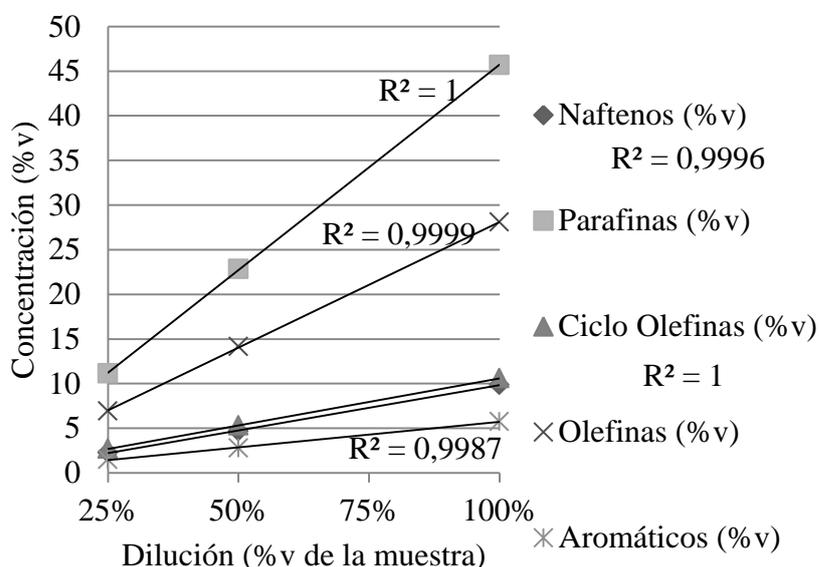


Figura 22. Representación del análisis de linealidad en la muestra de reactor de dieno.

Después de la revisión de los resultados obtenidos sobre las cuatro muestras de distintos rangos de concentraciones representativos, se afirma la linealidad del AC Reformulyzer M4. Los coeficientes de correlación son superiores al mínimo aceptable de 0,99 en todos los casos.

### 3.2 PRECISIÓN Y EXACTITUD

En ingeniería, ciencia, industria y estadística, exactitud y precisión no son equivalentes.

**Precisión** se refiere a la **dispersión** del conjunto de valores obtenidos de mediciones repetidas de una magnitud. Cuanto menor es la dispersión mayor es la precisión. Una medida común de la variabilidad es la desviación estándar de las mediciones y la precisión se puede estimar como una función de ella. Es importante resaltar que la automatización de diferentes pruebas o técnicas puede producir un aumento de la precisión. Esto se debe a que con dicha automatización, lo que logramos es una disminución de los errores manuales o su corrección inmediata.

**Exactitud** se refiere a **cuán cerca del valor real** se encuentra el valor medido. Cuando se expresa la exactitud de un resultado, se expresa mediante el error absoluto, que es la diferencia entre el valor experimental y el valor verdadero.

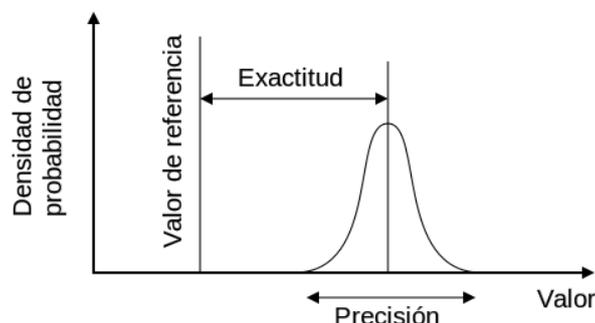


Figura 23. Definición gráfica de precisión y exactitud.

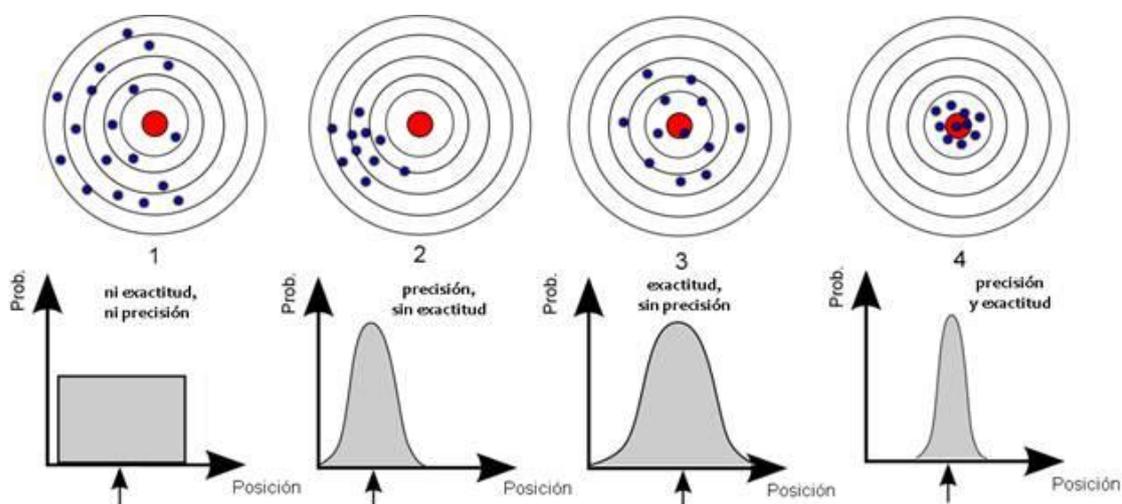


Figura 24. Ejemplo visual de la diferencia entre precisión y exactitud.

### 3.2.1 Precisión

La precisión mide el grado de proximidad entre los resultados analíticos obtenidos de una serie de mediciones repetidas del mismo analito realizadas en las condiciones previstas en el método. Refleja los errores aleatorios que se producen cuando se utiliza un método.

Las condiciones en que se mide la precisión se dividen en dos grupos: medición en condiciones repetibles (r) y medición en condiciones reproducibles (R). La **repetibilidad** de las condiciones existe cuando el mismo analista analiza muestras el mismo día y con el mismo instrumento o los mismos materiales (por ejemplo, reactivos) y en el mismo laboratorio. Cualquier cambio de estas condiciones (por ejemplo, diferentes analistas, diferentes días, diferentes instrumentos, diferentes laboratorios) implica que las condiciones sólo serán **reproducibles**. En este trabajo los ensayos de precisión se han realizado por un único analista en iguales condiciones, utilizando un inyector automático. Por lo tanto, es únicamente necesario realizar el análisis de precisión utilizando el término de repetibilidad y no reproducibilidad.

Tabla 6. Valores aceptados de repetibilidad según la norma EN ISO 22854 cumplida por el Reformulyzer M4.

	EN ISO 22854
Componente o grupo	Repetibilidad (%v)
Saturados	$r=0,5$
Aromáticos	$r=0,0095X+0,1952$
Olefinas	$r=0,0185X+0,1415$
Benceno >0,8%	$r=0,0147X+0,0031$
Benceno <0,8%	0,02
Oxigenados	$r=0,0193X+0,0024$
Oxígeno total	$r=0,04$ (%m/m)

Tabla 7. Valores aceptados de repetibilidad según la norma ASTM D6839 cumplida por el Reformulyzer M4.

	ASTM D6839
Componente o grupo	Repetibilidad (%v)
Saturados	$r=0,5$
Aromáticos	$r=0,012(10+X)$
Olefinas	$r=0,13 X^{0,46}$
Oxígeno	$r=0,02$
Benceno	$r=0,019X^{1,6}$
MTBE	$r=0,14$
Etanol	$r=0,06$
ETBE	$r=0,09$
TAME	$r=0,07$

Teniendo en cuenta los valores de repetibilidad, en porcentaje volumétrico, establecidos por las diferentes normas (Tabla 6 y 7), se calcula para diferentes muestras el valor medio (X) al realizar el ensayo en cinco ocasiones diferentes a lo largo del mismo día y por el mismo analista. Utilizando este valor medio obtenido (X), se calcula la desviación estándar (DS) para cada uno de los compuestos analizados en cada muestra y se multiplica por dos este valor de desviación estándar ( $2 \cdot DS$ ). Es con esta cifra cuando se puede hacer la comparación con las repetibilidades (margen aceptable en el que el equipo se considera preciso) establecidas por el fabricante. Los resultados obtenidos son los siguientes:

## 3.2.1.1 Gasolina de R.O.N. 95

Tabla 8. Resultados obtenidos en los 5 ensayos realizados para la gasolina de R.O.N. 95.

Gasolina de R.O.N. 95				
Nº de ensayo	Saturados (%v)	Aromáticos (%v)	Olefinas (%v)	Oxigenados (%v)
1	64,97	34,45	0,45	0,08
2	65,29	34,22	0,28	0,06
3	65,43	34,26	0,26	0,06
4	65,58	34,10	0,26	0,05
5	65,49	34,19	0,27	0,06

Tabla 9. Análisis de la precisión mediante repetibilidades establecidas por las normas EN ISO 22854 y ASTM D6839.

	Saturados (%v)	Aromáticos (%v)	Olefinas (%v)	Oxigenados (%v)
Valor medio	65,352	34,244	0,304	0,062
Desviación estándar (DS)	0,213	0,116	0,073	0,010
2·DS	0,426	0,231	0,147	0,020
Repetibilidad norma EN ISO 22854	0,500	0,521	0,147	0,004
Diagnóstico norma EN ISO 22854	Válido	Válido	Válido	Fuera de rango
Repetibilidad norma ASTM D6839	0,500	0,531	0,075	-
Diagnóstico norma ASTM D6839	Válido	Válido	Fuera de rango	-

Los datos señalan que tanto las concentraciones de saturados como aromáticos y olefinas son muy precisas en cuanto a la repetibilidad de ambas normas, exceptuando las olefinas en cuanto a la norma ASTM D6839. El valor más distante de los demás ha sido el obtenido en el primer ensayo (Tabla 8, Ensayo 1, %v en olefinas de 0,45), siendo éste el primer ensayo realizado por el equipo en el día. El exceso de olefinas puede deberse a una falta de limpieza en la trampa correspondiente, donde probablemente había una mínima cantidad de olefinas, que junto con el valor real de 0,26-0,27%vol de olefinas en la muestra, ha incrementado el valor medio y por lo tanto se sitúa fuera de rango para esta norma.

Se ha observado la misma problemática en el caso de los compuestos oxigenados. El primer ensayo realizado para la muestra contiene mayores porcentajes volumétricos de oxigenados. Al ser estos compuestos muy volátiles, cabe la posibilidad de haberse evaporado alguna pequeña cantidad después de abrir por primera vez la botella o incluso por subidas en la temperatura a la hora de la inyección de las demás muestras. Es por esto que el valor inicial de oxigenados es superior y queda después establecido en 0,06%v.

### 3.2.1.2 Gasolina de R.O.N. 98

El análisis de la gasolina de 98 octanos, conteniendo oxigenados, ha demostrado una respuesta totalmente precisa a través de los cinco ensayos realizados en cuanto a las dos normas que cumple el AC Reformulizer M4. Los resultados se muestran en las siguientes Tablas 10 y 11 a continuación.

Tabla 10. Resultados obtenidos en los 5 ensayos realizados para la gasolina de 98 octanos.

Gasolina de R.O.N. 98				
Nº de ensayo	Saturados (%v)	Aromáticos (%v)	Olefinas (%v)	Oxigenados (%v)
1	53,58	28,48	0,60	17,35
2	53,46	28,65	0,60	17,30
3	53,33	28,75	0,60	17,33
4	53,52	28,49	0,60	17,40
5	53,38	28,64	0,59	17,39

Tabla 11. Análisis de la precisión mediante repetibilidades establecidas por las normas EN ISO 22854 y ASTM D6839.

	Saturados (%v)	Aromáticos (%v)	Olefinas (%v)	Oxigenados (%v)
Valor medio	53,45	28,60	0,60	17,35
Desviación estándar (DS)	0,09	0,10	0,00	0,04
2·DS	0,18	0,21	0,01	0,07
Repetibilidad norma EN ISO 22854	0,50	0,47	0,15	0,34
Diagnóstico norma EN ISO 22854	Válido	Válido	Válido	Válido
Repetibilidad norma ASTM D6839	0,50	0,46	0,10	-
Diagnóstico norma ASTM D6839	Válido	Válido	Válido	-

Siendo los oxigenados una importante característica de este tipo de combustible, la norma ASTM D6839 presenta límites de repetibilidad concretos para cada tipo de compuesto oxigenado. El análisis de cada uno de ellos se presenta en la siguiente Tabla 12.

Tabla 12. Resultados de oxigenados obtenidos en los 5 ensayos realizados para la gasolina de R.O.N. 98.

Gasolina de R.O.N. 98			
Nº de ensayo	Etanol (%v)	ETBE (%v)	Oxígeno total (%v)
1	0,53	16,70	2,85
2	0,52	16,66	2,84
3	0,53	16,69	2,85
4	0,53	16,75	2,86
5	0,52	16,75	2,86

Tabla 13. Análisis de precisión de compuestos oxigenados en gasolina de R.O.N. 98 mediante repetibilidad establecida por la norma ASTM D6839.

	Etanol (%v)	ETBE (%v)	Oxígeno total (%v)
Valor medio	0,53	16,71	2,85
Desviación estándar (DS)	0,00	0,04	0,01
2·DS	0,01	0,07	0,01
Repetibilidad norma ASTM D6839	0,06	0,09	0,02
Diagnóstico norma ASTM D6839	Válido	Válido	Válido

El equipo es capaz de dar valores de compuestos oxigenados en muestras de gasolina con total precisión según la norma de ASTM establecida.

### 3.2.1.3 Carga a la unidad de reformado catalítico

El análisis de precisión en esta muestra se realiza principalmente por su alto contenido en saturados, que se sitúa en un rango de aproximadamente 90%v. Este valor es significativo para su análisis de precisión. Los valores obtenidos se añaden a continuación.

Tabla 14. Resultados obtenidos en los 5 ensayos realizados para la carga a la unidad de reformado catalítico.

Carga a la unidad de 'Platforming'			
Nº de ensayo	Saturados (%v)	Aromáticos (%v)	Olefinas (%v)
1	90,38	9,47	0,16
2	90,35	9,49	0,16
3	90,37	9,47	0,16
4	90,38	9,47	0,16
5	90,37	9,48	0,16

Tabla 15. Análisis de la precisión mediante repetibilidades establecidas por las normas EN ISO 22854 y ASTM D6839.

	Saturados (%v)	Aromáticos (%v)	Olefinas (%v)
Valor medio	90,370	9,476	0,160
Desviación estándar (DS)	0,011	0,008	0,000
2·DS	0,022	0,016	0,000
Repetibilidad norma EN ISO 22854	0,500	0,285	0,144
Diagnóstico norma EN ISO 22854	Válido	Válido	Válido
Repetibilidad norma ASTM D6839	0,500	0,234	0,056
Diagnóstico norma ASTM D6839	Válido	Válido	Válido

### 3.2.1.4 Carga al reactor de dieno de la unidad NC6

Por último, el reactor de dieno será la muestra más representativa en cuanto a olefinas se refiere. Siendo una de las corrientes de la refinería de mayor contenido en olefinas, con cerca

de un 40%v, es en ella donde se analiza con mayor confianza la precisión de los alquenos (olefinas).

Tabla 16. Resultados obtenidos en los 5 ensayos realizados para la muestra del reactor de dieno.

Alimentación al reactor de dieno			
Nº de ensayo	Saturados (%v)	Aromáticos (%v)	Olefinas (%v)
1	55,58	5,75	38,67
2	55,84	5,62	38,53
3	55,59	5,63	38,78
4	55,65	5,72	38,64
5	55,64	5,66	38,71

Tabla 17. Análisis de la precisión mediante repetibilidades establecidas por las normas.

	Saturados (%v)	Aromáticos (%v)	Olefinas (%v)
Valor medio	55,660	5,676	38,666
Desviación estándar (DS)	0,094	0,051	0,083
2·DS	0,188	0,102	0,165
Repetibilidad norma EN ISO 22854	0,500	0,249	0,857
Diagnóstico norma EN ISO 22854	Válido	Válido	Válido
Repetibilidad norma ASTM D6839	0,500	0,188	0,698
Diagnóstico norma ASTM D6839	Válido	Válido	Válido

A continuación en la Tabla 18, se observa la precisión del equipo para todos los rangos de concentración analizados, cubriendo todo el rango de concentración con muestras diferentes.

Tabla 18. Precisión del AC Reformulyzer M4 para cada familia de hidrocarburos mediante repetibilidades establecidas por las normas EN ISO 22854 y ASTM D6839.

Compuesto	Rangos de concentración	Muestra utilizada	Veredicto	
			EN ISO 22854	ASTM D6839
Saturados	55% vol	Gasolina 95	Válido	Válido
		Reactor de dieno	Válido	Válido
	65% vol	Gasolina 98	Válido	Válido
	90% vol	Carga Reformado Catalítico	Válido	Válido
Aromáticos	5% vol	Reactor de dieno	Válido	Válido
	9% vol	Carga Reformado Catalítico	Válido	Válido
	28% vol	Gasolina 98	Válido	Válido
	35% vol	Gasolina 95	Válido	Válido

Continuación tabla 18. Precisión del AC Reformulyzer M4 para cada familia de hidrocarburos mediante repetibilidades establecidas por las normas EN ISO 22854 y ASTM D6839.

Compuesto	Rangos de concentración	Muestra utilizada	Veredicto	
			EN ISO 22854	ASTM D6839
Olefinas	0,16% vol	Carga Reformado Catalítico	Válido	Válido
	0,30% vol	Gasolina 95	Válido	Fuera de rango
	0,60% vol	Gasolina 98	Válido	Válido
	38% vol	Reactor de dieno	Válido	Válido
Oxigenados	0,06% vol	Gasolina 95	Fuera de rango	-
	17% vol	Gasolina 98	Válido	-

### 3.2.2 Exactitud

La exactitud es el grado de **concordancia entre el resultado de una medición y el valor de referencia aceptado** o verdadero. La norma actual para la determinación de la exactitud en validación de métodos analíticos es la ISO 3534-1.

Mediante este ensayo se pretende calcular la desviación de un resultado analítico respecto al valor verdadero; por tanto, se relaciona con la existencia de un error sistemático que haga que los resultados se desvíen de forma constante respecto a los valores esperados, es decir, que la media experimental difiera del valor verdadero.

Existe **material de referencia** específico para cada equipo analizado. El material de referencia utilizado tiene su composición certificada y adjunta las especificaciones en las que se determina el error aceptable en el que se considera que el equipo es exacto. En el caso del AC Reformulyzer M4 se utilizan tres tipos de materiales de referencia o patrones: Gasolina K, Gasolina N y Reformate. Las especificaciones de cada uno de los materiales de referencia, con los valores mínimo y máximo aceptables, se muestran en las Tablas 19, 21 y 23 respectivamente.

Las cápsulas que contienen el material de referencia deben guardarse en un lugar seco y oscuro y se debe tener en cuenta la fecha de caducidad. En muchas ocasiones, y debido al elevado precio de los patrones, se opta por la reutilización de los mismos. En este caso, se guardan en viales a baja temperatura y se recordará que su vida es limitada una vez han sido abiertos ya que suele darse la pérdida de los componentes más ligeros por evaporación.

#### 3.2.2.1 Gasolina K

El primer patrón utilizado en la calibración del equipo y por lo tanto en la verificación de la exactitud de éste es la gasolina K. Está formado por 24,7% vol de alimentación a la unidad de reformado catalítico, un 48,8% vol de corriente de salida de esta unidad (reformado), 16,5% vol de nafta de la unidad de craqueo catalítico (FCC), y 10% vol de MTBE que ayuda a ajustar la exactitud en este oxigenado. Las especificaciones del fabricante en cuanto a cada uno de los compuestos dentro de cada familia de hidrocarburos se muestran en la siguiente Tabla 19.

Tabla 19. Porcentajes volumétricos de las especificaciones certificadas del patrón de Gasolina K para el Reformulyzer M4.

	min	N	max	min	P	max	min	CO	max	min	O	max	min	A	max	min	Ox	max
4				0.40	0.52	0.69				0.00	0.15	0.45				9.50	10.00	10.60
5	0.35	0.51	0.67	8.40	9.00	9.60	0.08	0.12	0.16	2.98	3.28	3.58						
6	4.90	5.00	5.10	12.20	12.69	13.19	0.20	0.34	0.44	1.83	2.13	2.43	0.62	0.66	0.70			
7	2.89	3.01	3.14	9.12	9.42	9.72	0.10	0.24	0.45	0.45	0.80	1.10	8.70	9.10	9.50			
8	1.08	1.18	1.28	3.90	4.15	4.40	0.00	0.07	0.20	0.20	0.44	0.79	11.64	12.19	12.74			
9	0.34	0.46	0.58	0.97	1.22	1.47	0.00	0.02	0.20	0.10	0.22	0.52	9.10	10.50	11.80			
10	0.00	0.16	0.31	0.27	0.42	0.57	0.00	0.01	0.15	0.00	0.03	0.23	0.23	1.18	2.23			
11+				0.00	0.39	1.15							0.00	0.36	0.66			
Poly	0.00	0.04	0.20															
Sum	9.35	10.35	11.35	36.60	37.80	39.00	0.00	0.80	1.50	5.60	7.05	8.30	32.80	34.00	35.20	9.50	10.00	10.60

	min	mean	max
MTBE	9.50	10.00	10.60

	min	mean	max
Benzene	0.62	0.66	0.70
Total Aromatics	32.80	34.00	35.20
Total Olefins	6.55	7.85	9.25
Total Oxygenates	9.50	10.00	10.60
Total Saturates	46.45	48.15	49.85

La primera columna de la Tabla 19 expresa el número de carbono del compuesto analizado. En la primera fila, el título, N significa Nafteno, P parafina, CO ciclo-olefina, O olefina, A aromático y Ox, por último, compuesto oxigenado. Además, los valores que aparecen en las columnas con nombres 'min' o 'max' representan el error permitido en la especificación. La misma nomenclatura es utilizada en las siguientes Tablas 21 y 23.

Una vez realizado el análisis en el cromatógrafo, los resultados son comparados informáticamente con las especificaciones del material de referencia. Los valores conseguidos por el equipo para esta muestra patrón han sido los que se muestran en la Tabla 20 y al realizar la comparación, se ha comprobado que todos los valores se encuentran entre los límites establecidos y por lo tanto el equipo da resultados de manera fiable y exacta.

Tabla 20. Resultados obtenidos por el cromatógrafo AC Reformulyzer M4 en % volumen para el material de referencia 'Gasolina K'.

Material de Referencia Gasolina K							
Numero de Carbono	Naftenos	Parafinas	Ciclo Olefinas	Olefinas	Aromáticos	Oxigenados	Total
1							
2						0,03	0,03
3							
4		0,50		0,13		0,14	0,77
5	0,47	8,62	0,13	2,97		9,54	21,73
6	4,92	12,40	0,36	2,06	0,68	0,14	20,56
7	2,96	9,32	0,44	0,84	9,24		22,80
8	1,13	4,04	0,16	0,53	12,39		18,25
9	0,38	1,15	0,15	0,33	10,94		12,95
10	0,17	0,41		0,10	0,67		1,35
11+		1,18			0,37		1,55
Poli	0,02						0,02
Total	10,05	37,62	1,24	6,96	34,29	9,85	100,00

## 3.2.2.2 Gasolina N

La gasolina N se diferencia de la K especialmente por su contenido en ETBE en lugar de MTBE y se utiliza para la correcta determinación de compuestos oxigenados. Está formada por los siguientes componentes: 48% vol de corriente de salida de la unidad de reformado catalítico (reformado o platformado), 8% vol de isomerato, 8% vol de alquilato, 25% vol nafta de la unidad de craqueo catalítico (FCC) y 11% vol de oxigenados, más concretamente 10% vol de ETBE y 1% vol de etanol.

Tabla 21. Porcentajes volumétricos de las especificaciones certificadas del patrón de Gasolina N para el Reformulyzer M4.

	min	N	max	min	P	max	min	CO	max	min	O	max	min	A	max	min	Ox	max
1																		
2																0.80	0.95	1.10
3																		
4				1.12	1.27	1.42				0.40	0.70	1.00						
5	0.20	0.24	0.30	11.70	12.30	12.90	0.10	0.14	0.18	3.75	4.00	4.25						
6	1.90	2.05	2.20	6.90	7.20	7.50	0.36	0.46	0.56	2.90	3.10	3.30	0.78	0.83	0.88	9.35	9.95	10.55
7	1.30	1.40	1.50	6.90	7.20	7.50	0.30	0.50	0.70	1.70	1.95	2.20	8.30	8.65	9.00			
8	0.95	1.10	1.25	8.40	8.80	9.20	0.05	0.20	0.40	0.70	1.00	1.30	12.00	12.60	13.20			
9	0.22	0.32	0.42	0.85	1.05	1.25	0.00	0.05	0.15	0.10	0.30	0.50	5.85	6.85	7.85			
10	0.00	0.00	0.10	0.00	0.15	0.25	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.15	0.30	0.95	1.80			
11+				0.20	0.60	1.40							0.10	0.30	0.60			
Poly	0.00	0.00	0.15															
Sum	4.81	5.11	5.41	40.27	41.47	42.67	0.90	1.35	1.80	10.20	11.05	11.90	29.28	30.18	31.08	10.15	10.90	11.65

	min	mean	max
ETBE	9.35	9.95	10.55
Ethanol	0.80	0.95	1.10

	min	mean	max
Benzene	0.78	0.83	0.88
Total Aromatics	29.28	30.18	31.08
Total Olefins	11.40	12.40	13.40
Total Oxygenates	10.15	10.90	11.65
Total Saturates	45.38	46.58	47.78

Tabla 22. Resultados obtenidos por el cromatógrafo AC Reformulyzer M4 en % volumen para el material de referencia 'Gasolina N'.

Material de Referencia Gasolina N							
Numero de Carbono	Naftenos	Parafinas	Ciclo Olefinas	Olefinas	Aromáticos	Oxigenados	Total
1						0,02	0,02
2						0,93	0,93
3						0,04	0,04
4		1,26		0,65		0,01	1,92
5	0,29	12,04	0,13	3,95		0,04	16,45
6	2,04	10,06	0,47	3,06	0,84	9,60	26,07
7	1,40	7,16	0,59	2,00	8,62		19,77
8	1,08	8,71	0,34	1,11	12,50		23,74
9	0,35	1,01	0,12	0,20	7,20		8,88
10	0,04	0,21		0,02	0,42		0,69
11+		1,10			0,35		1,45
Poli	0,01						0,01
Total	5,21	41,55	1,65	10,99	29,93	10,64	100,00

Los valores conseguidos se ajustan perfectamente a las especificaciones certificadas en el material de referencia, siempre teniendo en cuenta el error admitido; es decir, el resultado debe encontrarse entre el valor mínimo y máximo acordado en la tabla de especificaciones de cada patrón (Tabla 21 para el patrón de gasolina N).

### 3.2.2.3 Reformate

El último de los materiales de referencia que es necesario introducir para verificar la exactitud del equipo es el denominado ‘Reformate’, de ‘Analytical Controls, by PAC’. El patrón líquido está formado por compuestos que le proporcionan las siguientes características: baja concentración de olefinas, alta concentración de aromáticos y 1,5% vol de benceno.

La siguiente tabla, Tabla 23, muestra las especificaciones que trae consigo el material de referencia y que señalan la cantidad de cada compuesto que contiene y su error permitido. A continuación se encuentran los resultados obtenidos al introducir el vial del patrón en el equipo, quedando totalmente confirmado por los tres materiales de referencia que el equipo es capaz de proporcionar resultados con total exactitud.

Tabla 23. Porcentajes volumétricos de las especificaciones certificadas del patrón de Reformate para el Reformulyzer M4.

	min	N	max	min	I	max	min	P	max	min	CO	max	min	O	max	min	A	max
4				0.00	0.00	0.05	0.00	0.10	0.20				0.00	0.00	0.05			
5	0.07	0.09	0.11	7.15	7.55	7.95	4.00	4.25	4.50	0.00	0.00	0.00	0.01	0.10	0.20			
6	0.25	0.31	0.37	5.45	5.75	6.00	2.10	2.25	2.40	0.00	0.00	0.10	0.01	0.11	0.20	1.39	1.48	1.56
7	0.69	0.73	0.77	8.83	9.03	9.23	2.35	2.45	2.55	0.00	0.00	0.10	0.08	0.18	0.28	16.98	17.48	17.98
8	0.30	0.36	0.42	3.31	3.51	3.71	0.59	0.66	0.73	0.00	0.00	0.10	0.00	0.08	0.20	25.18	25.78	26.18
9	0.00	0.08	0.16	0.36	0.58	0.76	0.00	0.10	0.40	0.00	0.00	0.10	0.00	0.03	0.15	12.18	14.18	16.18
10	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.15	0.00	0.05	0.15	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.15	0.40	2.20	4.00
11	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.20			
12+				0.00	0.05	0.30										0.00	0.50	0.90
Poly	0.00	0.00	0.20															
Sum	1.37	1.57	1.77	25.85	26.45	27.05	9.51	9.86	10.21	0.00	0.00	0.20	0.30	0.50	0.80	60.62	61.62	62.62

	min	mean	max
Benzene	1.39	1.48	1.56
Total Aromatics	60.62	61.62	62.62
Total Olefins	0.30	0.50	0.80
Saturates		37.88	
a. Naphtenes	1.37	1.57	1.77
b. iso-Paraffins	25.85	26.45	27.05
c. normal Paraffins	9.51	9.86	10.21

Tabla 24. Resultados obtenidos por el cromatógrafo AC Reformulyzer M4 en % volumen para el material de referencia ‘Reformate’.

Material de referencia Reformate							
Numero de Carbono	Naftenos	iParafinas	nParafinas	Ciclo Olefinas	Olefinas	Aromáticos	Total
4			0,06				0,06
5	0,09	7,41	4,24		0,09		11,83
6	0,32	5,78	2,27	0,01	0,11	1,51	10,00
7	0,71	9,08	2,47	0,03	0,21	17,51	30,01
8	0,35	3,50	0,68	0,02	0,11	25,40	30,06
9	0,09	0,58	0,09	0,01	0,02	14,80	15,59
10		0,07	0,02		0,01	1,71	1,81

Continuación tabla 24. Resultados obtenidos por el cromatógrafo AC Reformulyzer M4 en %volumen para el material de referencia 'Reformate'.

Numero de Carbono	Naftenos	iParafinas	nParafinas	Ciclo Olefinas	Olefinas	Aromáticos	Total
11		0,01	0,01				0,02
12+		0,01				0,60	0,61
Poli							
Total	1,56	26,44	9,84	0,07	0,55	61,53	100

Se ha podido observar la **gran exactitud del equipo** gracias a los ensayos realizados mediante los materiales de referencia, obteniendo como resultado del análisis realizado por el equipo valores para los componentes de las muestras dentro del error permitido en todas las ocasiones.

### 3.3 LÍMITE DE DETECCIÓN Y LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN

Cada método de análisis químico tiene tanto un límite de detección ( $L_D$ ) como un límite de cuantificación ( $L_C$ ). Estos límites **reflejan** la realidad de que cada técnica tiene un **límite por debajo del cual no se puede encontrar la sustancia que es analizada**. Por esta razón, los laboratorios de análisis no suelen reportar como "cero" un resultado de la concentración de un producto químico, sino más bien como "no detectado" o menor del límite de detección o cuantificación. Se puede calcular el  $L_D$  y  $L_C$  para un método de ensayo específico con algunos datos estadísticos básicos.

#### 3.3.1 Límite de detección ( $L_D$ )

Límite de detección ( $L_D$ , en inglés LOD, 'Limit of detection') es la menor cantidad de un analito (muestra analizada) cuya señal puede ser distinguida de la del ruido.

El **límite de detección** ( $L_D$ ) se define habitualmente como la **cantidad o concentración mínima de sustancia que puede ser detectada con fiabilidad** por un método analítico determinado. Intuitivamente, el  $L_D$  sería la concentración mínima obtenida a partir de la medida de una muestra (que contiene el analito) que seríamos capaces de discriminar de la concentración obtenida a partir de la medida de un blanco, es decir, de una muestra sin analito presente.

Para calcular el límite de detección de un método se ejecutan pruebas repetidas de una solución "blanco" que no contiene ninguna de las sustancias químicas de interés. Entonces se calcula el promedio de los resultados de la prueba así como su desviación estándar. El siguiente paso es agregar tres veces el valor de desviación estándar de la media. El resultado es el límite de detección para dicho método.

Por lo tanto, resumidamente el  $L_D$  se calcula de la siguiente manera:

$$L_D = X_{10} + 3 \cdot DS_{10} \quad (1)$$

dónde  $X_n$  es la señal del blanco y  $DS_n$  la desviación estándar del blanco; n es el número de veces que se repite la medida.

Tanto el límite de detección como de cuantificación deben calcularse para especies de las gasolinas con especificaciones de valores pequeños. El benceno y los compuestos oxigenados son los dos principales componentes que están limitados o bien legalmente o por requerimientos de los clientes. Es por esto que es necesario conocer si el equipo es capaz de proporcionar con certeza valores mínimos de estos compuestos y saber a partir de qué valor los resultados deben reportarse cómo ‘menor de  $L_D$ ’.

Para determinar el **límite de detección de oxigenados** se ha utilizado como blanco una gasolina de exportación regular sin plomo, a sabiendas de que su contenido en oxigenados será nulo, siendo ésta una de las particularidades de este tipo de gasolina. Normalmente los compuestos oxigenados se añaden a la gasolina con la intención de incrementar el número de octanos, pero las gasolinas de exportación tienen como especificación contener menos de 0,3% de oxigenados ya que son los clientes (generalmente Estados Unidos) los que añaden sus propios oxigenados y desgravan por ello.

Se ha introducido 10 veces la misma muestra en el equipo, exenta de oxigenados, y se ha calculado su límite de detección por medio de la Ecuación (1).

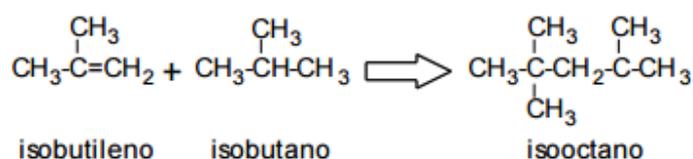
Tabla 25. Cálculo del límite de detección de oxigenados del equipo mediante gasolina de exportación exenta de compuestos oxigenados.

Gasolina Exportación exenta de Oxigenados	
Ensayo	Oxigenados (% v)
1	0,04
2	0,04
3	0,04
4	0,04
5	0,04
6	0,03
7	0,04
8	0,04
9	0,04
10	0,04
Valor medio	0,04
Desviación estándar (DS)	0,00
$L_D = \text{Valor medio} + 3 \cdot \text{DS}$	0,04

El límite de detección para los compuestos oxigenados se ha establecido en 0,04% vol.

Para calcular el **límite de detección del benceno** es necesario encontrar una corriente en refinería exenta de este compuesto, para poder utilizarla como blanco con la certeza de que no contiene trazas de aromático  $C_6$ . Teniendo esto en cuenta, se ha optado por el alquilato.

El alquilato es un producto formado por una mezcla de isómeros de octano obtenido en el proceso de alquilación, donde se combinan mediante una reacción química olefinas, como los butenos, con una parafina, como el iso-butano. El alquilato presenta unas propiedades excelentes como componente de gasolinas, tales como un elevado número de octano y estar exento de hidrocarburos aromáticos y olefínicos.



Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 26 a continuación.

Tabla 26. Cálculo del límite de detección de benceno del equipo mediante alquilato exento de benceno.

Alquilato exento de benceno	
Ensayo	Benceno (%v)
1	0,02
2	0,02
3	0,03
4	0,02
5	0,02
6	0,02
7	0,02
8	0,02
9	0,02
10	0,02
Valor medio	0,02
Desviación estándar (DS)	0,00378
$L_D = \text{Valor medio} + 3 \cdot \text{DS}$	0,03

El límite de detección para el benceno se ha establecido en 0,03% vol.

### 3.3.2 Límite de cuantificación ( $L_C$ )

ISO 13843 define el **límite de cuantificación** (también llamado límite de determinación) de la siguiente manera: "Concentración promedio de partículas por porción analítica (en volumen por ejemplo) donde la incertidumbre estándar relativa es igual a un valor especificado (RSD también llamada desviación estándar relativa)".

Aunque puede detectarse un producto químico a niveles por encima del límite de detección, en ocasiones el producto químico está todavía presente en una cantidad muy baja. Por esta razón, el laboratorio puede no sentirse cómodo poniendo un valor numérico a ese nivel. Esto conduce a la necesidad de la cuantificación. Cuando una prueba devuelve un nivel por debajo del límite de detección química, se dice que es "no detectado". Si el resultado está entre el  $L_D$  y  $L_C$ , se reporta como "detectado", y cuando el resultado está por encima del límite de cuantificación, se da el valor real numérico de la concentración química.

Para encontrar el límite de cuantificación de un método ( $L_C$ ) se utilizan los mismos datos que para calcular el límite de detección. El límite de cuantificación se calcula como el promedio de replicados de las pruebas en blanco, más 10 veces la desviación estándar.

$$L_C = X_{10} + 10 \cdot DS_{10} \quad (2)$$

dónde  $X_n$  es la señal del blanco y  $DS_n$  la desviación estándar del blanco;  $n$  es el número de veces que se repite la medida.

Una vez más se realizan los ensayos pertinentes para el cálculo del **límite de cuantificación de oxigenados y benceno**.

Tabla 27. Cálculo del límite de cuantificación de oxigenados del equipo mediante gasolina de exportación exenta de oxigenados.

Gasolina Exportación exenta de Oxigenados	
Ensayo	Oxigenados (% v)
1	0,04
2	0,04
3	0,04
4	0,04
5	0,04
6	0,03
7	0,04
8	0,04
9	0,04
10	0,04
Valor medio	0,04
Desviación estándar (DS)	0,00
$L_C = \text{Valor medio} + 10 \cdot DS$	0,04

Dado que la desviación estándar del blanco en cuanto a la detección de oxigenados ha sido nula, se puede determinar que el límite de detección y el límite de cuantificación son similares para los oxigenados en este equipo ( $L_D = L_C = 0,04\% \text{ vol}$ ).

Como forma de comprobación del límite de cuantificación, se han dopado 5 muestras de gasolina de exportación exenta de oxigenados con 0,1% vol de ETBE y 0,1% vol de MTBE. El objetivo de este ensayo es ser capaces de comparar una cantidad conocida de oxigenados con la respuesta del equipo. Ha de tenerse en cuenta la repetibilidad de los 5 ensayos realizados. Si dos veces la desviación estándar de los ensayos es menor a la repetibilidad establecida por la norma, los resultados serán fiables y se podrá afirmar con certeza la precisión de los mismos.

Tabla 28. Confirmación del límite de cuantificación del equipo para compuestos oxigenados.

Gasolina Exportación + 0,1% v MTBE + 0,1% v ETBE		
Ensayo	MTBE (% v)	ETBE (% v)
1	0,15	0,10

Continuación tabla 28. Confirmación del límite de cuantificación del equipo para compuestos oxigenados.

Gasolina Exportación + 0,1% v MTBE + 0,1% v ETBE		
2	0,15	0,10
3	0,14	0,10
4	0,15	0,10
5	0,15	0,10
Valor medio	0,15	0,10
Desviación estándar (DS)	0,00	0,00
2·DS	0,01	0,00
Repetibilidad norma ASTM D6839	0,14	0,09
Diagnóstico norma ASTM D6839	Válido	Válido

El valor de cada uno de los compuestos oxigenados es conocido (0,1% vol de ETBE y 0,1% vol de MTBE). Los resultados obtenidos para el ETBE han sido completamente precisos y exactos, y se encuentran por encima del límite de cuantificación del equipo. Para el MTBE sin embargo, los resultados son precisos pero no exactos, ya que el valor real es de 0,1% vol y no 0,15% vol. Ha de ser indicado el posible error que se da a la hora de introducir 0,1ml de MTBE utilizando pipetas de alta precisión de 1ml. El error humano que el analista puede realizar es el causante más probable de estas diferencias entre el porcentaje en volumen supuestamente añadido a la muestra y el resultado obtenido por el equipo.

Para terminar con la determinación de límites de cuantificación, es necesario realizar el mismo proceso para **el  $L_C$  del benceno** del equipo.

Tabla 29. Cálculo del límite de cuantificación de benceno del equipo mediante alquilato exento de benceno.

Alquilato exento de benceno	
Ensayo	Benceno (%v)
1	0,02
2	0,02
3	0,03
4	0,02
5	0,02
6	0,02
7	0,02
8	0,02
9	0,02
10	0,02
Valor medio	0,02
Desviación estándar (DS)	0,00378
$L_C = \text{Valor medio} + 10 \cdot \text{DS}$	0,06

$L_C = 0,06\%$  vol. En esta ocasión el límite de detección para el benceno y el límite de cuantificación para este componente son diferentes, debido a que la desviación estándar del blanco no es nula.

Después de determinar teóricamente el  $L_C$  del benceno, se ha realizado el siguiente ensayo para su confirmación: se dopa una muestra de alquilato exento de benceno con  $0,1\%$  vol de benceno, y se comprueba que cumple las especificaciones de repetibilidad para las dos normas que cumple el AC Reformulyzer M4.

Tabla 30. Confirmación del límite de cuantificación del equipo para benceno.

Alquilato + 0,1%v Benceno	
Ensayo	Benceno (%v)
1	0,12
2	0,12
3	0,13
4	0,12
5	0,12

Valor medio	0,12
Desviación estándar (DS)	0,00
2·DS	0,01
Repetibilidad norma EN ISO 22854	0,02
Diagnóstico norma EN ISO 22854	Válido
Repetibilidad norma ASTM D6839	0,14
Diagnóstico norma ASTM D6839	Válido

Se comprueba la capacidad del equipo para reportar resultados para el benceno por encima del límite de cuantificación con exactitud. El valor medio obtenido en la muestra de alquilato es de  $0,12\%$  vol, cuando se añaden a la muestras  $0,1\%$  vol de  $C_6H_6$ . Ha de tenerse en cuenta el posible error a la hora de añadir esta cantidad mediante una pipeta de 1ml.

Realizando el ensayo de cálculo de límites de cuantificación, se ha descubierto que **el equipo no es capaz de analizar componentes puros**. En el primer ensayo fallido realizado para la determinación de oxigenados, se ha utilizado como matriz exenta de oxigenados isoootano en lugar de la gasolina de exportación utilizada para obtener los datos adecuados. Se escoge el isoootano por ser un compuesto con grandes similitudes en cuanto a las características con las gasolinas. Sin embargo, el cromatógrafo no está preparado para analizar un único compuesto de alta pureza, los tiempos de retención no son los adecuados y por lo tanto los resultados son erróneos. La Tabla 31 muestra los resultados de este ensayo fallido.

Tabla 31. Determinación del límite de cuantificación de oxigenados mediante isooctano +0,1% vol ETBE +0,1% vol MTBE.

	Valor real	Ensayo 1	Ensayo 2
Parafina C8	99,8% vol	46,67% vol	-
ETBE	0,1% vol	-	-
MTBE	0,1% vol	11,47% vol	-
Aromático C7		15,29% vol	53,46% vol
Parafina C11+		26,57% vol	46,54% vol

La Tabla 31 muestra en su primera columna el valor esperado que debe obtenerse en el análisis de isooctano. La segunda y tercera columna muestran los distintos resultados obtenidos, inadecuados, que demuestran la incapacidad del equipo para analizar componentes puros.

### 3.4 COMPARACIÓN DE RESULTADOS ENTRE AC REFORMULYZER M4 Y OTRAS TÉCNICAS DE ANÁLISIS (AC Reformulyzer M3)

Para dar por concluida la validación del método operativo con el que funciona el equipo, éste ha sido comparado con el anterior modelo AC Reformulyzer M3 (norma EN 14517). Para ello, se ha realizado el análisis de 38 muestras de la refinería por ambos equipos y se ha comprobado si los valores obtenidos están dentro de la **reproducibilidad** de la nueva norma. En esta ocasión es necesario utilizar el término reproducibilidad ya que los equipos empleados son diferentes a pesar de ser los mismos el analista y el día en el que se realiza el ensayo.

Para ello, se han empleado muestras analizadas habitualmente por el equipo, excluyendo deliberadamente en la comparación las muestras con alto contenido en azufre, que serán comparadas independientemente a continuación.

Las **corrientes con elevado contenido en azufre** deben ser diluidas antes de introducir la muestra en el anterior Reformulyzer M3. Las disoluciones se realizan mediante normal-dodecano ( $C_{12}H_{26}$ ) y los valores obtenidos se recalculan teniendo en cuenta el porcentaje de la disolución (1:25ml para muestras de la unidad de NC6 y 2:10ml para alimentaciones a las unidades de desulfuración).

Así, el mínimo error se multiplica por el factor de la disolución dependiendo del porcentaje. Además, se ha descubierto que algunas de las muestras tienen en su composición pequeñas cantidades de normal dodecano antes de ser diluidas. Esto influye también a la hora de realizar los cálculos.

Las mayores diferencias se observan en el contenido de olefinas de las muestras analizadas, y teniendo en cuenta que una de las mejoras principales del Reformulyzer M4 frente al M3 es la mayor capacidad de separación de la trampa de olefinas, se considera de mayor precisión el resultado obtenido en el nuevo equipo. Ha de tenerse en cuenta que en este caso no es necesario realizar diluciones de las muestras ya que por su modo de inyección 'split-splitless' se inyecta únicamente una parte de cien del micro-litro de capacidad que introduce la jeringa.

Las tablas a continuación, Tabla 32, 33 y 34, muestran las diferencias recién nombradas de los resultados en las muestras analizadas por dilución mediante el M3 y sin diluir por el M4. Si el error, definido como la diferencia de resultados entre ambos equipos, es menor que la reproducibilidad aceptada por la norma, se entiende que los equipos son reproducibles entre sí. Si en cambio, el error supera el valor R, los dos equipos no son comparables en términos de reproducibilidad para los valores analizados (fuera de rango).

Tabla 32. Comparación de resultados de composición por ambos equipos AC Reformulyzer para muestras de alto contenido en azufre.

Reactor de dieno						
	Reformulyzer M3 (Diluido 1:25ml) (%v)	Reformulyzer M4 (%v)	R EN ISO 228547 (%v)	Diagnóstico	R ASTM D6839 (%v)	Diagnóstico
Saturados	62,90	54,90	1,60	Fuera de rango	1,60	Fuera de rango
Olefinas	31,20	39,08	5,11	Fuera de rango	3,89	Fuera de rango
Aromáticos	5,90	6,03	0,41	Válido	0,58	Válido

Analizando las diferencias entre ambos métodos de análisis los resultados se salen del rango de reproducibilidad, con la mayor diferencia especialmente en las olefinas como se ha explicado anteriormente. Lo mismo ocurre para la muestra de la alimentación a la unidad de desulfuración NC6 (Tabla 33):

Tabla 33. Comparación de resultados de composición por ambos equipos AC Reformulyzer para muestras de alto contenido en azufre.

Alimentación a la unidad desulfuradora						
	Reformulyzer M3 (Diluido 1:25) (%v)	Reformulyzer M4 (%v)	R EN ISO 22854 (%v)	Diagnóstico	R ASTM D6839 (%v)	Diagnóstico
Saturados	62,00	53,28	1,60	Fuera de rango	1,60	Fuera de rango
Olefinas	32,10	41,61	5,41	Fuera de rango	4,00	Fuera de rango
Aromáticos	5,90	6,28	0,42	Válido	0,59	Válido

La última de las corrientes analizadas por medio de diluciones hasta la llegada del Reformulyzer M4, más avanzado, es la alimentación a las unidades desulfuradoras, conocidas en la refinería como N1 y N2. A continuación, un ejemplo de los resultados obtenidos y comparados por ambos equipos (Tabla 34):

Tabla 34. Comparación de resultados de composición por ambos equipos AC Reformulyzer para muestras de alto contenido en azufre.

Alimentación desulfuradora unidades N1 y N2						
	Reformulyzer M3 (Diluido 2:10) (%v)	Reformulyzer M4 (%v)	R EN ISO 22854 (%v)	Diagnóstico	R ASTM D6839 (%v)	Diagnóstico
Saturados	92,40	92,70	1,60	Válido	1,60	Válido
Olefinas	1,10	1,16	0,65	Válido	0,77	Válido
Aromáticos	6,50	6,14	0,41	Válido	0,58	Válido

A la vista de que no todos los resultados son válidos y con el fin ajustar los valores a la realidad lo máximo posible, se toma la determinación de reportar los resultados de las muestras con gran contenido de azufre por el nuevo cromatógrafo AC Reformulyzer M4. Además de los errores prácticos mencionados hasta el momento (posibilidad de error a la hora de realizar las diluciones) y la mayor capacidad de separación de la nueva trampa de olefinas, hay otro factor que genera errores a la hora de recalcular los valores. Así, al realizar la disolución de una muestra, cuando los porcentajes de algún componente son pequeños en la muestra real, se convierten en insignificantes en la muestra diluida. En estos casos, el valor de la muestra diluida analizada puede quedar por debajo del límite de detección o cuantificación del equipo, reportando así un valor nulo que no es cierto.

Para concluir, se muestran los resultados de los 38 ensayos realizados entre los que se encuentran distintos tanques de gasolinas, alimentaciones y reformados de salida de la unidad de reformado catalítico y corrientes exentas de azufre de la unidad de coquización.

El objetivo del análisis de **38 muestras diferentes** por ambos equipos es la comprobación de la reproducibilidad entre ambos para las nuevas normas EN ISO 22854 y ASTM D6839.

Tabla 35. Valores de reproducibilidad para distintos componentes según normas EN ISO 22854 y ASTM D6839.

	EN ISO 22854	ASTM D6839
Componente o grupo	Reproducibilidad (%v)	Reproducibilidad (%v)
Saturados	R=1,6	R=1,6
Aromáticos	$R=0,045X+0,1384$	$R=0,036(10+X)$
Olefinas	$R=0,1176X+0,5118$	$R=0,72X^{0,46}$

Para comprender los resultados de manera más visual, los siguientes gráficos (Figuras 25, 26, 27, 28, 29 y 30) muestran tanto los valores obtenidos en el AC Reformulyzer M4 y M3 como el margen de reproducibilidad inferior y superior calculados según ambas normas. Los resultados obtenidos deben encontrarse entre los márgenes (+R y -R) para afirmar la reproducibilidad de un equipo frente al otro. (Los resultados obtenidos y las tablas de cálculos realizados se adjuntan en el Anexo IX para compuestos saturados, Anexo X para compuestos olefínicos y Anexo XI, finalmente, para compuestos aromáticos).

Ya que las 38 corrientes de nafta y gasolina o tanques contienen diferentes rangos de resultados para un mismo componente, se ha realizado sobre el gráfico un aumento (zoom) para comprobar la idoneidad de los valores dentro del margen reproducible.

En primer lugar se comprueba la reproducibilidad entre ambos equipos para los compuestos saturados, en la Figura 25 para la norma EN ISO 22854 y en la Figura 26 para la ASTM D6839. Los resultados obtenidos se encuentran dentro del margen de reproducibilidad, lo que significa que ambos equipos son equiparables en cuanto a hidrocarburos saturados se refiere.

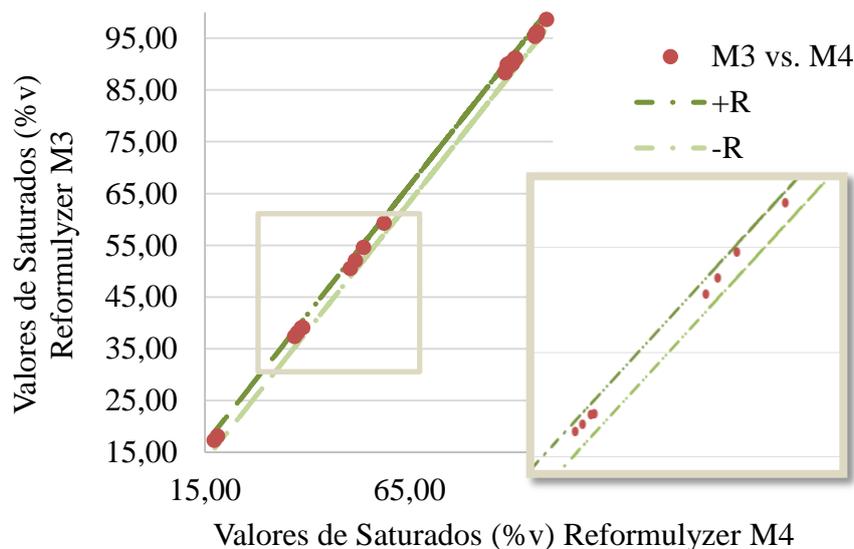


Figura 25. Comparación de equipos AC Reformulyzer M3 y M4 según norma ISO EN 22854 para compuestos saturados.

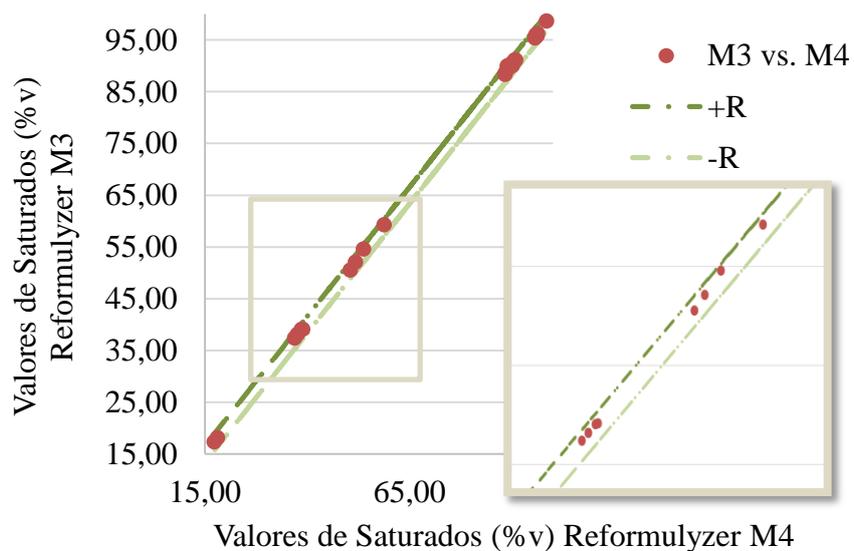


Figura 27. Comparación de equipos AC Reformulyzer M3 y M4 según norma ASTM D6839 para compuestos saturados.

Los porcentajes de contenido en olefinas obtenidos para todas las muestras se utilizan para realizar el mismo análisis y comprobar la reproducibilidad de los dos cromatógrafos en cuanto a hidrocarburos olefínicos. Las Figuras 27 y 28 muestran los resultados adecuados obtenidos para ambas normas cumplidas por el AC Reformulyzer M4.

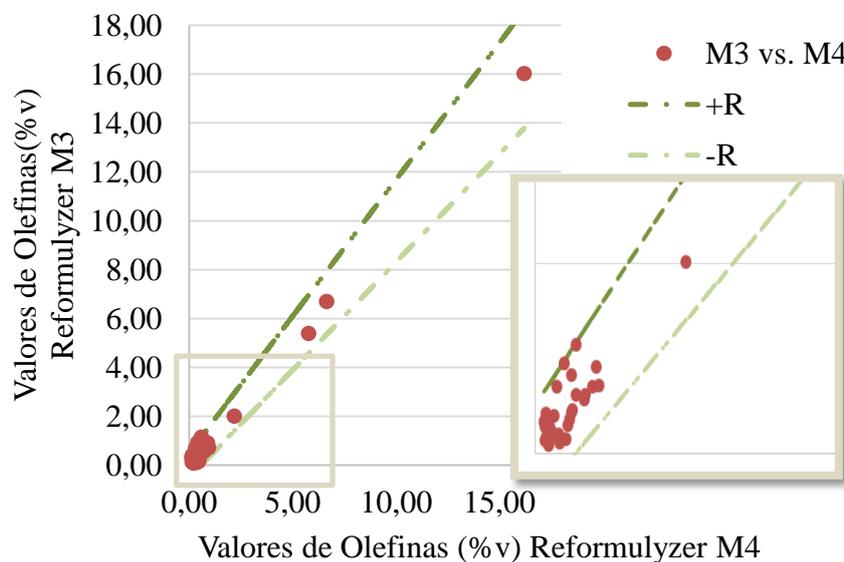


Figura 27. Comparación de equipos AC Reformulyzer M3 y M4 según norma ISO EN 22854 para compuestos olefínicos.

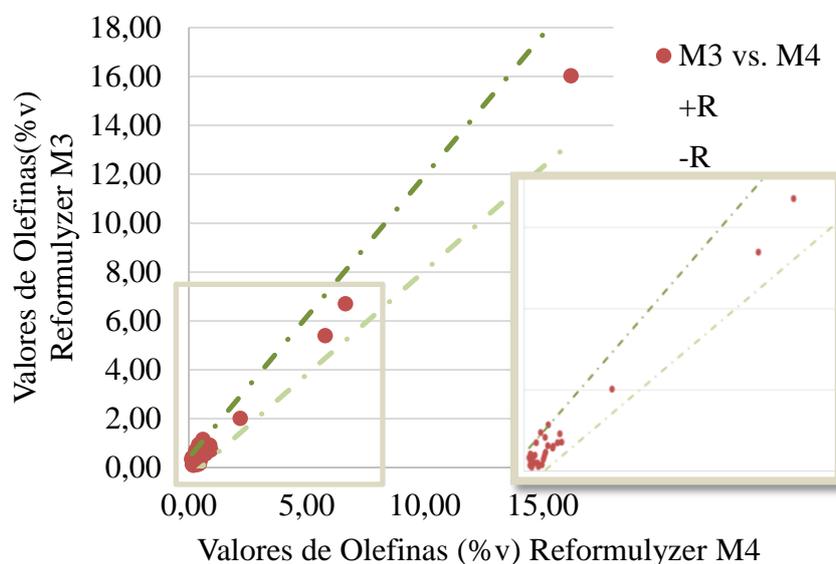


Figura 28. Comparación de equipos AC Reformulyzer M3 y M4 según norma ASTM D6839 para compuestos olefínicos.

Por último, el mismo estudio de reproducibilidad demuestra la adecuada comparación entre el antiguo y nuevo cromatógrafo para la caracterización de gasolinas y naftas en cuanto a compuestos aromáticos se refiere. Las Figuras 29 y 30 contienen los resultados.

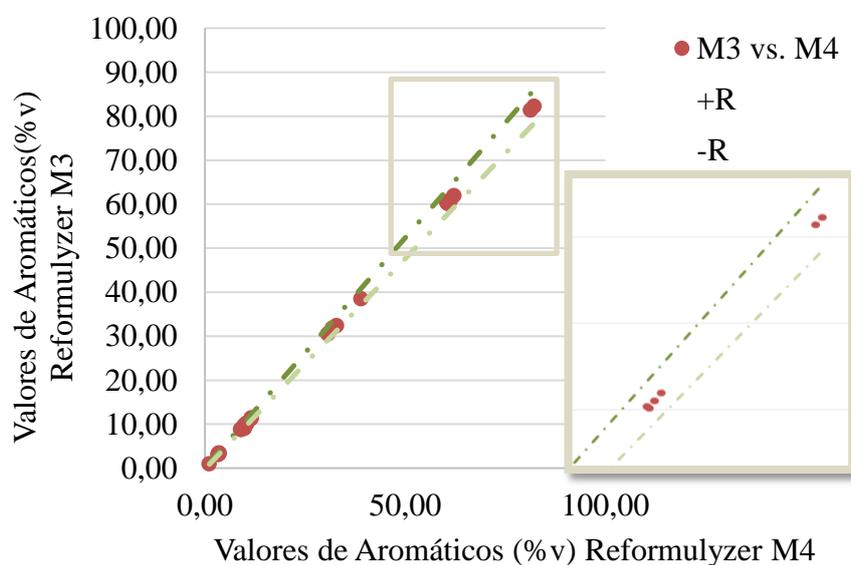


Figura 29. Comparación de equipos AC Reformulyzer M3 y M4 según norma ISO EN 22854 para compuestos aromáticos.

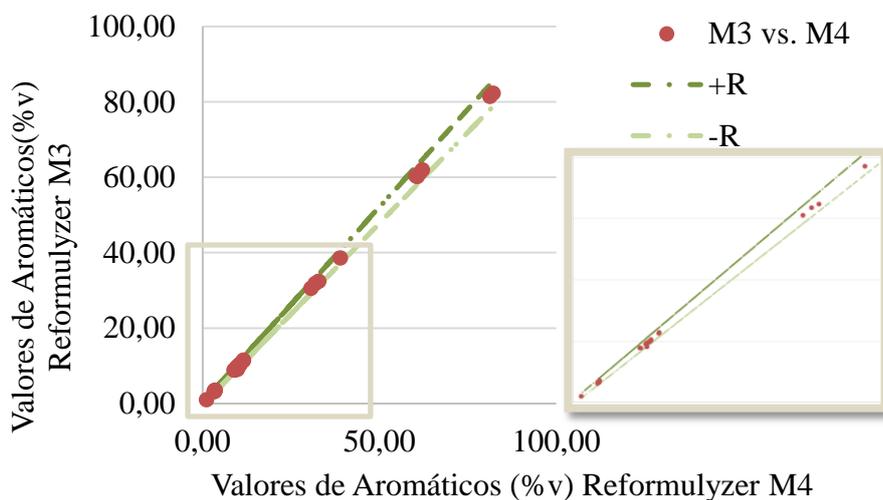


Figura 30. Comparación de equipos AC Reformulyzer M3 y M4 según norma ASTM D6839 para compuestos aromáticos.

## 4 CONCLUSIONES

La implantación del cromatógrafo **AC Reformulyzer M4** ha permitido validar **satisfactoriamente el método analítico** para la determinación de familias de hidrocarburos, compuestos oxigenados y benceno en las naftas y gasolinas según las normas EN ISO 22854 y ASTM D6839.

El nuevo equipo **permite la caracterización tanto de corrientes del proceso industrial en la refinería como la certificación de calidad de gasolinas y naftas como productos terminados.**

Para ello se realizan los análisis mediante la técnica de cromatografía de gases multidimensional; el equipo está constituido por una gran cantidad de válvulas, diversas trampas con distinta selectividad para la absorción de diferentes compuestos y tres columnas cromatográficas capilares colocadas dentro del horno. El detector utilizado es de tipo FID y el sistema de inyección que contiene, ‘split-splitless’, permite la introducción de menores cantidades de muestra, lo que supone un gran avance en cuanto al análisis de corrientes muy azufradas.

Se han realizado diversos ensayos en los que se han obtenido los resultados satisfactorios esperados para un equipo de última tecnología como es el AC Reformulyzer M4:

Para analizar la **linealidad** del equipo se han utilizado cuatro muestras con diferentes rangos de concentración: gasolina de R.O.N. 95, gasolina de R.O.N. 98, carga a la unidad de reformado catalítico y la alimentación al reactor de dieno de la unidad de hidrodesulfuración NC6. Estas muestras sirven para obtener información sobre la linealidad del cromatógrafo, siendo cada una de las corrientes representativa para alguno de los compuestos analizados (saturados, olefinas, aromáticos y oxigenados).

El parámetro utilizado para determinar la linealidad del equipo es el coeficiente de correlación elevado ( $R^2$ ), y debe superar el valor de 0,99 para poder afirmar que el equipo funciona de manera lineal. Los resultados demuestran la **gran linealidad del equipo.**

Por otro lado, se comprueban la **precisión y exactitud** del cromatógrafo.

Conforme a los valores de repetibilidad establecidos en las normas cumplimentadas por el equipo, se realiza el ensayo de **precisión** introduciendo la misma muestra en el equipo en cinco ocasiones diferentes; el objetivo es calcular la media de los resultados obtenidos en los cinco ensayos; partiendo del valor medio, obtener la desviación estándar, y después comprobar que ésta se encuentra dentro del margen de repetibilidad establecido por la norma para cada tipo de compuesto. El equipo es preciso en cuanto a ambas normas para todos los rangos de concentración, analizados mediante muestras de distinta naturaleza.

En cuanto a la comprobación de la **exactitud**, el ensayo realmente significativo consiste en la utilización de **materiales de referencia certificados** por el fabricante del equipo. El AC Reformulyzer M4 contiene tres tipos de materiales de referencia de diferente composición, que, una vez analizados en el equipo, han permitido verificar su exactitud. El error aceptado está también determinado en las especificaciones de los patrones y cualquier resultado fuera de este rango se clasifica como erróneo; en estos casos es necesario realizar algún cambio en el equipo, ya sea ajustar la temperatura de absorción o desorción de las columnas o

simplemente revisar el cromatograma para ajustar los picos de los componentes. En este trabajo puede asegurarse que el equipo **ofrece resultados con total exactitud**.

El siguiente paso ha sido calcular los **límites de detección y cuantificación** del equipo ( $L_D$  y  $L_C$ ).

$$L_D = X_{10} + 3 \cdot DS_{10} \quad (3)$$

$$L_C = X_{10} + 10 \cdot DS_{10} \quad (4)$$

Utilizando la Ecuación (3) se calcula el límite de detección. Para ello es necesario introducir diez veces una muestra blanco de los componentes de los que se calcula el  $L_D$ . En este estudio el límite de detección se ha calculado para **compuestos oxigenados y benceno**, y las muestras ‘blanco’ utilizadas han sido gasolina de exportación libre de oxigenados y alquilato exento de benceno respectivamente. Los resultados conseguidos son los siguientes:

$$L_{D \text{ oxigenados}} = 0,04\% \text{ vol} \quad L_{D \text{ benceno}} = 0,03\% \text{ vol}$$

La Ecuación (4) sirve para calcular el límite de cuantificación. Teóricamente, los resultados obtenidos son los siguientes:

$$L_{C \text{ oxigenados}} = L_{D \text{ oxigenados}} = 0,04\% \text{ vol} \quad L_{C \text{ benceno}} = 0,06\% \text{ vol}$$

Los límites de cuantificación han de ser comprobados. Para ello se utilizan muestras de cantidad conocida de oxigenados y benceno. En el caso de los oxigenados, se dopa la muestra ‘blanco’, la gasolina de exportación exenta de oxigenados, con 0,1% vol de ETBE + 0,1% vol de MTBE.

Al llevar a cabo los ensayos pertinentes para los cálculos de  $L_D$  y  $L_C$  del benceno, se ha descubierto que el equipo es **incapaz de analizar componentes puros**. La intención inicial consistía en utilizar como blanco para el  $L_D$  del benceno isooctano puro. Los resultados obtenidos no coinciden con los esperados para este compuesto de elevada pureza y por lo tanto se procede a la utilización de alquilato exento de benceno.

Se añade a la muestra ‘blanco’ de alquilato un 0,1% vol de benceno y se observa su correcta identificación en los resultados.

De esta manera, se comprueba que el equipo es capaz de reportar pequeños valores de oxigenados y benceno con precisión y exactitud, sobrepasando el límite de detección y cuantificación.

Para finalizar con los ensayos para la validación del equipo y su consiguiente puesta en marcha en la refinería de Petronor, se ha realizado la **comparación entre el nuevo cromatógrafo y el anterior AC Reformulyzer M3**.

Dado que el instrumento objeto de este estudio presenta significativas mejoras en cuanto al sistema de inyección (sistema split-splitless) las **muestras con alto contenido en azufre** se reportan con mayor fiabilidad basándose en los resultados del nuevo equipo.

El AC Reformulyzer M3 no tiene capacidad para soportar elevados contenidos de azufre y, por tanto, corrientes como las alimentaciones a las unidades (hidro)desulfuradoras o el

efluente del reactor de dieno, deben ser diluidas para su caracterización. Esto da lugar a errores producidos tanto a la hora de realizar las diluciones como en el análisis del cromatógrafo. Como se ha explicado con anterioridad, en caso de que los porcentajes de algún componente sean pequeños en la muestra real, se convierten en insignificantes en la muestra diluida. En estos casos, el valor de la muestra diluida analizada puede quedar por debajo del límite de detección o cuantificación del equipo, reportando así un valor nulo que no es cierto.

La mejora y la mayor capacidad de separación de la nueva trampa de olefinas es también determinante para **elegir los resultados del nuevo equipo como más fiables** frente al antiguo instrumento analítico.

Dejando de lado las corrientes analizadas con alto contenido en S, la comparación entre ambos equipos se realiza en términos de **reproducibilidad**. Los gráficos del apartado 3.4 muestran los resultados obtenidos para compuestos saturados, olefinas y aromáticos en 38 muestras representativas analizadas. Los resultados se encuentran dentro de los límites de reproducibilidad establecidos por las normas EN ISO 22854 y ASTM D6839 y por tanto el nuevo **cromatógrafo es comparable con el anterior y podría incluso sustituirlo** si fuera necesario.

**En conclusión, el estudio de validación del AC Reformulyzer M4 ha permitido la puesta en marcha del equipo satisfactoriamente para así poder contribuir mediante los resultados obtenidos al adecuado control del proceso; además, garantiza la calidad de los certificados de productos terminados. Gracias a la innovadora tecnología del nuevo cromatógrafo, se reportan resultados sin necesidad de realizar diluciones en las muestras más azufradas y los tiempos de espera se disminuyen considerablemente, dando lugar al incremento de la productividad de la planta industrial.**

## 5 NOMENCLATURA

%v o %vol	Porcentaje volumétrico ( $V/V \cdot 100$ )
$\Delta T$	Diferencia de temperatura ( $^{\circ}C$ )
A.S.T.M.	American Society for Testing Materials
AC	Analytical Controls
C	Concentración (% volumen)
$C_1, C_2, \dots, C_n$	Compuestos hidrocarburos con n número de carbono
DIN	Instituto Alemán de normalización(en alemán Deutsches Institut für Normung)
DS	Desviación estándar
E.T.B.E.	Compuesto oxigenado. Etil-terc-butil-Éter
EN	Norma europea (del inglés 'European Norm')
FCC	Unidad de conversión catalítica (del inglés 'Fluidized Catalytic Cracking')
FID	Detector de ionización de llama (del inglés 'Flame Ionization Detector')
HC	Compuestos hidrocarburos
HDS	Hidrodesulfuración
ISO	Organización Internacional de Normalización (en inglés 'International Organization for Standardization')
$L_D$	Límite de detección (% volumen)
LPG	Gases licuaos de petróleo (del inglés 'Liquated Petroleum Gas')
$L_Q$	Límite de cuantificación (% volumen)
M.T.B.E.	Compuesto oxigenado. Metil-terc-butil-Éter
$N_1$ o $N_2$	Unidad de desulfuración de la refinería
NC6	Unidad hidrodesulfuradora de naftas de URF
$P_1$ o $P_2$	Unidad de reformado catalítico de la refinería
PNA	Análisis de parafinas, naftenos y aromáticos

PVR	Presión de vapor Reid
r	Repetibilidad (% volumen)
R	Reproducibilidad (% volumen)
R.O.N.	Número de octano (del inglés 'Research Octane Number')
R <sup>2</sup>	Coefficiente de correlación elevado
RB4	Unidad reductora de benceno de la refinería
TEL	Tetra-etilo de plomo
UNE	Acrónimo de 'Una Norma Española'
URF	Unidad de reducción de fuelóleo de la refinería
X	Valor medio de concentraciones obtenidos para un componente
X <sub>n</sub>	Valor medio de concentraciones obtenidos para un componente en n ensayos
ρ	Densidad (Kg/l)

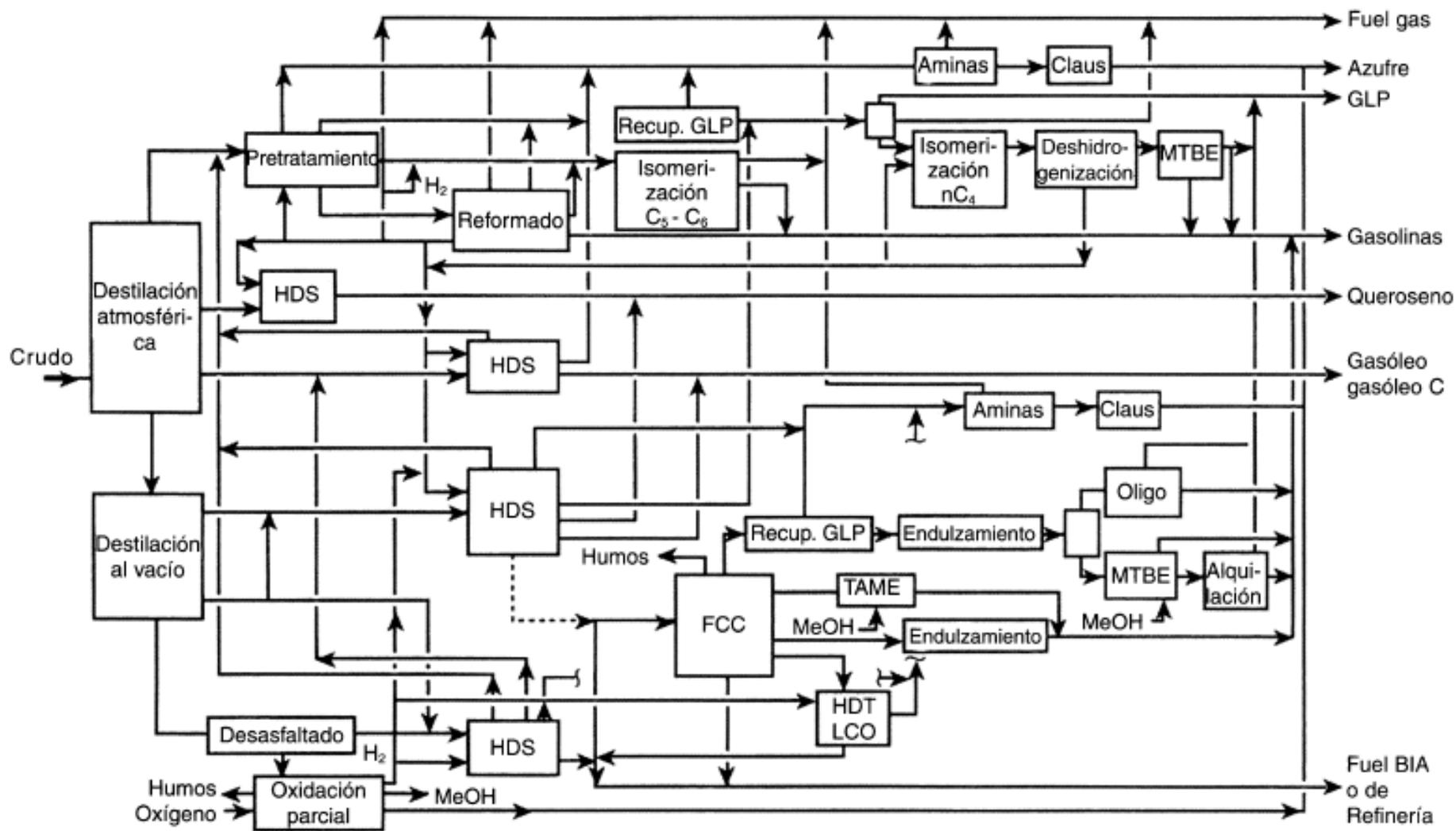
## 6 BIBLIOGRAFÍA

- 1) Wauquier, J. P., 2004. El refinado del Petróleo. 1ª ed. Ediciones Diaz de Santos, Madrid.
- 2) G. Guiochon, C.L. Guillemin, 1988. Journal of chromatography library - Volume 42 'Quantitative gas Chromatography' Editorial Elsevier, Amsterdam.
- 3) H. M. McNair, J. M. Miller, 1997. Basic Gas Chromatography. Wiley, Nueva York.
- 4) J.M. Storch de García, 1968. Fundamentos de la cromatografía de gases. 1ª ed. Editorial Alhambra, S.A.
- 5) James P. Dux., 1990. Handbook of Quality Assurance for Analytical Chemistry Laboratory. 2ª ed. Van Nostrand Reinhold, Nueva York.
- 6) S. Sagrado, M.J. Medina, E. Bonet, Y. Martín, 2005. Manual práctico de calidad en los laboratorios - Enfoque ISO 17025. 2ª ed. Aenor ediciones, Madrid.
- 7) Ramón Compañó Beltrán, Ángel Ríos Castro, 2002. Garantía de la calidad en los laboratorios analíticos. Editorial síntesis.
- 8) D. A. Skoog, F. J. Holer, T. A. Nieman, 2000. Principios del Análisis Instrumental. 5ª ed. Editorial Mc Graw Hill, Madrid.
- 9) W.R. Peterson, 1993. Formulación y nomenclatura en química orgánica. 15ªed. Editorial Eunibar, Barcelona.
- 10) W. J. Lough and I. W. Wainer, 1995. High-Performance Liquid Chromatography. 1ª ed. Editorial C. Horvath, Vol 1.
- 11) Detectors for Gas Chromatography: A practical primer' n°Ref: Agilent 5958-9433.
- 12) Curso básico de Cromatografía de gases. Perkin Elmer.
- 13) <http://www.quimicaorganica.org/foro/3-alcanos/167-fraccionamiento-del-petroleo.html> (01/06/2015)
- 14) [http://www.unodc.org/documents/scientific/Validation\\_Manual\\_STNAR41\\_Ebook\\_S.pdf](http://www.unodc.org/documents/scientific/Validation_Manual_STNAR41_Ebook_S.pdf) (18/05/2015)

## ANEXOS

- I. POSIBLE ESQUEMA GENERAL DE UNA REFINERÍA
- II. REACCIONES EN LA UNIDAD DE DESULFURACIÓN (N)
- III. DIAGRAMA DE FLUJO: UNIDAD DE DESULFURACIÓN (N)
- IV. REACCIONES EN LA UNIDAD DE REFORMADO CATALÍTICO (P)
- V. DIAGRAMA DE FLUJO: UNIDAD DE REFORMADO CATALÍTICO (P)
- VI. DIAGRAMA DE FLUJO: UNIDAD REDUCTORA DE BENCENO (RB4)
- VII. REACCIONES EN LA UNIDAD DE HIDRODESULFURACIÓN DE URF (NC6)
- VIII. DIAGRAMA DE FLUJO: UNIDAD DE HIDRODESULFURACIÓN DE URF (NC6)
- IX. TABLA: COMPARACIÓN DE EQUIPOS AC REFORMULYZER M3 Y M4 SEGÚN NORMAS EN ISO 22854 Y ASTM D6839 PARA COMPUESTOS SATURADOS.
- X. TABLA: COMPARACIÓN DE EQUIPOS AC REFORMULYZER M3 Y M4 SEGÚN NORMAS EN ISO 22854 ASTM D6839 PARA COMPUESTOS OLEFÍNICOS.
- XI. TABLA: COMPARACIÓN DE EQUIPOS AC REFORMULYZER M3 Y M4 SEGÚN NORMAS EN ISO 22854 ASTM D6839 PARA COMPUESTOS AROMÁTICOS.

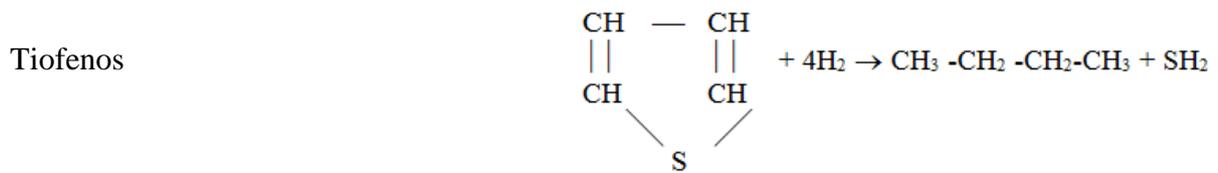
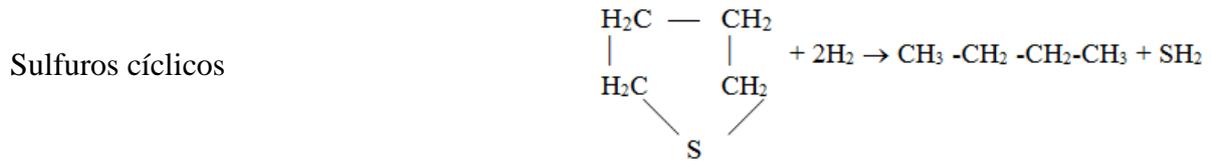
# I. POSIBLE ESQUEMA GENERAL DE UNA REFINERÍA



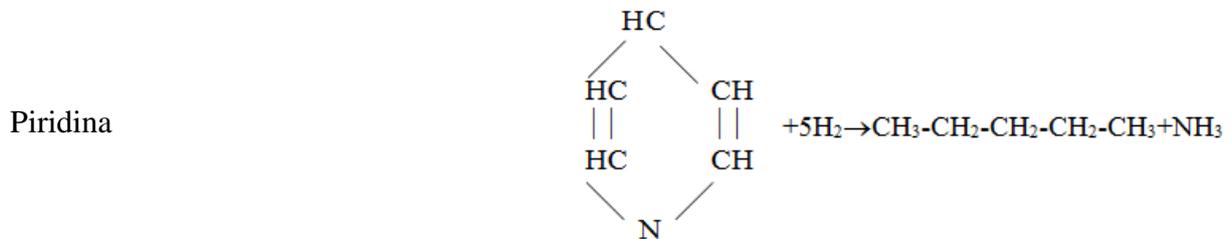
## II. REACCIONES EN LA UNIDAD DE DESULFURACIÓN (N)

En su trayectoria descendente por los reactores la carga se pone en contacto con los catalizadores, teniendo lugar reacciones de hidrogenación, siendo las más importantes:

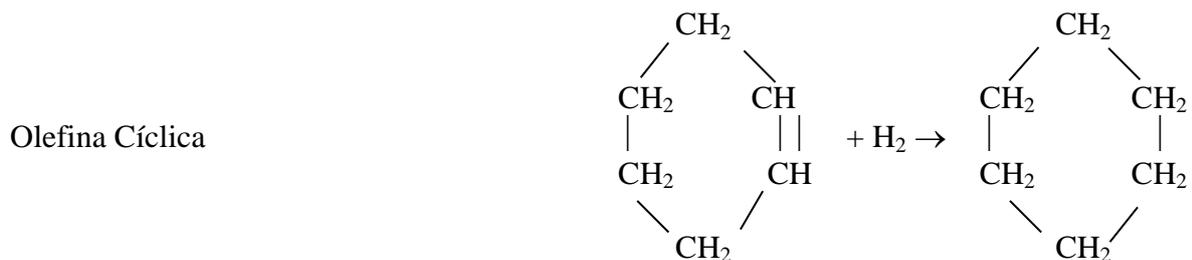
### I.I. SEPARACIÓN DE AZUFRE



### II.II. SEPARACIÓN DE NITRÓGENO

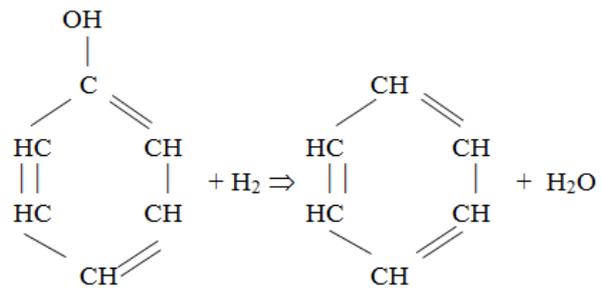


### II.II. SATURACIÓN DE OLEFINAS

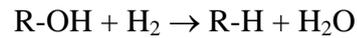


### II.III. SEPARACIÓN DE OXÍGENO

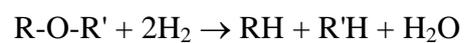
Fenoles



Alcoholes



Éteres



### II.IV. EXTRACCIÓN DE METALES

Los metales, en su mayor parte en forma de compuestos órgano-metálicos, son retenidos por el catalizador al reaccionar con el mismo. De esta forma se retiran metales, como el plomo, arsénico, etc.

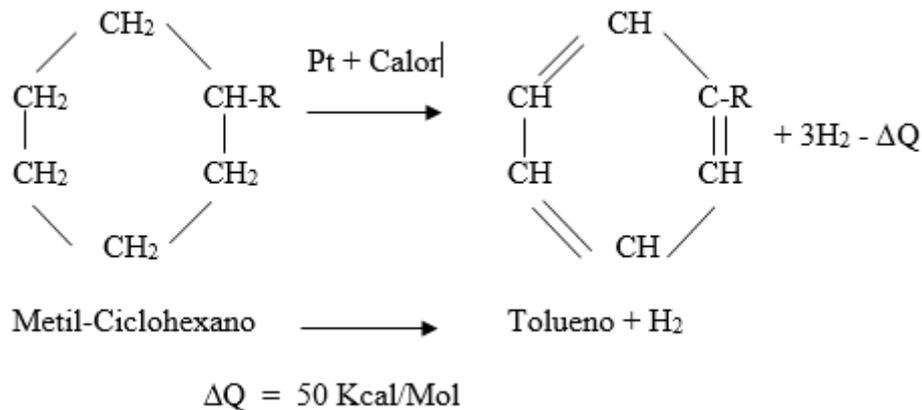


## IV. REACCIONES EN LA UNIDAD DE REFORMADO CATALÍTICO (P)

### IV.I. REACCIONES DE AROMATIZACIÓN (DESHIDROGENACIÓN)

Son las reacciones mediante las cuales los naftenos pasan a aromáticos con producción de hidrógeno.

La reacción general es del tipo:



Esta reacción es muy importante debido al gran aumento de número de octanos (R.O.N.) obtenido, a la producción de hidrógeno y por la gran velocidad a la que tiene lugar. Es catalizada por los centros de platino activo.

La reacción es fuertemente endotérmica, por lo que es necesario trabajar en varios reactores con calentamiento intermedio.

El rendimiento en volumen líquido de esta reacción es del orden del 86%, debido especialmente a la mayor densidad de los aromáticos y al desprendimiento de hidrógeno.

La reacción se favorece: aumentando la temperatura de entrada, disminuyendo la presión, disminuyendo la relación  $\text{H}_2/\text{HC}$  o aumentando el número de átomos de carbono en las moléculas nafténicas (carga más nafténica).

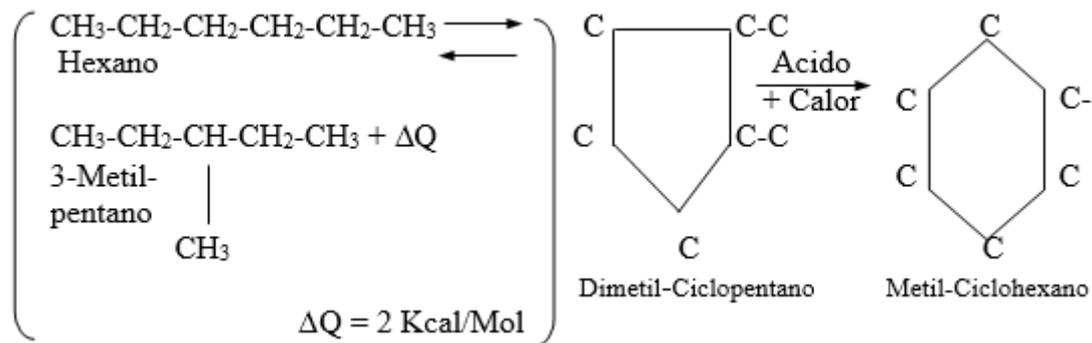
Cuando las reacciones de aromatización aumentan, originan un aumento de la cantidad de hidrógeno producida por barril de carga, una mayor pureza de este hidrógeno y un descenso en la temperatura de salida del primer reactor.

La deshidrogenización de parafinas a olefinas no tiene importancia por requerir temperaturas más elevadas que las normales de operación.

### IV.II. ISOMERIZACIÓN

Esta reacción sólo hace cambiar la forma de la molécula sin alteración de su peso molecular.

Es del tipo:



La isomerización aumenta el N.O. de las parafinas ligeras; las parafinas superiores a C<sub>5</sub> se isomerizan fácilmente, pero en general, aumentan poco el octanaje. Es catalizada por los centros ácidos del catalizador (Cl<sup>-</sup>).

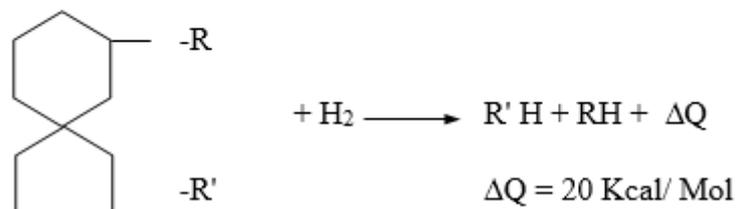
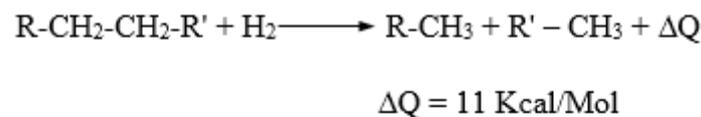
El rendimiento apenas es afectado por este tipo de reacción por variar muy poco la densidad.

Aunque la reacción es ligeramente exotérmica, el desprendimiento de calor es despreciable frente al desprendimiento de calor del hidrocracking y la absorción de calor de la deshidrogenación.

#### IV.III. HIDROCRACKING DE PARAFINAS Y NAFTENOS

Esta reacción consiste en la ruptura de una molécula en otras más pequeñas con consumo de hidrógeno y desprendimiento de calor.

Son del tipo:



Estas reacciones contribuyen a platformados de alto octano.

Si los productos de las reacciones de hidrocracking son muy ligeros (C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>) disminuye el rendimiento en producto líquido.

La isomerización de los productos de hidrocracking aumenta el N.O. pero generalmente será a costa de una pérdida de rendimiento.

El hidrocracking de naftenos tiende a convertirlos en parafinas lineales, evitando su aromatización con el consiguiente descenso del número de octano.

El aumento de la reacción de hidrocracking suele venir indicado por:

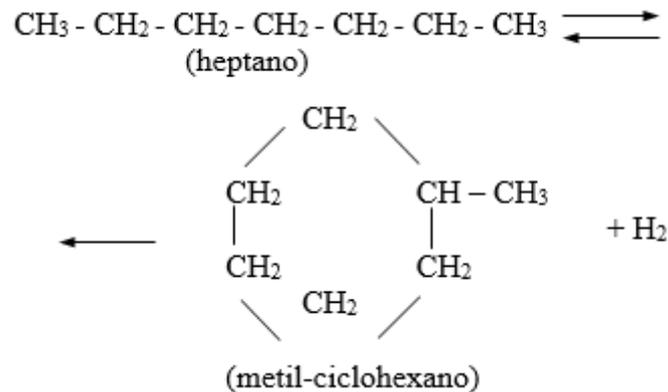
- Disminución en la pérdida de temperatura del último reactor.
- Aumento en la producción de gas y de líquido en cabeza de la estabilizadora.
- Disminución de rendimiento en platformado.

- Disminución de la pureza del hidrógeno.

#### IV.IV. CICLACIÓN (DESHIDROCICLACIÓN)

En esta ocasión una parafina es convertida en nafteno con la producción de algo de hidrógeno. Esta reacción es endotérmica y va seguida de la correspondiente aromatización de los naftenos obtenidos en la reacción.

Un ejemplo de ciclación:

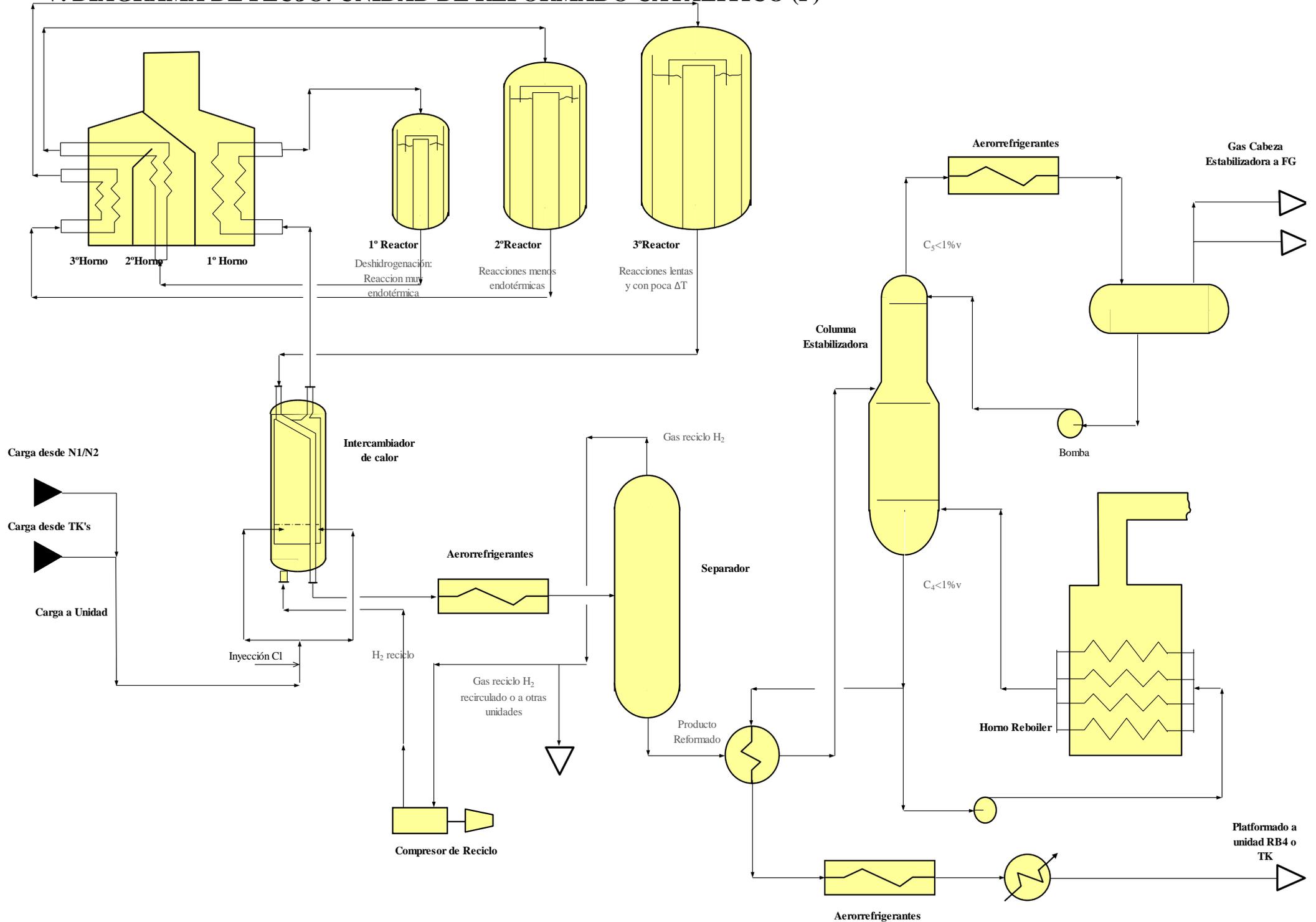


Desde el punto de vista de aumento del R.O.N. este tipo de reacción es muy interesante, ya que constituye un paso intermedio en la obtención de un aromático (de gran R.O.N.), partiendo de una parafina de cadena larga (cuyo octanaje es muy bajo; por ejemplo, el R.O.N. del heptano es cero).

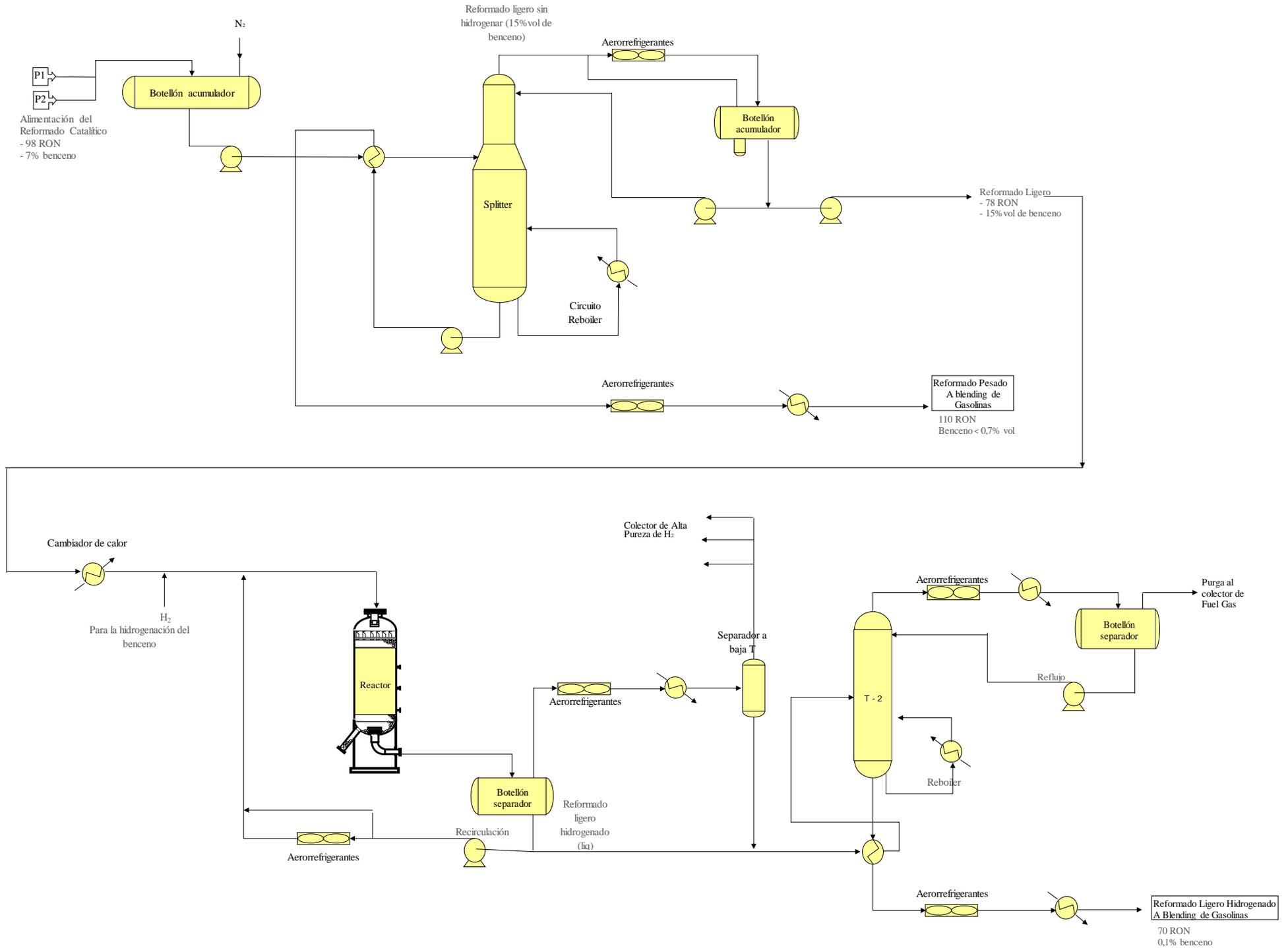
Este tipo de reacción se favorece con:

- El aumento de temperatura
- La disminución de la presión
- El aumento de átomos de carbono de la parafina lineal

# V. DIAGRAMA DE FLUJO: UNIDAD DE REFORMADO CATALÍTICO (P)



# VI. DIAGRAMA DE FLUJO: UNIDAD REDUCTORA DE BENCENO (RB4)



## VII. REACCIONES EN LA UNIDAD DE HIDRODESULFURACIÓN DEL URF (NC6)

### VII. I. REACCIONES QUÍMICAS EN EL REACTOR DE DIENO

La nafta de coquer, materia prima de esta unidad, contiene los siguientes componentes insaturados: diolefinas, olefinas y aromáticos.

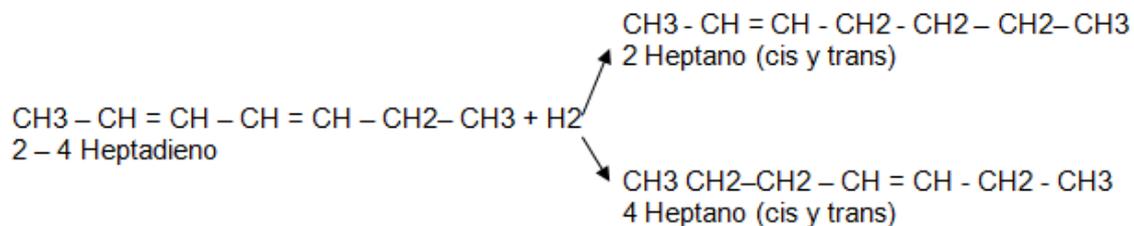
Se pueden producir algunas reacciones químicas durante la hidrogenación de diolefinas. Las más importantes son las siguientes:

- La hidrogenación de diolefinas.
- La hidrogenación de olefinas.
- La isomerización de olefinas.
- La polimerización térmica y catalítica de componentes inestables (reacción indeseable).

#### VII.I.I. Hidrogenación de diolefinas

Las diolefinas son compuestos muy inestables que polimerizan formando gomas muy fácilmente. Por consiguiente, la conversión de diolefinas en olefinas mediante hidrogenación mejora la calidad del producto. Estas reacciones son altamente exotérmicas.

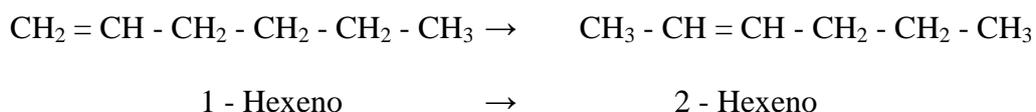
La hidrogenación de diolefinas produce varios isómeros, como por ejemplo:



#### VII.I.II. Hidrogenación de olefinas

La hidrogenación de diolefinas es más rápida que la hidrogenación de olefinas. No obstante, se hidrogena aproximadamente el 20% de olefinas en sus correspondientes parafinas con el fin de alcanzar la casi total hidrogenación de diolefinas; además, la hidrogenación de olefinas debe ser limitada para evitar un  $\Delta T$  demasiado alto en el reactor de dienos.

#### VII.I.III. Isomerización de olefinas



Esta reacción, reforzada termodinámicamente por las bajas temperaturas (T inferior a 200 °C), se produce cuando las diolefinas se han eliminado casi por completo.

#### VII.IV. Polimerización térmica y catalítica de compuestos inestables

Estas reacciones no son convenientes ya que los depósitos de polímeros reducen tanto la actividad catalítica como la duración del ciclo. La polimerización catalizadora de olefinas e incluso de diolefinas es inapreciable, en el ámbito de las condiciones de funcionamiento seleccionadas, cuando se utiliza el catalizador adecuado.

### VII.II. REACCIONES QUÍMICAS EN EL REACTOR DE HIDRODESULFURACIÓN

Varias reacciones químicas pueden tener lugar en el reactor HDS. Las más importantes son:

- Hidrogenación de olefinas
- Hidrogenación de compuestos de azufre

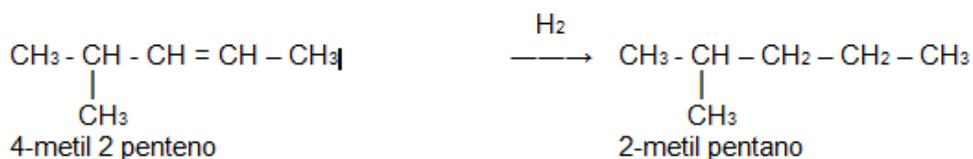
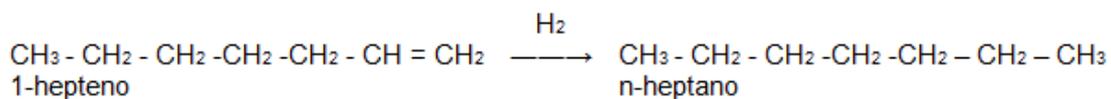
Así como, a un nivel más bajo:

- Hidrogenación de compuestos de nitrógeno
- Reacciones de craqueo (reacción indeseable)

#### VII.II.I. Hidrogenación de olefinas

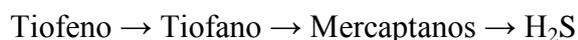
La hidrogenación o saturación de olefinas es la adición de una molécula de hidrógeno a un hidrocarburo insaturado para obtener un producto saturado.

Las reacciones de hidrogenación de olefinas típicas, exotérmicas, son:



#### VII.II.II. Desulfuración

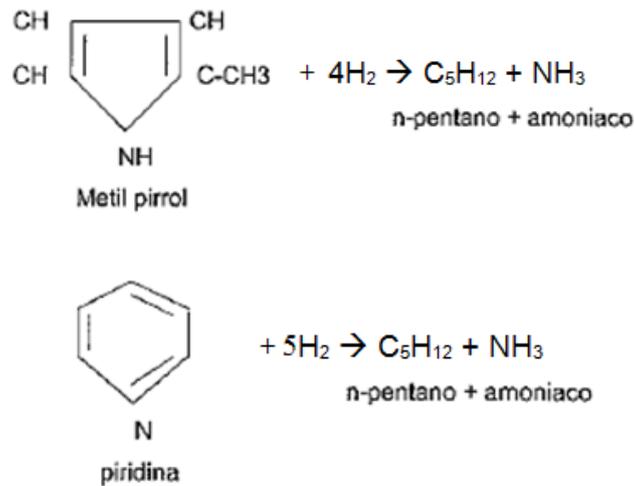
Los componentes típicos de azufre en gasolina de craqueo son de tipo tiofénico.



Las reacciones de desulfuración son exotérmicas, pero teniendo en cuenta la baja concentración de reactivos, estas reacciones no contribuyen significativamente a la exotermicidad del reactor global.

### VII.II.III. Desnitrificación (o desnitrogenación)

El nitrógeno se elimina en el hidrotratamiento por la ruptura del enlace de C-N produciendo un hidrocarburo libre de nitrógeno y amoníaco. La ruptura del enlace de C-N es mucho más difícil de lograr que el del enlace de C-S en la desulfuración. Por consiguiente la desnitrificación se produce en una magnitud mucho menor que la desulfuración. Los compuestos de nitrógeno que se encuentran típicamente en las gasolinas craqueadas son los de tipo metilpirrol y tipo piridina. El calor liberado por las reacciones de desnitrificación es despreciable puesto que la cantidad de reactivo es muy pequeña.

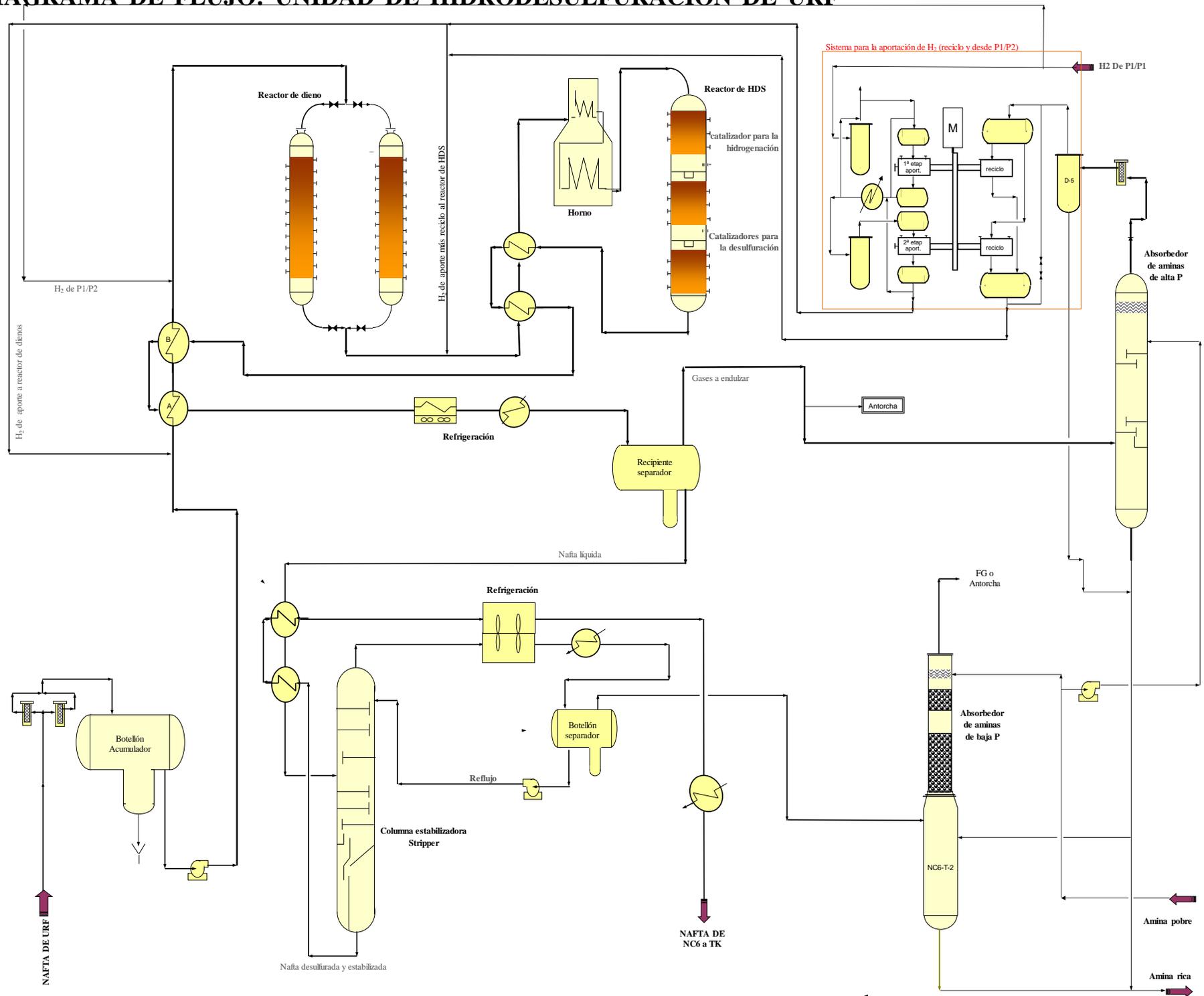


### VII.II.IV. Reacción de Craqueo

Esta es una reacción indeseable que debe minimizarse, ya que consume hidrógeno, reduce el rendimiento del producto y reduce la pureza de hidrógeno del gas de reciclo.

Se limita por la selección de catalizadores con una capacidad de craqueo baja y operando a bajas temperaturas. El craqueo aumenta con la temperatura de operación.

# VIII. DIAGRAMA DE FLUJO: UNIDAD DE HIDRODESULFURACIÓN DE URF



**IX. TABLA: COMPARACIÓN DE EQUIPOS AC REFORMULYZER M3 Y M4 SEGÚN NORMAS EN ISO 22854 Y ASTM D6839 PARA COMPUESTOS SATURADOS.**

Muestra	Valor Reformulzyer M4 (%V)	Valor Reformulzyer M3 (%V)	Diferencia (M4-M3) (%V)	NORMA EN ISO 22854				NORMA ASTM D6839			
				R norma EN ISO 22854	Diagnóstico	Reformulzyer + R EN ISO 22854	Reformulzyer - R EN ISO 22855	R norma ASTM D6839	Diagnóstico	Reformulzyer + R D6839	Reformulzyer - R D6839
Carga P	89,98	90,07	-0,1	1,6	Válido	91,58	88,38	1,6	Válido	91,58	88,38
Carga P	88,36	88,61	-0,3	1,6	Válido	89,96	86,76	1,6	Válido	89,96	86,76
Carga P	88,89	89,91	-1,0	1,6	Válido	90,49	87,29	1,6	Válido	90,49	87,29
Carga P	89,57	89,99	-0,4	1,6	Válido	91,17	87,97	1,6	Válido	91,17	87,97
Carga P	89,87	90,37	-0,5	1,6	Válido	91,47	88,27	1,6	Válido	91,47	88,27
Carga P	90,67	90,84	-0,2	1,6	Válido	92,27	89,07	1,6	Válido	92,27	89,07
Carga P	89,39	89,87	-0,5	1,6	Válido	90,99	87,79	1,6	Válido	90,99	87,79
Carga P	90,64	91,07	-0,4	1,6	Válido	92,24	89,04	1,6	Válido	92,24	89,04
Carga P	89,73	90,09	-0,4	1,6	Válido	91,33	88,13	1,6	Válido	91,33	88,13
Carga P	89,07	89,54	-0,5	1,6	Válido	90,67	87,47	1,6	Válido	90,67	87,47
Carga P	89,22	90,07	-0,8	1,6	Válido	90,82	87,62	1,6	Válido	90,82	87,62
Carga P	90,00	90,35	-0,3	1,6	Válido	91,60	88,40	1,6	Válido	91,60	88,40
Reformado catalítico	38,55	39,04	-0,5	1,6	Válido	40,15	36,95	1,6	Válido	40,15	36,95
Reformado catalítico	36,93	37,38	-0,5	1,6	Válido	38,53	35,33	1,6	Válido	38,53	35,33
Reformado catalítico	38,89	39,12	-0,2	1,6	Válido	40,49	37,29	1,6	Válido	40,49	37,29
Reformado catalítico	37,68	38,10	-0,4	1,6	Válido	39,28	36,08	1,6	Válido	39,28	36,08
FRB4T1	18,11	18,16	-0,1	1,6	Válido	19,71	16,51	1,6	Válido	19,71	16,51
FRB4T1	17,28	17,33	0,0	1,6	Válido	18,88	15,68	1,6	Válido	18,88	15,68
FN2T2	90,11	90,05	0,1	1,6	Válido	91,71	88,51	1,6	Válido	91,71	88,51
FN2T2	88,30	88,29	0,0	1,6	Válido	89,90	86,70	1,6	Válido	89,90	86,70
FN2T2	90,88	91,06	-0,2	1,6	Válido	92,48	89,28	1,6	Válido	92,48	89,28
FN2T2	89,34	89,58	-0,2	1,6	Válido	90,94	87,74	1,6	Válido	90,94	87,74
NC6T3	96,26	96,20	0,1	1,6	Válido	97,86	94,66	1,6	Válido	97,86	94,66
NC6T3	96,14	95,81	0,3	1,6	Válido	97,74	94,54	1,6	Válido	97,74	94,54
NC6T3	95,88	95,97	-0,1	1,6	Válido	97,48	94,28	1,6	Válido	97,48	94,28
NC6T3	95,89	95,58	0,3	1,6	Válido	97,49	94,29	1,6	Válido	97,49	94,29
NC6T3	96,07	95,76	0,3	1,6	Válido	97,67	94,47	1,6	Válido	97,67	94,47
NC6T3	95,63	95,34	0,3	1,6	Válido	97,23	94,03	1,6	Válido	97,23	94,03
TK 308	50,51	50,49	0,0	1,6	Válido	52,11	48,91	1,6	Válido	52,11	48,91
TK 312	51,75	52,08	-0,3	1,6	Válido	53,35	50,15	1,6	Válido	53,35	50,15
TK 301	98,43	98,64	-0,2	1,6	Válido	100,03	96,83	1,6	Válido	100,03	96,83
TK 307	53,73	54,57	-0,8	1,6	Válido	55,33	52,13	1,6	Válido	55,33	52,13
TK 312	58,78	59,26	-0,5	1,6	Válido	60,38	57,18	1,6	Válido	60,38	57,18

**X. TABLA: COMPARACIÓN DE EQUIPOS AC REFORMULYZER M3 Y M4 SEGÚN NORMAS EN ISO 22854 Y ASTM D6839 PARA COMPUESTOS OLEFÍNICOS.**

Muestra	Valor Reformulyzer M4 (%V)	Valor Reformulyzer M3 (%V)	Diferencia (M4-M3) (%V)	NORMA EN ISO 22854				NORMA ASTM D6839			
				R norma EN ISO 22854	Diagnóstico	Reformulyzer + R EN ISO 22854	Reformulyzer - R EN ISO 22855	R norma ASTM D6839	Diagnóstico	Reformulyzer + R D6839	Reformulyzer - R D6839
Carga P	0,13	0,33	-0,2	0,5	Válido	0,66	-0,40	0,3	Válido	0,41	-0,15
Carga P	0,15	0,13	0,0	0,5	Válido	0,68	-0,38	0,3	Válido	0,45	-0,15
Carga P	0,50	0,36	0,1	0,6	Válido	1,07	-0,07	0,5	Válido	1,02	-0,02
Carga P	0,45	0,15	0,3	0,6	Válido	1,01	-0,11	0,5	Válido	0,95	-0,05
Carga P	0,24	0,19	0,1	0,5	Válido	0,78	-0,30	0,4	Válido	0,61	-0,13
Carga P	0,27	0,39	-0,1	0,5	Válido	0,81	-0,27	0,4	Válido	0,66	-0,12
Carga P	0,24	0,23	0,0	0,5	Válido	0,78	-0,30	0,4	Válido	0,61	-0,13
Carga P	0,34	0,20	0,1	0,6	Válido	0,89	-0,21	0,4	Válido	0,78	-0,10
Carga P	0,20	0,09	0,1	0,5	Válido	0,74	-0,34	0,3	Válido	0,54	-0,14
Carga P	0,48	0,29	0,2	0,6	Válido	1,05	-0,09	0,5	Válido	0,99	-0,03
Carga P	0,36	0,11	0,3	0,6	Válido	0,91	-0,19	0,5	Válido	0,81	-0,09
Carga P	0,20	0,19	0,0	0,5	Válido	0,74	-0,34	0,3	Válido	0,54	-0,14
Reformado catalítico	0,73	0,61	0,1	0,6	Válido	1,33	0,13	0,6	Válido	1,35	0,11
Reformado catalítico	0,83	0,70	0,1	0,6	Válido	1,44	0,22	0,7	Válido	1,49	0,17
Reformado catalítico	0,71	0,56	0,2	0,6	Válido	1,31	0,11	0,6	Válido	1,33	0,09
Reformado catalítico	0,93	0,71	0,2	0,6	Válido	1,55	0,31	0,7	Válido	1,63	0,23
FRB4T1	0,54	0,46	0,1	0,6	Válido	1,12	-0,04	0,5	Válido	1,08	0,00
FRB4T1	0,53	0,43	0,1	0,6	Válido	1,10	-0,04	0,5	Válido	1,07	-0,01
FN2T2	0,16	0,42	-0,3	0,5	Válido	0,69	-0,37	0,3	Válido	0,47	-0,15
FN2T2	0,15	0,28	-0,1	0,5	Válido	0,68	-0,38	0,3	Válido	0,45	-0,15
FN2T2	0,17	0,18	0,0	0,5	Válido	0,70	-0,36	0,3	Válido	0,49	-0,15
FN2T2	0,23	0,16	0,1	0,5	Válido	0,77	-0,31	0,4	Válido	0,60	-0,14
NC6T3	0,31	0,70	-0,4	0,5	Válido	0,86	-0,24	0,4	Válido	0,73	-0,11
NC6T3	0,42	0,94	-0,5	0,6	Válido	0,98	-0,14	0,5	Fuera de rango	0,90	-0,06
NC6T3	0,53	0,82	-0,3	0,6	Válido	1,10	-0,04	0,5	Válido	1,07	-0,01
NC6T3	0,59	0,62	0,0	0,6	Válido	1,17	0,01	0,6	Válido	1,15	0,03
NC6T3	0,60	1,14	-0,5	0,6	Válido	1,18	0,02	0,6	Válido	1,17	0,03
NC6T3	0,89	0,91	0,0	0,6	Válido	1,51	0,27	0,7	Válido	1,57	0,21
TK 308	6,65	6,70	0,0	1,3	Válido	7,94	5,36	1,7	Válido	8,37	4,93
TK 312	16,20	16,02	0,2	2,4	Válido	18,62	13,78	2,6	Válido	18,79	13,61
TK 301	0,21	0,28	-0,1	0,5	Válido	0,75	-0,33	0,4	Válido	0,56	-0,14
TK 307	5,78	5,39	0,4	1,2	Válido	6,97	4,59	1,6	Válido	7,39	4,17
TK 312	2,18	2,01	0,2	0,8	Válido	2,95	1,41	1,0	Válido	3,21	1,15

**XI. TABLA: COMPARACIÓN DE EQUIPOS AC REFORMULYZER M3 Y M4 SEGÚN NORMAS EN ISO 22854 Y ASTM D6839 PARA COMPUESTOS AROMÁTICOS.**

Muestra	Valor Reformulzyer M4 (%V)	Valor Reformulzyer M3 (%V)	Diferencia (M4-M3) (%V)	NORMA EN ISO 22854				NORMA ASTM D6839			
				R norma EN ISO 22854	Diagnóstico	Reformulzyer + R EN ISO 22854	Reformulzyer - R EN ISO 22855	R norma ASTM D6839	Diagnóstico	Reformulzyer + R D6839	Reformulzyer - R D6839
Carga P	9,88	9,60	0,3	0,6	Válido	10,46	9,30	0,7	Válido	10,60	9,16
Carga P	11,49	11,26	0,2	0,7	Válido	12,15	10,83	0,8	Válido	12,26	10,72
Carga P	10,21	9,93	0,3	0,6	Válido	10,81	9,61	0,7	Válido	10,94	9,48
Carga P	10,38	10,06	0,3	0,6	Válido	10,99	9,77	0,7	Válido	11,11	9,65
Carga P	9,89	9,04	0,9	0,6	Fuera de rango	10,47	9,31	0,7	Fuera de rango	10,61	9,17
Carga P	9,07	8,87	0,2	0,5	Válido	9,62	8,52	0,7	Válido	9,76	8,38
Carga P	10,20	9,91	0,3	0,6	Válido	10,80	9,60	0,7	Válido	10,93	9,47
Carga P	9,02	8,83	0,2	0,5	Válido	9,56	8,48	0,7	Válido	9,70	8,34
Carga P	10,07	9,81	0,3	0,6	Válido	10,66	9,48	0,7	Válido	10,79	9,35
Carga P	10,45	10,17	0,3	0,6	Válido	11,06	9,84	0,7	Válido	11,19	9,71
Carga P	10,42	10,12	0,3	0,6	Válido	11,03	9,81	0,7	Válido	11,16	9,68
Carga P	9,80	9,67	0,1	0,6	Válido	10,38	9,22	0,7	Válido	10,51	9,09
Reformado catalítico	60,74	60,15	0,6	2,9	Válido	63,61	57,87	2,5	Válido	63,29	58,19
Reformado catalítico	62,23	61,92	0,3	2,9	Válido	65,17	59,29	2,6	Válido	64,83	59,63
Reformado catalítico	60,41	60,32	0,1	2,9	Válido	63,27	57,55	2,5	Válido	62,94	57,88
Reformado catalítico	61,39	60,99	0,4	2,9	Válido	64,29	58,49	2,6	Válido	63,96	58,82
FRB4T1	81,35	81,38	0,0	3,8	Válido	85,15	77,55	3,3	Válido	84,64	78,06
FRB4T1	82,19	82,24	0,0	3,8	Válido	86,03	78,35	3,3	Válido	85,51	78,87
FN2T2	9,73	9,53	0,2	0,6	Válido	10,31	9,15	0,7	Válido	10,44	9,02
FN2T2	11,55	11,43	0,1	0,7	Válido	12,21	10,89	0,8	Válido	12,33	10,77
FN2T2	8,95	8,86	0,1	0,5	Válido	9,49	8,41	0,7	Válido	9,63	8,27
FN2T2	10,43	10,25	0,2	0,6	Válido	11,04	9,82	0,7	Válido	11,17	9,69
NC6T3	3,33	3,20	0,1	0,3	Válido	3,62	3,04	0,5	Válido	3,81	2,85
NC6T3	3,44	3,36	0,1	0,3	Válido	3,73	3,15	0,5	Válido	3,92	2,96
NC6T3	3,59	3,50	0,1	0,3	Válido	3,89	3,29	0,5	Válido	4,08	3,10
NC6T3	3,52	3,29	0,2	0,3	Válido	3,82	3,22	0,5	Válido	4,01	3,03
NC6T3	3,32	3,10	0,2	0,3	Válido	3,61	3,03	0,5	Válido	3,80	2,84
NC6T3	3,48	3,41	0,1	0,3	Válido	3,78	3,19	0,5	Válido	3,97	2,99
TK 308	30,69	30,53	0,2	1,5	Válido	32,21	29,17	1,5	Válido	32,15	29,23
TK 312	31,87	31,80	0,1	1,6	Válido	33,44	30,30	1,5	Válido	33,38	30,36
TK 301	1,10	0,98	0,1	0,2	Válido	1,29	0,91	0,4	Válido	1,50	0,70
TK 307	32,84	32,38	0,5	1,6	Válido	34,46	31,22	1,5	Válido	34,38	31,30
TK 312	38,96	38,53	0,4	1,9	Válido	40,85	37,07	1,8	Válido	40,72	37,20