



UNIVERSIDAD DE BELGRANO

# Las tesis de Belgrano

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales  
Carrera Licenciatura en Ciencias Químicas

Aplicación de la técnica de análisis de  
espectroscopía infrarrojo por transformada de  
Fourier para la determinación de los valores  
de R.O.N. y M.O.N. en naftas

N° 729

Carlos Joaquín Díaz

Tutora: Dra. María Lucía Pollio

Departamento de Investigaciones  
Fecha defensa de tesina: 29 de abril de 2015

Universidad de Belgrano  
Zabala 1837 (C1426DQ6)  
Ciudad Autónoma de Buenos Aires - Argentina  
Tel.: 011-4788-5400 int. 2533  
e-mail: [invest@ub.edu.ar](mailto:invest@ub.edu.ar)  
url: <http://www.ub.edu.ar/investigaciones>

## Agradecimientos

A mi padre, Juan Carlos Díaz, por su constante apoyo y ayuda en todas las etapas de mi carrera. A mi madre, Nélide María Argentina Púrpura quien fue incondicional apoyo emocional en los momentos en que me sentí más desorientado, sin ambos hubiese sido mucho más difícil superar todos los obstáculos que se me han presentado a lo largo de mi carrera.

A mis hermanos, siempre presentes para dar un consejo cuando más lo necesite, lo cual nunca olvidaré.

A mi gran amigo Hernán Rueda, quien desde el primer momento estuvo dispuesto ayudarme en todo lo que estuvo a su alcance, su opinión y su aporte fueron de gran valor a lo largo de toda la creación de esta tesis.

A los señores Santiago Vilati y Sebastián Álvarez, ellos fueron de gran ayuda durante el desarrollo práctico de esta Tesis y sin los cuales no podría haberla realizado.

Y en especial, a mi tutora María Lucia Pollio, quién cuando más lo necesité, estuvo para ayudarme, siempre con una indicación acertada para lograr obtener lo mejor de mi trabajo y de mí.

A todos los mencionados les estaré por siempre agradecido.

## Índice

|  |    |
|--|----|
| 1. Marco del trabajo .....   | 5  |
| 2. Introducción .....  | 5  |
| 2.1 El Crudo de Petróleo .....   | 5  |
| 2.2. Proceso de refinado .....   | 6  |
| 2.2.1 Destilación Atmosférica o Topping .....  | 6  |
| 2.2.2. MetilTerbutil Eter (M.T.B.E.) .....   | 7  |
| 2.2.3. EtilTerbutil Eter (E.T.B.E.) .....  | 7  |
| 2.2.4. Alquilación.....  | 7  |
| 2.2.5. Isomerización.....  | 7  |
| 2.2.6. Reformado .....   | 8  |
| 2.2.7. Conversión.....   | 8  |
| 2.2.8. Teramilmetil Eter (T.A.M.E.) .....  | 8  |
| 2.2.9. Nafta pesada.....   | 8  |
| 2.3. Naftas .....  | 9  |
| 2.3.1. Parafinas.....  | 9  |
| 2.3.2. Isoparafinas .....  | 10 |
| 2.3.3. Olefinas.....   | 10 |
| 2.3.4. Naftenos.....   | 10 |
| 2.3.5. Aromáticos.....   | 10 |
| 2.4. Naftas comerciales.....   | 11 |
| 2.4.1. Especificaciones .....  | 11 |
| 2.5. Motores de combustión interna (Ciclo Otto).....   | 13 |
| 2.6. Análisis Normalizados .....   | 14 |
| 2.6.1. Densidad (A.S.T.M. D4052).....  | 14 |
| 2.6.2. Destilación (A.S.T.M. D86).....   | 14 |
| 2.6.3. Análisis de Hidrocarburos, compuestos oxigenados y benceno<br>(A.S.T.M. D6839) .....            | 15 |
| 2.6.4. Tensión de Vapor (A.S.T.M. D5191).....  | 15 |
| 2.6.5. Research Octane Number (R.O.N.) y Motor Octane Number (M.O.N.)<br>(A.S.T.M. D2699 y D2700)..... | 15 |
| 2.7. Análisis de R.O.N. y M.O.N. por Espectroscopía FT-IR.....   | 15 |
| 2.8. Espectroscopía FT-IR.....   | 16 |
| 2.9. Comercialización.....   | 17 |
| 3. Objetivos .....   | 18 |
| 4. Materiales y Métodos.....   | 18 |
| 4.1. Análisis de R.O.N. (Norma A.S.T.M. 2699) .....  | 18 |
| 4.2. Espectroscopía FT-IR (Método interno n°3042, Dapsa) .....   | 19 |
| 5. Resultados y Discusión .....  | 20 |
| 5.1. Cálculos de error.....  | 25 |
| 5.2. Cálculo de Desvío Estándar.....   | 25 |
| 6. Conclusión .....  | 28 |
| 7. Bibliografía .....  | 29 |
| 8. Apéndice 1: espectros realizados para calibración .....   | 30 |



## 1. Marco del trabajo

Una compañía petrolera, es aquella que interviene en la cadena productiva del petróleo, desde la exploración, producción y comercialización del crudo, actividades que integran el “upstream”, hasta su transporte a refinería, refino, distribución y comercialización de los productos. La actividad de refino, junto con las otras tres, integra el denominado “downstream” y es un eslabón que da valor agregado al crudo transformándolo en diversos productos dentro de los cuales se encuentran las naftas utilizadas en los motores de combustión. Los análisis que se realizan a estos combustibles para adecuarlos a las especificaciones de mercado son costosos e insumen mucho tiempo. Detrás de esta actividad industrial y comercial está el objetivo económico de dar un beneficio para los accionistas y por lo tanto, toda la actividad productiva debe buscar también un margen económico positivo a trasladar a la cuenta de resultados de la compañía. Es por ello que permanentemente se buscan nuevos métodos para abaratar costos de insumos y mano de obra.

## 2. Introducción

### 2.1 EL Crudo de Petróleo

El petróleo o crudo de petróleo o simplemente crudo, como se lo denomina comúnmente, es una sustancia de naturaleza hidrocarbonada y está constituido por una mezcla compleja de diferentes tipos de hidrocarburos. Por tanto, se compone prácticamente de carbono e hidrógeno con un pequeño porcentaje de otros elementos como azufre, nitrógeno y metales integrados en hidrocarburos de estructuras más o menos complejas. Su composición aproximada es la siguiente:

- Carbono: 84-87 % en peso
- Hidrógeno: 11-14 % en peso
- Azufre: 0-5 % en peso
- Nitrógeno: 0-0,2 % en peso

Los metales que se encuentran son, fundamentalmente, níquel y vanadio, presentes en los yacimientos y en la terminal de despacho de crudo, una vez que este ya fue extraído. También están presentes el cobre y el hierro, que aparecen en el crudo por fenómenos de corrosión. Las cantidades de estos metales en el crudo, que se encuentran en partes por millón, varían de acuerdo a su lugar de origen y a las condiciones del proceso. (Díaz, 2014)

Desde el punto de vista estructural están presentes, en mayor o menor proporción hidrocarburos parafínicos, aromáticos y nafténicos. No se encuentran hidrocarburos olefínicos en su composición.

En los hidrocarburos parafínicos los átomos de carbono están unidos solo por enlaces simples y los otros enlaces se encuentran saturados por átomos de hidrógeno, por lo tanto no poseen ningún grupo funcional. (Hans Rudolf, 1963).

Los hidrocarburos aromáticos, derivan su nombre de su olor característico, agradable en algunos casos. El principal y más sencillo de estos es el benceno, de fórmula  $C_6H_6$ . Los demás se consideran como derivados de esta molécula, es decir, poseen propiedades semejantes al benceno. Estos resultan de sustituir en el anillo bencénico, los hidrógenos por otros sustituyentes (Castellanos, 1995, página 105).

Por último los hidrocarburos nafténicos (como ser ciclopentano, ciclohexano, ciclo octano), son hidrocarburos saturados de cadena cerrada, de fórmula general  $C_nH_{2n}$ . Son los denominados cicloparafinas o cicloalcanos. El nombre de naftenos proviene del hecho que se encuentran en el petróleo.

Puesto que un crudo es una mezcla física de diferentes hidrocarburos de distintos puntos de ebullición, la manera más simple de aprovechamiento es su separación por destilación en cortes o fracciones de diferente intervalo de ebullición y consecuentemente de variadas aplicaciones, ya que están formadas por compuestos con diferentes características.

## 2.2. Proceso de refino

La destilación del crudo se lleva a cabo en las refinerías. Comprende una serie de procesos que en su conjunto se conocen con el nombre de sistema de refino (Figura 1).

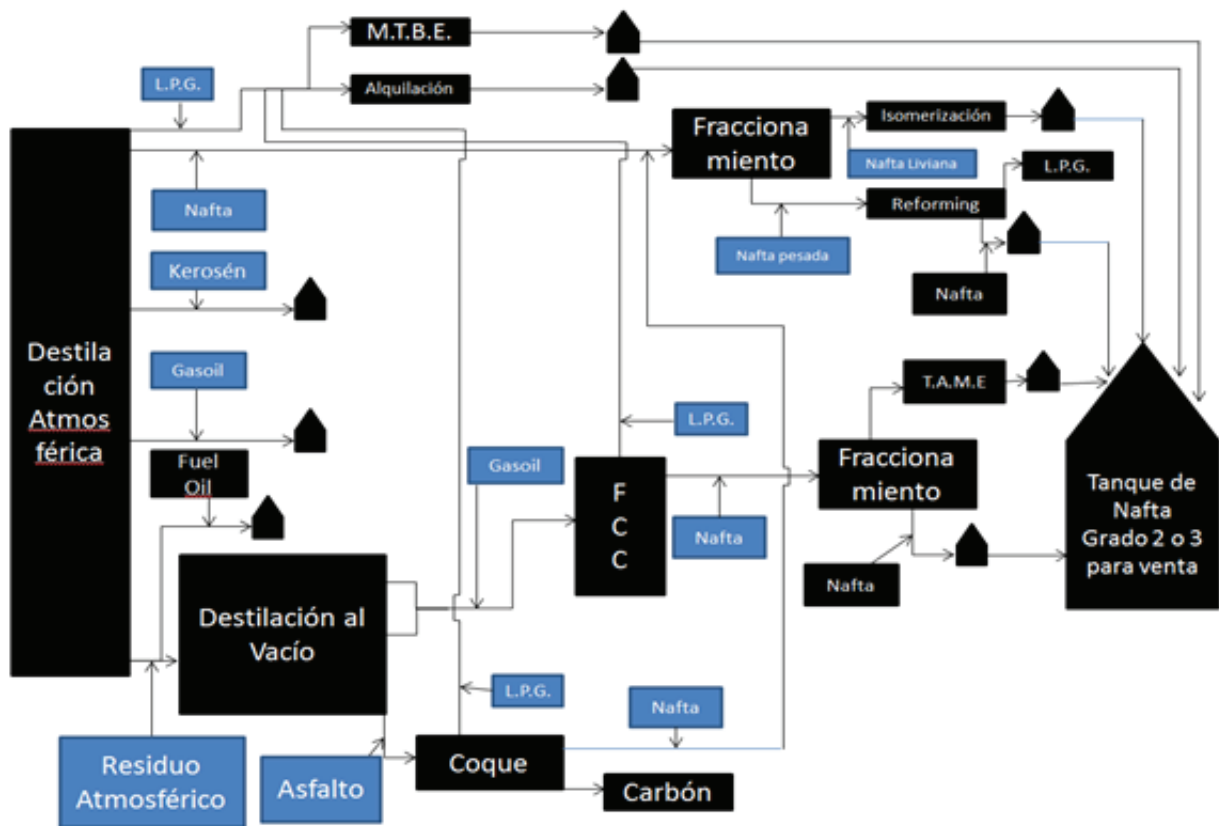


Figura 1: sistema de refino.

### 2.2.1 Destilación Atmosférica o Topping

Constituye la primera etapa del refino de un crudo. El objetivo es vaporizarlo parcialmente y separar por condensación a diferentes temperaturas, distintas fracciones.

Se realiza en una columna de fraccionamiento en cuyo interior están dispuestos de forma ordenada una serie de platos, en los cuales se produce la separación. La temperatura de la columna es más alta en el fondo y más fría en cabeza de forma que cada plato tiene una temperatura inferior al situado inmediatamente debajo. El calor necesario para la destilación lo proporciona un horno al que entra el crudo precalentado después de circular por una serie de intercambiadores de forma que se consiga la máxima eficiencia energética.

En el tope o cabeza de la columna de destilación se extrae gas natural que está compuesto por metano y etano y los conocidos como gases licuados del petróleo (L.P.G. por sus siglas en inglés (Liquid Petroleum Gas)) que son propano y butano.

A distintas alturas de la columna, se extraen diferentes líquidos condensados que forman parte de las llamadas extracciones laterales.

Una de estas fracciones es la llamada nafta ligera o de destilación directa. El intervalo de ebullición de esta fracción está entre los 30° y 200°C. Las otras dos fracciones son las llamadas primera extracción o querosén y segunda extracción o gas oil.

Del fondo o base de la columna de fraccionamiento se obtiene el llamado residuo atmosférico, que es el que con el agregado de gas oil o querosén se comercializa como fuel oil.

La nafta obtenida en este proceso no se puede comercializar debido a que no cumple con las especificaciones de poder antidetonante, que es la capacidad de un combustible de alcanzar la ignición en el punto máximo del ciclo de Otto (este se explicará más adelante). Se relaciona con el porcentaje de hidrocarburos que tienen ocho átomos de carbono.

Se describirá a continuación los procesos existentes en la industria de la refinación del petróleo, tendientes a ajustar la calidad de las naftas para adaptarlas a los requerimientos del mercado.

Para ello partiremos de los productos de menor peso molecular obtenidos en la parte superior de la torre de destilación, hasta llegar a los de mayor peso molecular obtenidos por el fondo de la misma. (Díaz, 2014)

Los primeros hidrocarburos extraídos, que son susceptibles de usar en la producción de naftas son propano, propileno, butano y butilenos los cuales son enviados a los procesos de MetilTerbutil Eter, EtilTerbutil Eter y Alquilación. (Díaz, 2014)

### 2.2.2. MetilTerbutil Eter (M.T.B.E.)

La síntesis del M.T.B.E. implica la reacción química entre el isobuteno y el metanol. Esto es factible debido a la reactividad del doble enlace del carbono terciario del isobuteno. La selectividad de la reacción es muy elevada obteniéndose el MetilTerbutil éter y en condiciones industriales normales la reacción es prácticamente completa sin generarse productos intermedios detectables. (Díaz, 2014)

### 2.2.3. EtilTerbutil Eter (E.T.B.E.)

Se trata del mismo proceso que el M.T.B.E., pero variando las alimentaciones, en el caso del E.T.B.E. el etanol sustituye al metanol. (Díaz, 2014)

### 2.2.4. Alquilación

La alquilación es un proceso que permite obtener componentes de gasolina (fundamentalmente isoocitanos), a partir de hidrocarburos de 3 o 4 átomos de carbono (C3 o C4). Consiste en la adición de isobutano a compuestos olefínicos, butenos (especialmente n-buteno), propileno y también amilenos.

El producto obtenido está formado principalmente por compuestos isomerados de ocho átomos de carbono.

Los productos obtenidos en todos estos procesos son enviados a tanques individuales, para posteriormente, a través de mezclas con productos de otros procesos, integrar las naftas comerciales.

El segundo corte obtenido es la nafta, esta se somete a un proceso de fraccionamiento en dos cortes con intervalos de ebullición diferentes. Uno, con una fracción comprendida entre los 30°C y los 90°C y otra fracción comprendida entre los 90°C y los 200°C. Estos son enviados a dos procesos complementarios, que son Isomerización y Reformado. (Díaz, 2014)

### 2.2.5. Isomerización

En esta Unidad, en presencia de catalizadores específicos se modifican las normales parafinas en sus isómeros, entre los cuales podemos mencionar al normal heptano en isoheptano y el normal octano en isoocitano, los cuales tienen condiciones aptas para ser incorporadas a las naftas comerciales por lo que se almacenan en tanque separados para su posterior uso. (Díaz, 2014)

### 2.2.6. Reformado

En la industria se conoce como reforming. En este proceso la fracción de rango de destilación entre 90 °C Y 200 °C es la que se utiliza como alimentación.

Su función es incrementar el poder antidetonante de las naftas. Utiliza un catalizador a base de sílica – alúmina y platino. Este proceso es altamente selectivo para reacciones de isomerización, dehidrociclización y aromatización de las parafinas normales presentes en las naftas de destilación atmosférica. Con la aparición de estos compuestos (2, 2, 3-Trimetilpentano, 2, 2, 4-Trimetilpentano, benceno, tolueno) se eleva el número de compuestos con ocho átomos de carbono.

De esta operación también se obtiene L.P.G., que por ser altamente saturados con hidrógeno no contienen olefinas lo cual los hace especialmente aptos para su comercialización como combustible domiciliario (garrafas).

Los cortes tercero y cuarto, son el kerosene y el gas oil que se derivan a tanques para su comercialización como tales.

La última fracción obtenida es el residuo atmosférico, el cual posee aún un alto valor económico, por lo cual se lo deriva a otro proceso para la obtención de combustibles para automotores.

Por esta razón es destilado en una unidad al vacío, la cual mediante una presión inferior a la atmosférica, permite destilar productos de alto peso molecular para temperaturas similares a la de la torre de destilación atmosférica.

De esta operación se obtienen dos cortes, uno lateral y uno por fondo, los cuales son enviados a Conversión y Coque. (Díaz, 2014)

### 2.2.7. Conversión

El corte lateral es procesado en un Cracking Catalítico Fluido (F.C.C. por sus siglas en inglés (Fluid Catalytic Cracking). En este, a través de un catalizar específico y temperatura, permite transformar el corte en varios combustibles de alto valor comercial.

Al igual que en la torre de destilación atmosférica, se describirá los productos obtenidos en este proceso, partiendo de los de menor peso molecular.

Por la parte superior se extrae L.P.G., el cual es enviado a los procesos de M.T.B.E., E.T.B.E. y Alquiliación ya descritos.

Como corte lateral se obtiene una nafta que mediante fraccionamiento se logran dos cortes de distinto peso molecular, denominados como naftas liviana y pesada de conversión, y cuyos destinos son Teramilmetil Eter y Nafta Pesada. (Díaz, 2014)

### 2.2.8. Teramilmetil Eter (T.A.M.E.)

El corte de menor peso molecular o nafta liviana, contiene un porcentaje elevado de isoamilenos (C5 olefínicos), los cuales se hacen reaccionar con isobutenos, formando de esta manera compuestos isomerados de ocho y nueve átomos de carbono que son de buena calidad para la incorporación a naftas comerciales, por lo cual son derivados a tanques individuales para su posterior mezcla. (Díaz, 2014)

### 2.2.9. Nafta pesada

En este caso este combustible posee especificaciones que permiten que pueda ser utilizado directamente para mezcla, por lo que se almacena en tanques individuales.



El corte que se obtiene por la parte inferior de la torre de vacío es un producto conocido como asfalto, el cual se procesa en la unidad de coque.

De esta se obtienen por la parte superior de la torre L.P.G., que al igual que en el caso de destilación atmosférica y conversión, se envían a las unidades de MTBE, ETBE y alquilación.

Como segundo corte se obtiene nafta la cual es enviada a fraccionamiento, para su procesamiento en isomerización y reforming.

Como producto final se obtiene carbón, el cual puede ser comercializado tal cual se obtiene del proceso. (Díaz, 2014)

### 2.3. Naftas

Las naftas están conformadas por una mezcla de hidrocarburos derivados del petróleo, con una curva de destilación comprendida entre los 30 °C de punto inicial y 200 °C como punto final. Este rango de destilación corresponde a longitudes de cadenas de hidrocarburos comprendidas entre cuatro y ocho átomos de carbono.

Debido a condiciones operativas típicas de una refinería, las características químicas de los cortes de hidrocarburos que cumplen con la curva de destilación mencionada y que son incorporados a las naftas comerciales, difieren fundamentalmente en la familia a la cual pertenecen. (Díaz, 2014)

Al respecto se describirá en que proceso se obtiene cada familia:

| Compuesto    | Proceso en que se obtiene |
|--------------|---------------------------|
| Parafinas    | Destilación atmosférica   |
|              | Reforming                 |
|              | Cracking Catalítico       |
| Isoparafinas | Reforming                 |
|              | Alquilación               |
| Olefinas     | Cracking Catalítico       |
| Aromáticos   | Reforming                 |
| Naftenos     | Cracking Catalítico       |
|              | Reforming                 |

Tabla n°1

#### 2.3.1. Parafinas

Son hidrocarburos saturados y químicamente poco reactivos, difíciles de descomponer en condiciones de uso en motores y en el almacenaje en presencia de oxígeno. (Castellano, 1995)

Como característica principal podemos mencionar que son fuertemente detonantes. (Díaz, 2014)

### 2.3.2. Isoparafinas

Las isoparafinas, si bien no varía el peso molecular para un mismo N° de átomos de carbono, respecto de la parafina normal, si introduce esta familia fuertes variables cuantitativas en lo referente a su comportamiento tanto físico como químico y por ende fisicoquímico.

Estas parafinas tienen la particularidad de que, en casi todos los aspectos se comportan de manera similar a las parafinas normales. Son muy estables, con características muy poco detonantes, debido esto a un cambio estructural en la molécula, con la aparición de grupos sustituyentes en la cadena parafínica, lo cual contribuye a que la temperatura de autoinflamación (detonancia), se modifique en forma significativa. (Castellano, 1995)

### 2.3.3. Olefinas

Las olefinas son hidrocarburos insaturados que tienen uno o varios dobles enlaces carbono-carbono en su molécula, esta familia a pesar de no estar presente en el crudo, aparece durante el proceso de refinación del petróleo en los procesos de Cracking Térmico o Catalítico. (Díaz, 2014)

Las olefinas son hidrocarburos insaturados que tienen uno o varios dobles enlaces carbono-carbono en su molécula. Las olefinas tienen mayor valor octánico que las parafinas, pero su estabilidad química es mucho menor. Debido a su insaturación presenta problemas en el almacenaje en tanques, sobre todo en presencia de oxígeno, por la aparición de compuestos de polimerización. Por esta razón los compuestos utilizados principalmente son los que tienen hasta un valor de seis a siete átomos de carbono y cantidades tales que por su concentración no afecten en forma sensible la estabilidad final del combustible. (Castellano, 1995)

### 2.3.4. Naftenos

Los naftenos pueden encontrarse en forma aislada o alquilados y dentro de estos, podemos encontrar que la alquilación puede ser de una parafina o una olefina. (Castellano, 1995)

Son componentes buenos para las naftas desde el punto de vista de la estabilidad y el número octano. Se debe tener cuidado ya que aumento de la longitud de las cadenas laterales producen una disminución en el valor octánico. (Díaz, 2014)

### 2.3.5. Aromáticos

Los aromáticos (como ser benceno, tolueno, xileno) pueden presentarse, también, como puros o alquilados, similar a los naftenos. Son en general de muy buen valor octánico, tienen un muy buen valor de R.O.N. y M.O.N.

A diferencia de lo que ocurre con los naftenos, la alquilación favorece el número octánico. En general, en esta familia, un incremento en el peso molecular, produce un incremento del valor octánico.

Además, en la formulación de las naftas comerciales pueden agregarse componentes oxigenados como éteres derivados de metanol y etanol como el MTBE y el ETBE y alcoholes puros como metanol, etanol e isopropanol en proporciones variables.

Estos compuestos se agregan de acuerdo a disponibilidad de cada uno ya que industrialmente pueden ser reemplazados cualquiera de ellos, por una mezcla de los otros. En estos casos lo que se podría observar es un impacto económico (que debe ser absorbido por las empresas productoras), pero no cambios en la calidad de las naftas comerciales. (Díaz, 2014)

## 2.4. Naftas comerciales

Las naftas comerciales son una mezcla de los hidrocarburos mencionados previamente.

Las características que debe cumplir esta mezcla están en función de obtener el máximo rendimiento en los motores de combustión interna y cumplir con el límite de nivel de contaminantes que se producen en su combustión.

En el ámbito nacional e internacional, estas características están reglamentadas bajo leyes y/o decretos que enumeran y cuantifican todas especificaciones requeridas.

### 2.4.1 Especificaciones

Para garantizar su calidad, todos los combustibles deben cumplir la especificación basada en una serie de características físicas y químicas. Según el ámbito de aplicación existen diferentes tipos de especificaciones:

- Nacionales, que en Argentina se exigen mediante Decretos publicados en el Boletín Oficial. En este se fijan las condiciones mínimas que deben cumplir los combustibles para el correcto funcionamiento de los motores y la protección del medio ambiente. De este decreto salen los dos grados de naftas que se comercializan.
- Las emitidas por una empresa de refinación, las cuales, en general, tienen especificaciones particulares que superan a las exigidas por ley. Esto es decisión de cada una de las empresas vinculadas al mercado y por lo general implica siempre un mayor costo de fabricación, pero es una de las formas que utilizan las empresas como medio de diferenciar su marca.

Las naftas se clasifican en Naftas Grado 2 y Naftas Grado 3, según el nivel de calidad requerido. En nuestro País, existía hasta el año pasado la Nafta Grado 1, pero se dejó de fabricar debido que los requerimientos de calidad de los motores actuales no permitían su uso. Por otra parte por ser la Nafta de Grado 3 la de mejor calidad del mercado argentino, a la fecha no existen otros grados superiores.

En general en el resto de los países del mundo existen fundamentalmente dos calidades, pero no tienen en general las mismas especificaciones de nuestro País. Esto último se debe a que las condiciones comerciales exigidas por las diferentes legislaciones ponen énfasis en las necesidades de cada caso. Podemos mencionar por ejemplo que en Brasil el contenido de alcohol etílico admitido en las naftas, es sensiblemente superior al nuestro y esto se debe a la protección a la producción de caña de azúcar (decisión de políticas de gobierno). Otro caso es el Mercado Común Europeo que fija contenido de azufre muchos más bajos que en Argentina. Estas condiciones particulares se repiten en el resto de los países.

Como vemos las especificaciones deben cumplir los requerimientos de las condiciones de fabricación de los motores, pero a su vez las exigencias de las legislaciones individuales por País.

Las Naftas Grado 2 deben cumplir las especificaciones de la Tabla 1 y las Naftas Grado 3 las de la Tabla 2.

- Naftas Grado 2

| <b>Componente</b>       | <b>Norma</b>   | <b>Unidades</b> | <b>Especificación</b> |
|-------------------------|----------------|-----------------|-----------------------|
| DENSIDAD 15°C           | ASTM D 4052    | g/ml            |                       |
| APARIENCIA PROC 1       | ASTM D 4176    | -               | Claro y Brillante     |
| COLOR                   | Segun Patrones | -               | Sin Anilina           |
| <b>DESTILACION</b>      | ASTM D 86      |                 |                       |
| PUNTO INICIAL           | ASTM D 86      | °C              |                       |
| 10% RECUPERADO          | ASTM D 86      | °C              | Máximo 60             |
| 50% RECUPERADO          | ASTM D 86      | °C              | 77 - 116              |
| 90% RECUPERADO          | ASTM D 86      | °C              | Máximo 185            |
| PUNTO FINAL             | ASTM D 86      | °C              | Máximo 225            |
| RESIDUO                 | ASTM D 86      | ml              | Máximo 2              |
| RECUPERADO A 70°C       | ASTM D 86      | ml              |                       |
| RECUPERADO A 100°C      | ASTM D 86      | ml              |                       |
| RECUPERADO A 150°C      | ASTM D 86      | ml              |                       |
| RON                     | ASTM D 2699    | -               | Mínimo 94.7           |
| MON                     | ASTM D 2700    | -               | Mínimo 84             |
| AROMATICOS              | ASTM D 6839    | %V.             | Máximo 40             |
| OLEFINAS                | ASTM D 6839    | %V.             |                       |
| BENCENO                 | ASTM D 6839    | %V.             | Máximo 1.0            |
| TAME                    | ASTM D 6839    | %V.             |                       |
| MTBE                    | ASTM D 6839    | %V.             | Máximo 15             |
| OXIGENO                 | ASTM D 6839    | %P.             | Máximo 2.7            |
| AZUFRE                  | ASTM D 5453    | mg/Kg           | Máximo 150            |
| RELACION VAPOR/LIQUIDO  | ASTM D 4814    | °C              | Mínimo 47             |
| TENSION DE VAPOR        | ASTM D 5191    | psi             | 6.5 - 11.5            |
| INDICE DE MANEJABILIDAD | WWFC           | -               |                       |
| CORROSION COBRE 3H 50°C | ASTM D 130     | -               | (I). 1                |
| PERIODO INDUCCION       | ASTM D 525     | min             | Mínimo 400. (I)       |

Tabla n°2

- Naftas Grado 3

| Componente             | Norma          | Unidades          | Especificación    |
|------------------------|----------------|-------------------|-------------------|
| DENSIDAD 15°C          | ASTM D 4052    | g/cm <sup>3</sup> |                   |
| APARIENCIA PROC 1      | ASTM D 4176    | -                 | Claro y Brillante |
| COLOR                  | Segun Patrones | -                 | Natural           |
| <b>DESTILACION</b>     | ASTM D 86      |                   |                   |
| PUNTO INICIAL          | ASTM D 86      | °C                |                   |
| 10% RECUPERADO         | ASTM D 86      | °C                | Máximo 65         |
| 50% RECUPERADO         | ASTM D 86      | °C                | 77 - 118          |
| 90% RECUPERADO         | ASTM D 86      | °C                | Máximo 190        |
| PUNTO FINAL            | ASTM D 86      | °C                | Máximo 225        |
| RESIDUO                | ASTM D 86      | ml                | Máximo 2          |
| RON                    | ASTM D 2699    | -                 | Mínimo 97         |
| MON                    | ASTM D 2700    | -                 | Mínimo 85         |
| AROMATICOS             | ASTM D 6839    | %V.               | Máximo 40         |
| OLEFINAS               | ASTM D 6839    | %V.               |                   |
| BENCENO                | ASTM D 6839    | %V.               | Máximo 1.0        |
| TAME                   | ASTM D 6839    | %V.               |                   |
| MTBE                   | ASTM D 6839    | %V.               | Máximo 15         |
| OXIGENO                | ASTM D 6839    | %P.               | Máximo 2.7        |
| AZUFRE                 | ASTM D 2622    | mg/Kg             | Máximo 50         |
| RELACION VAPOR/LIQUIDO | ASTM D 4814    | °C                | Mínimo 50         |
| TENSION DE VAPOR       | ASTM D 5191    | psi               | 5 - 10            |

Tabla n°3

Como se observa en las tablas la diferencia entre las dos calidades de naftas comerciales está en la curva de destilación, la relación vapor/ líquido, la tensión de vapor y fundamentalmente, lo que a la mayoría del mercado le interesa, que son los valores de R.O.N. y M.O.N.

## 2.5. Motores de combustión interna (Ciclo Otto)

La nafta es el combustible utilizado para el funcionamiento de motores de combustión interna que responden al ciclo Otto y son pieza fundamental en el funcionamiento de automóviles y camiones.

Muchas de las máquinas térmicas que se construyen en la actualidad (motores de camiones, autos, maquinaria) están provistas de un motor denominado motor de cuatro tiempos. El ciclo que describe el fluido de trabajo de dichas máquinas se denomina ciclo de Otto, inventado a finales del siglo XIX por el ingeniero alemán del mismo nombre.

En el ciclo de Otto, el fluido de trabajo es una mezcla de aire y combustible que experimenta una serie de transformaciones en el interior de un cilindro provisto de un pistón.

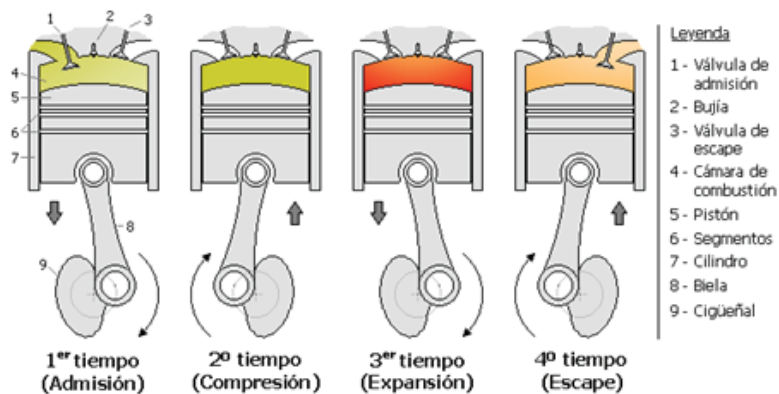


Figura n° 2: Ciclo de Otto

Para la descripción de este proceso se deben definir las siguientes denominaciones:

- Punto muerto superior (P.M.S.): el punto más alto al que puede llegar el pistón dentro del cilindro.
- Punto muerto inferior (P.M.I.): es el punto más bajo al que puede llegar el pistón dentro del cilindro.
- Carrera del pistón: es el recorrido del pistón entre el P.M.S. y el P.M.I. y viceversa.

El proceso consta de seis etapas:

- 01 - Admisión: la válvula de admisión se abre, permitiendo la entrada en el cilindro de la mezcla de aire y combustible a presión constante. Al finalizar esta primera etapa, la válvula de admisión se cierra. Durante este proceso el pistón pasa desde el P.M.S. al P.M.I. realizando la primera carrera.
- 2 - Compresión: la mezcla de aire y combustible se comprime sin intercambiar calor con el exterior. Durante esta etapa el pistón pasa desde el P.M.I. al P.M.S. realizando la segunda carrera. El trabajo realizado por la mezcla en esta etapa es negativo (consume energía), ya que ésta se comprime.
- 3 - Ignición: la bujía se activa, salta una chispa y la mezcla se enciende. Durante esta transformación la presión aumenta a volumen constante.
- 4 - Expansión: la mezcla se expande. Durante este proceso, la energía química liberada durante la combustión, se transforma en energía mecánica, ya que el trabajo durante esta transformación es positivo. Durante esta etapa el pistón pasa desde el P.M.S. al P.M.I. y se realiza la tercer carrera.
- 5 - Enfriamiento: durante esta etapa la presión disminuye y la mezcla se enfría liberándose calor al exterior.
- 6 - Escape: la válvula de escape se abre, expulsando al exterior los productos de la combustión. Durante esta etapa el pistón pasa desde el P.M.I. al P.M.S; realizándose la cuarta y última carrera y el proceso vuelve a comenzar. (Blas, 2014)

## 2.6. Análisis Normalizados

Para el cumplimiento de las especificaciones, los análisis enumerados deben realizarse según normas de American Society for Testing and Materials (A.S.T.M.), fundada en 1898. Esta es la mayor organización científica y técnica para el establecimiento y la difusión de normas relativas a las características y prestaciones de materiales, productos, sistemas y servicios.

### 2.6.1. Densidad (A.S.T.M. D4052)

Este análisis cubre la determinación de densidades y densidades relativas de destilados de petróleo y aceites viscosos que puedan ser manipulados normalmente como líquidos entre las temperaturas de 15-35°C.

### 2.6.2. Destilación (A.S.T.M. D86)

Este análisis cubre la destilación de productos de petróleo, utilizando una unidad de destilación de laboratorio, para determinar cuantitativamente la curva de destilación del producto. La muestra se coloca en un frasco de 100 ml y se destila bajo una presión determinada y con una curva de calentamiento adecuada al producto a analizar, midiendo cada 5% del recuperado la temperatura alcanzada hasta llegar al punto final de destilación en donde se medirá también el volumen de residuo que ha quedado en el balón. 86).

### 2.6.3. Análisis de Hidrocarburos, compuestos oxigenados y benceno (A.S.T.M. D6839)

Este análisis cubre la determinación de hidrocarburos, compuestos oxigenados y benceno a través de cromatografía gaseosa.

Después de setear las condiciones establecidas por la norma, se inyectan 0.1 µl de la muestra. El programa automáticamente emite un reporte con el cromatograma y la cuantificación de los compuestos requeridos.

### 2.6.4. Tensión de Vapor (A.S.T.M. D5191)

Este método usa de un equipo automático para análisis de tensión de vapor, de manera determinar la presión de vapor ejercida en vacío por los productos líquidos de petróleo que contienen aire. La muestra debe ser previamente enfriada para su análisis, para esto se la coloca en un baño con hielo y se controla la temperatura hasta lograr que el producto se encuentre entre 0 – 1°C.

Luego se debe tomar una muestra rápidamente e insertarla en el equipo. El tiempo entre la toma de la muestra y la inserción en el equipo no puede superar el minuto, debido a que el aire generaría un error por exceso.

### 2.6.5. Research Octane Number (R.O.N.) y Motor Octane Number (M.O.N.) (A.S.T.M. D2699 y D2700)

El número de octano (R.O.N. por sus siglas en inglés (Research Octane Number)), es una escala que mide la capacidad antidetonante de una nafta cuando se comprime dentro del cilindro de un motor. La capacidad antidetonante es el punto en el cual el combustible pierde su estabilidad fisico-química y provoca serios inconvenientes en el funcionamiento de los motores.

Es una propiedad esencial en los combustibles utilizados en los motores que siguen un ciclo termodinámico llamado Ciclo de Otto. El R.O.N. mide la capacidad antidetonante de un combustible a bajas revoluciones del motor. Existe también otra escala llamada Motor Octane Number (M.O.N.) la cual cuantifica la capacidad antidetonante a altas revoluciones.

Este análisis es, de todos los realizados para la certificación, el que insume mayor tiempo ya que el análisis de una sola muestra tarda dos horas.

## **2.7. Análisis de R.O.N. y M.O.N. por Espectroscopía FT-IR**

Debido a los avances en la fabricación de motores para aumentar su eficiencia y al mismo tiempo disminuir el impacto al medio ambiente por su uso, es que se fue prohibiendo con el correr del tiempo el uso de aditivos indetonantes (tenían en su composición hidrocarburos aditivados con compuestos metálicos, entre los cuales podemos mencionar como los más comunes al plomo y el manganeso) en la formulación de las naftas comerciales.

Al desaparecer estos compuestos de las naftas, para mejorar la calidad de las mismas (en lo referente a su detonancia) y adecuarlas a los requerimientos de los nuevos motores, es que se incrementó el uso de compuestos antidetonantes, que son fundamentalmente hidrocarburos aromáticos, isomerados, éteres, ester. Estos son el M.T.B.E; el E.T.B.E y los demás mencionados en la introducción.

En estas condiciones el comportamiento de estos componentes en las naftas responden a la Ley de las Mezclas.

Por esta razón con una base de datos (para una nafta: porcentaje de cada componente de formulación y RON obtenido) suficientemente amplia, es factible inferir por el porcentaje de cada componente presente en la nafta incógnita, el valor octánico de la misma.

## 2.8. Espectroscopía FT-IR

Los espectros de absorción, emisión y reflexión en el infrarrojo de especies moleculares, se pueden explicar si se supone que todos son resultado de distintos cambios energéticos producidos por las transiciones de las moléculas de unos estados energéticos vibracionales y rotacionales en otros.

La radiación infrarroja no tiene la suficiente energía para producir la clase de transiciones electrónicas que se encuentran en las radiaciones ultravioletas y visibles; por esa razón, la absorción de radiación infrarroja se limita en gran parte a especies moleculares, para las cuales existen pequeñas diferencias de energía en los distintos estados vibracionales y rotacionales.

La espectroscopia vibracional fue una de las primeras técnicas espectroscópicas que encontró un uso extendido, en particular la espectroscopia de absorción infrarroja (IR) que recibe su nombre de la región del espectro electromagnético implicada. Hay una segunda forma de espectroscopia vibracional (Raman) que se sustenta en un fundamento físico diferente y proporciona información similar y complementaria al IR.

Una de las grandes ventajas es su versatilidad, ya que permite estudiar prácticamente cualquier muestra con independencia del estado en que se encuentre.

La región IR del espectro electromagnético se encuentra entre 12800-10  $\text{cm}^{-1}$ . Tanto desde el punto de vista de las aplicaciones como de los aparatos se puede dividir en tres zonas: IR cercano (NIR): 12800-4000  $\text{cm}^{-1}$ , IR medio: 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ; IR lejano: 400-10  $\text{cm}^{-1}$ , siendo en el IR medio donde se dan la mayoría de las aplicaciones analíticas tradicionales, aunque desde la década de los 80 la utilización del NIR ha experimentado un innegable auge.

El NIR requiere una mínima o nula preparación de la muestra y ofrece un análisis cuantitativo sin consumir o destruir la muestra. Con frecuencia se combina con un espectrofotómetro Visible-Ultravioleta y dispositivos de fibra óptica para análisis remoto, encontrando especial interés en control de procesos.

Por su parte el IR lejano requiere el uso de fuentes y materiales ópticos especiales. Es utilizado para el análisis de compuestos orgánicos, inorgánicos u organometálicos que contengan átomos pesados (masa atómica superior a 19) y proporciona información útil en estudios estructurales.

Por lo que respecta al IR medio, existen espectrofotómetros comerciales desde 1940, aunque los avances más significativos en la técnica se produjeron con el desarrollo de instrumentos que incorporan el método de transformada de Fourier (FT-IR), que ha mejorado la calidad de los espectros y minimizado el tiempo requerido para la obtención de datos. Hoy en día, casi todos los instrumentos utilizados en espectroscopia infrarroja están equipados con sistema de análisis que utilizan transformadas de Fourier de haz sencillo. (Martinez, 2007)

La espectroscopía de transformada de Fourier fue perfeccionada por astrónomos a principios de los años cincuenta del siglo XX, para estudiar el espectro infrarrojo de las estrellas lejanas. Solo mediante la técnica de Fourier pudieron ser aisladas del ruido ambiental las señales muy débiles provenientes de estas fuentes. (Skoog, 2007, página 204)

La transformación de Fourier se usa como método matemático para el desarrollo en serie de la curva obtenida (interferograma). La transformada, está constituida por la sumatoria de senos y cosenos de las distintas frecuencias ópticas que componen la radiación. Gracias a un programa de ordenador este tedioso cálculo matemático se simplifica y se obtienen resultados exactos y rápidos de la frecuencias elementales contenidas en el interferograma. La transformada de Fourier (o desarrollo en serie de Fourier) del interferograma es el espectro ordinario obtenido por aparatos convencionales IR.

Las ventajas de la utilización de la Transformada de Fourier son varias. La más significativa, es la mejor relación señal/ruido, al menos un orden de magnitud, que caracteriza a los espectrómetros de transformada de Fourier. Este hecho es consecuencia de la llamada "ventaja de Fellgett",

También se logran resoluciones elevadas, ( $<0'1 \text{ cm}^{-1}$ ), elevada exactitud y reproducibilidad en la determinación de la frecuencia. La exactitud del equipo es, al menos, de  $\pm 0'01 \text{ cm}^{-1}$ , mientras que la



exactitud de los espectrómetros convencionales caen en el intervalo de  $\pm 2$  a  $\pm 8$   $\text{cm}^{-1}$ . El secreto de la espectacular mejora de la exactitud radica, en el periodo de muestreo y el disparo del proceso de toma de datos, para lo que se usa un interferómetro auxiliar.

El tiempo necesario para obtener un espectro es mucho menor que en los espectrómetros dispersivos. Así para una resolución de  $0.1$   $\text{cm}^{-1}$  barriendo desde  $400$   $\text{cm}^{-1}$  hasta  $4000$   $\text{cm}^{-1}$  un espectrómetro FTIR puede tardar  $1$  s., mientras que un espectrómetro dispersivo tardaría unos  $30$  minutos. Esta ventaja se hace crítica en aplicaciones de estudios cinéticos. Esta rapidez permite acumular  $20$  o  $30$  barridos en muy poco tiempo lo que redundo en mejorar la relación señal/ruido. (Martinez, 2007)

En el espectro de transformada de Fourier, la codificación se consigue dividiendo la fuente en dos haces cuya longitud de trayectoria puede variar en forma periódica para dar patrones de interferencia. La transformada de Fourier se utiliza para trabajar con los datos". (Skoog, 2007; página 439)

La transformada de Fourier, le provee al equipo un alto rendimiento, ya que posee pocos elementos ópticos y ninguna rendija que atenúe la radiación. Como resultado, la potencia radiante que llega al detector es mucho mayor que en un instrumento dispersor, y se observan mucho mayores relaciones señal ruido. (Skoog, 2007)

## 2.9. Comercialización

Dentro de las especificaciones más importantes de las naftas, se encuentran el R.O.N. y el M.O.N., esto mide la capacidad antidetonante, como fue mencionado anteriormente. Valores bajos de esta especificación pueden provocar serios problemas en un motor y en casos extremos, como puede ser a la alta velocidad, se puede producir incluso la rotura del motor.

Las distintas marcas de vehículos y los motores que estos poseen, determinan el R.O.N. y M.O.N. mínimos que deben tener las naftas a utilizar para que estos daños no se produzcan.

Debido a su gran importancia, este análisis se realiza en varios puntos de la producción de una nafta. Como fue mencionado este análisis toma aproximadamente  $2$  horas y por la complejidad del método, el analista debe estar permanentemente frente al equipo mientras dura el análisis, no permitiéndole realizar ninguna otra tarea.

Por estas razones, es que algunas empresas han optado otros métodos para el control de las distintas corrientes que se producen previo a la formulación de las naftas. No obstante para poder autorizar un tanque para su comercialización debe ser analizado por el motor Waukesha, ya que este es el único método de análisis permitido por ley.

Las fracciones a las cuales se realizan los análisis de R.O.N. y M.O.N. son las que provienen de las Unidades de destilación atmosférica, reforming, cracking catalítico, Alquilación, M.T.B.E., T.A.M.E.

De acuerdo al proceso y a la estabilidad del mismo se define en forma prácticamente a diario, la frecuencia de muestreo.

Como cada una de estas fracciones es enviada a un tanque en forma individual, cuando este completa su capacidad, se procede a analizar el total del producto contenido en el tanque. Este valor, es que se utiliza para determinar la cantidad de producto a utilizar en la formulación de una nafta comercial.

Este procedimiento se realiza para cada una de las fracciones que son integradas a las naftas comerciales.

Cuando se disponen de todos los tanques analizados, se determina la proporción de cada fracción y se procede al mezclado en tanques, que son exclusivos para despacho a mercado. Por esta razón cuando se le realizan los análisis a estos tanques se deben hacer en un todo de acuerdo a la legislación vigente y es en este punto en que indefectiblemente se debe usar el motor Waukesha.

Lo que se trata en este trabajo es ajustar el método del FT-IR para realizar todos los análisis de R.O.N. y M.O.N., previos al análisis final, por este método, de forma de ahorrar tiempo y dinero.

### 3. Objetivos

El objetivo de este trabajo es la utilización de la técnica FT-IR en la determinación de valores de M.O.N. y R.O.N. para naftas usadas como combustible.

Para ello, se realizará una base de datos calibración comparando los valores del método tradicional y el propuesto.

Las muestras se analizarán por medio del motor Waukesha, según la norma A.S.T.M. 2699 y 2700, y luego con el equipo FT-IR.

El análisis estadístico de los datos permitirá establecer las equivalencias entre los métodos y la factibilidad del uso indistinto de los mismos en el análisis de muestras de naftas formuladas previo a su determinación final para su autorización de despacho.

### 4. Materiales y Métodos

#### 4.1. Análisis de R.O.N. (Norma A.S.T.M. 2699)

Se realiza por medio del llamado motor Wuakesha que es un motor elaborado por Wuakesha Engine Division.

Para comenzar el análisis las muestras deben estar a una temperatura entre 2 a 10°C. Una vez alcanzada la temperatura, se introduce la muestra incógnita en una de las cubas que posee el equipo y se realiza el análisis de la misma buscando el punto máximo de detonación del combustible (esto se logra utilizando el manual operativo provisto con el motor).

Para medir la detonación el motor dispone de un knockmeter que es un elemento que mide los impactos que se producen en la cámara del motor y lo transforma en una señal eléctrica la cual es medida por una aguja con una escala que varía de 0 a 100.

Previo a comenzar el análisis se debe programar el motor de la siguiente manera:

Debe programarse a 600 rpm.

La temperatura del aire debe estar a 52°.

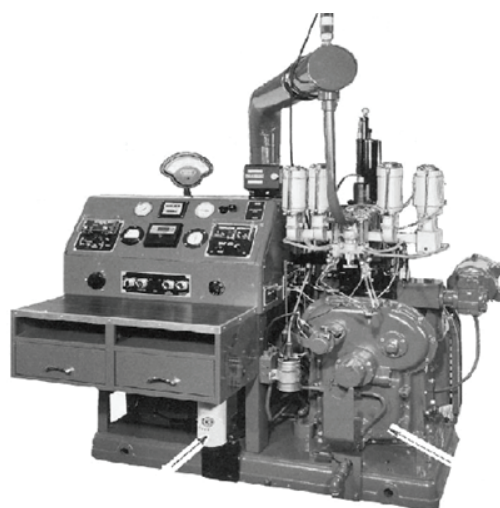


Figura nº 3 Motor Waukesha

Con la tabla de referencia, que es provista con el equipo, puede ser obtenido un valor estimado de R.O.N. Este valor es utilizado para la elaboración de las naftas de referencias para la obtención del valor correcto del RON. La formulación de las naftas de referencia se hace teniendo en cuenta que, por convención se toma que el N- Heptano tiene un valor de número de octano de 0 y mientras que al isoctano se le asigna un valor de 100. Las referencias se deben hacer con un punto de RON de diferencia entre una y otra para disminuir error y tener entre ellas al valor de R.O.N obtenido por tablas.



Figura nº 4 Knockmeter

Por lo tanto a modo de ejemplo podemos decir que si se obtiene por tabla un R.O.N. de 96.3, se deberá preparar una referencia inferior de 96 octanos utilizando 96 por ciento de isoctano y 4 por ciento de n-Heptano y una referencia superior de 97 octanos usando de igual manera las proporciones.

Las muestras preparadas y la nafta incógnita se colocan en recipientes separados que forman parte del motor y se procede a efectuar el análisis. Para esto se comienza a alimentar el motor con las referencias y posteriormente la nafta incógnita. En todos los casos se toma el valor observado en el knockmeter y por medio de una relación matemática se obtiene el valor buscado.

Ej: utilizando las referencias antes mencionadas

Resultados obtenidos knockmeter:

Nafta incógnita: 50

Referencia 96: 65

Referencia 97: 33

Aplicando la fórmula:  $ON_S = ON_{LRF} + \left( \frac{K.I_{LRF} - K.I_S}{K.I_{LRF} - K.I_{HRF}} \right) (ON_{HRF} - ON_{LRF})$

R.O.N= 96 + (65-50/65-33).(97-96)

R.O.N= 96+0.46875

R.O.N=96.5

El R.O.N. se redondea al primer decimal, esta muestra arrojaría un R.O.N. de 96.5. Este sería el resultado buscado.

Solo se explica el método de análisis de R.O.N., ya que las únicas diferencias con el análisis de M.O.N. son:

Las revoluciones en que el motor trabaja: M.O.N a 900 rpm y R.O.N. a 600 rpm.

La temperatura del aire: M.O.N a 38°C ±2.8°C y R.O.N. a 52°C ± 1°C

En el M.O.N. también se realiza un calentamiento de la mezcla de aire combustible a 149°C ± 1°C.

#### 4.2. Espectroscopía FT-IR (Método interno nº3042, Dapsa)

En el software Omnic v8.3, se debe seleccionar el modelo de calibración, previamente realizado, con el cual se relacionará la muestra.

En una celda de KBr de camino óptico de 0.2 mm se coloca con una jeringa de plástico sin punta la muestra de nafta a analizar hasta llenarla, asegurándose de no dejar burbujas de aire, ya que estas generan errores de lectura y se colocan los tapones para que el producto no se pierda.

Luego de esto se pasa a colocar la celda en el espectrómetro. Una vez hecho esto se debe colocar en el software, el nombre de la muestra y se procede a analizar la misma, el equipo utiliza el modelo previamente cargado y lo relaciona con el espectro obtenido de la muestra analizada y arrojará el R.O.N. y el M.O.N. calculado.

Una vez terminado se debe extraer la celda y se la debe limpiar con tres lavados de solvente.

## 5. Resultados y Discusión

El modelo calibración del equipo FT-IR se realiza aplicando matemática multivariada para correlacionar un grupo de muestras con concentraciones y propiedades conocidas.

Para esto, todas las muestras utilizadas para la generación del modelo deben ser analizadas con exactitud a través de los métodos establecidos por las normas exigidas por la legislación vigente (A.S.T.M.), cuyos resultados serán tomados como referencia para formulación del modelo de calibración.

El modelo de calibración multivariada es aplicado para el análisis de un espectro desconocido de manera de proveer una estimación de la concentración o propiedad requerida. Los cuadrados parciales mínimos (P.L.S.) es la técnica multivariada que se utilizó para generar el modelo.

Para la selección del grupo de muestras correcto que formaran dicho modelo de calibración, se debe tener en cuenta:

- Que estas muestras posean todos los compuestos que generalmente estén presentes en la muestra incógnita, que posteriormente va a ser analizada usando el modelo.
- Que el modelo debe estar conformado por una cantidad de muestras suficientemente numerosa, de manera que se pueda definir estadísticamente una relación entre las variables del espectro con las propiedades a ser analizadas.

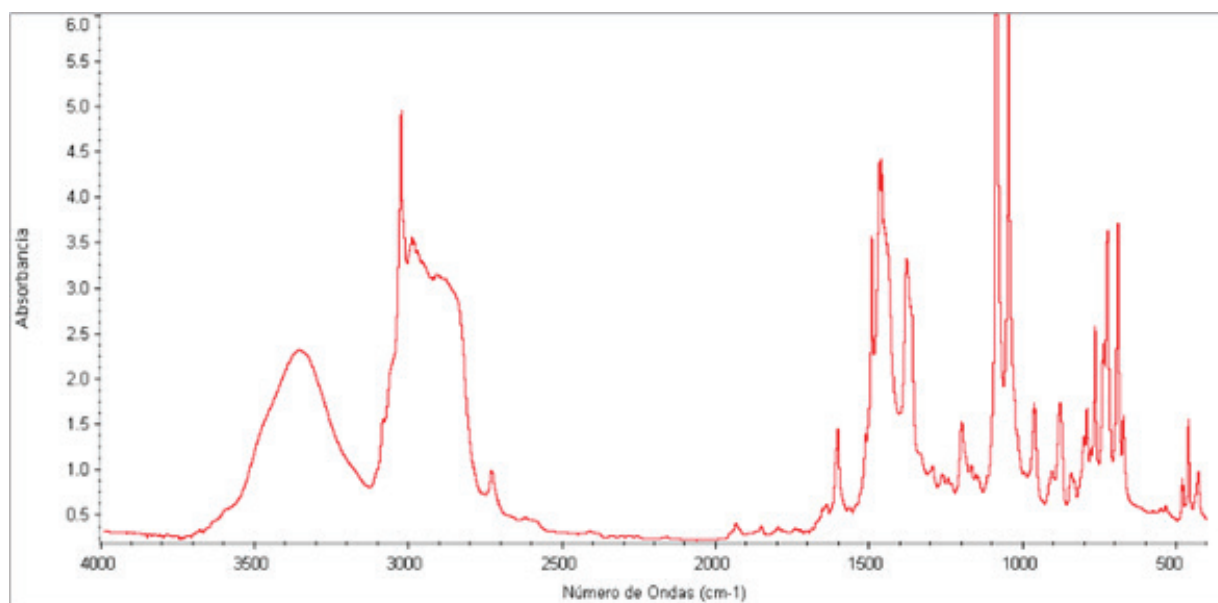
Las muestras utilizadas fueron las siguientes:

| Muestras utilizadas para el modelo |        |        |
|------------------------------------|--------|--------|
| Muestra                            | R.O.N. | M.O.N. |
| Referencia 1                       | 97.3   | 84.2   |
| Referencia 2                       | 98.3   | 85.3   |
| Referencia 3                       | 97.4   | 84.6   |
| Referencia 4                       | 97.5   | 85.9   |
| Referencia 5                       | 97.0   | 86.0   |
| Referencia 6                       | 98.5   | 86.4   |
| Referencia 7                       | 98.5   | 86.2   |
| Referencia 8                       | 97.0   | 84.8   |
| Referencia 9                       | 97.5   | 85.1   |
| Referencia 10                      | 98.5   | 86.2   |
| Referencia 11                      | 97.5   | 85.1   |
| Referencia 12                      | 96.9   | 86.2   |
| Referencia 13                      | 98.5   | 86.8   |

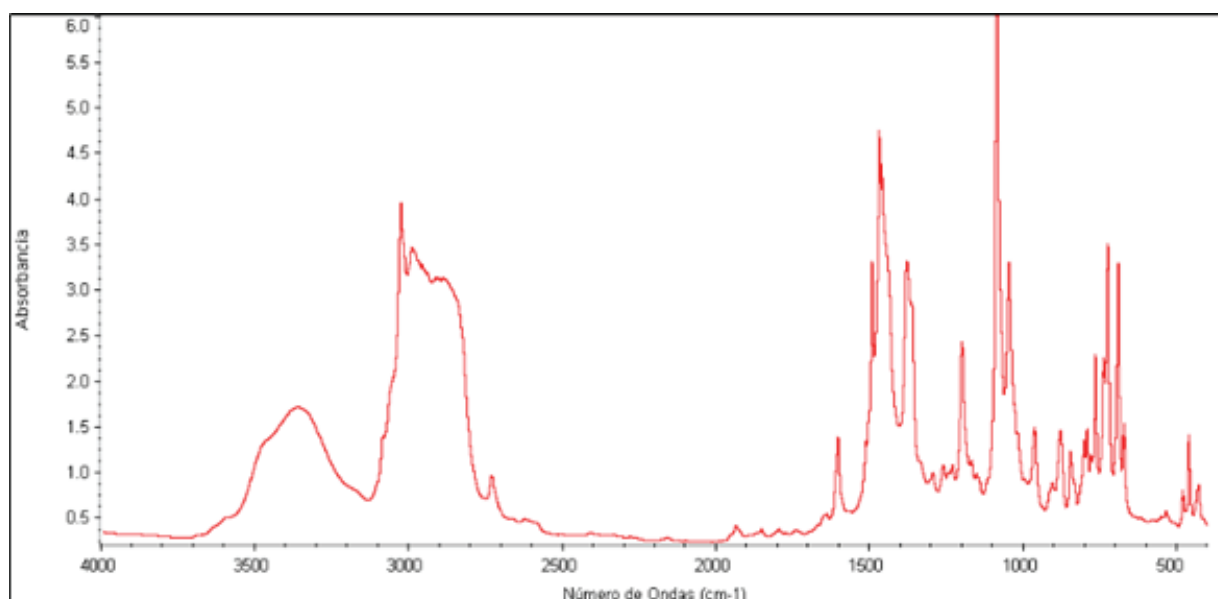
| Muestra       | R.O.N. | M.O.N. |
|---------------|--------|--------|
| Referencia 14 | 94.9   | 83.8   |
| Referencia 15 | 98.8   | 85.1   |
| Referencia 16 | 96.0   | 85.4   |
| Referencia 17 | 94.3   | 84.0   |
| Referencia 18 | 97.3   | 84.8   |
| Referencia 19 | 96.0   | 85.4   |
| Referencia 20 | 94.3   | 84.1   |
| Referencia 21 | 94.6   | 84.3   |
| Referencia 22 | 96.1   | 84.8   |
| Referencia 23 | 94.6   | 84.0   |
| Referencia 24 | 95.8   | 85.2   |
| Referencia 25 | 96.4   | 84.7   |
| Referencia 26 | 92.8   | 83.5   |
| Referencia 27 | 97.5   | 85.1   |
| Referencia 28 | 97.8   | 85.5   |
| Referencia 29 | 97.8   | 85.5   |
| Referencia 30 | 86.7   | 84.6   |
| Referencia 31 | 97.0   | 84.8   |
| Referencia 32 | 97.2   | 84.3   |
| Referencia 33 | 96.7   | 86.0   |
| Referencia 34 | 96.1   | 84.3   |
| Referencia 35 | 97.3   | 84.4   |
| Referencia 36 | 94.0   | 85.0   |
| Referencia 37 | 97.5   | 84.4   |

Tabla n°4

A continuación se muestran como ejemplo dos espectros utilizados para el modelo, el espectro 1 corresponde a una nafta grado 2 y el espectro 2 a una grado 3:



Espectro n°1 (Referencia 1)



Espectro n°2 (Referencia 2)

Una vez finalizada la carga de todas las muestras y obtenida la correlación entre los métodos tradicionales y el FT-IR, se procedió a validar el modelo.

La validación se realizó de la siguiente manera:

1. Se tomaron muestras a las cuales se les había realizado, previamente, el análisis de R.O.N. y M.O.N. determinados por el Motor Waukesha.
2. Se procesaron estas muestras con el equipo FT-IR ya calibrado y se obtuvieron valores de R.O.N. y M.O.N.
3. A una de estas muestras se le realizó 10 veces el análisis de R.O.N. y M.O.N. por FT-IR en diferentes días, de manera de evaluar el desvío observado.

4. Se confrontaron los resultados de ambos análisis, de manera de evaluar la efectividad del modelo de calibración realizado, a través del cálculo de error y el desvío estándar de los resultados.

Se utilizaron 35 muestras para la validación, y los resultados obtenidos se pueden observar en la tabla N° 2:

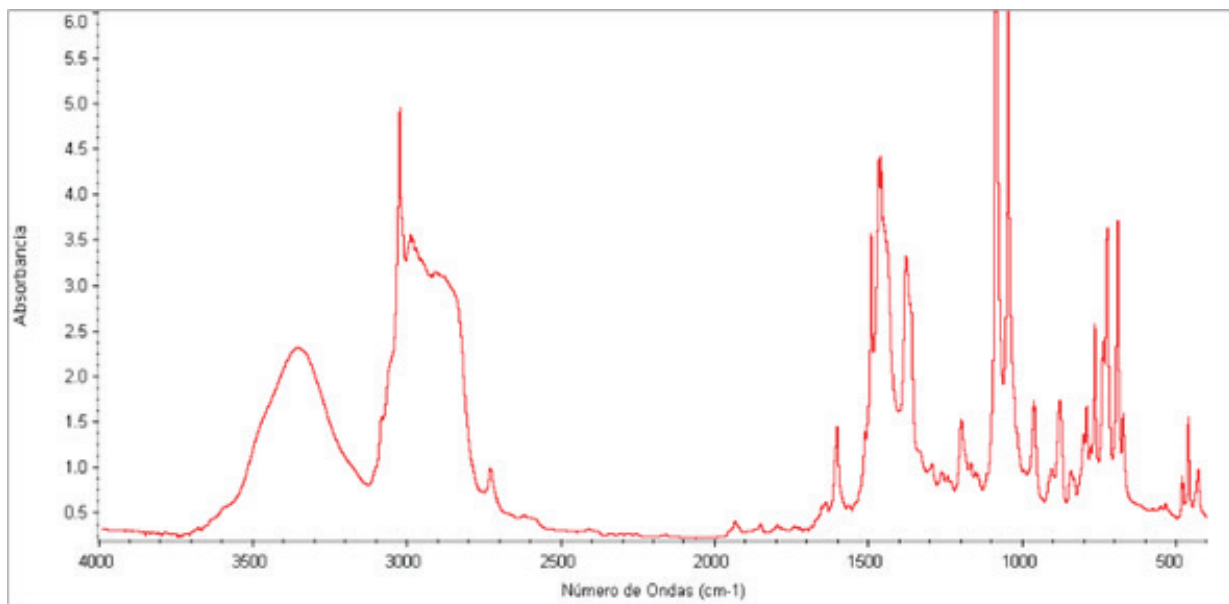
|          | Motor  |        | FTIR   |        | Diferencia |        |
|----------|--------|--------|--------|--------|------------|--------|
|          | R.O.N. | M.O.N. | R.O.N. | M.O.N. | R.O.N.     | M.O.N. |
| Nafta 1  | 98,5   | 86,2   | 98,2   | 85,8   | 0,3        | 0,4    |
| Nafta 2  | 96,7   | 84,6   | 96,9   | 84,1   | -0,2       | 0,5    |
| Nafta 3  | 97,3   | 84,4   | 97,1   | 84,8   | 0,2        | -0,4   |
| Nafta 4  | 98,5   | 86,2   | 98,2   | 86,5   | 0,3        | -0,3   |
| Nafta 5  | 97,8   | 85,5   | 97,4   | 85,8   | 0,4        | -0,3   |
| Nafta 6  | 98,7   | 84,5   | 98,4   | 84     | 0,3        | 0,5    |
| Nafta 7  | 98,5   | 86,4   | 98,1   | 86,9   | 0,4        | -0,5   |
| Nafta 8  | 96,1   | 84,3   | 96,5   | 84,5   | -0,4       | -0,2   |
| Nafta 9  | 97,3   | 84,4   | 97,1   | 84,7   | 0,2        | -0,3   |
| Nafta 10 | 97     | 84,8   | 97,2   | 84,7   | -0,2       | 0,1    |
| Nafta 11 | 97,5   | 85,1   | 97,5   | 85,5   | 0          | -0,4   |

|          | Motor  |        | FTIR   |        | Diferencia |        |
|----------|--------|--------|--------|--------|------------|--------|
|          | R.O.N. | M.O.N. | R.O.N. | M.O.N. | R.O.N.     | M.O.N. |
| Nafta 12 | 97,8   | 85,5   | 97,8   | 85,1   | 0          | 0,4    |
| Nafta 13 | 96,7   | 86     | 96,8   | 86,4   | -0,1       | -0,4   |
| Nafta 14 | 97     | 84,8   | 97,4   | 84,4   | -0,4       | 0,4    |
| Nafta 15 | 97,5   | 85,1   | 97,2   | 84,8   | 0,3        | 0,3    |
| Nafta 16 | 97,2   | 84,3   | 97,4   | 84,7   | -0,2       | -0,4   |
| Nafta 17 | 98,5   | 86,4   | 98,1   | 86,1   | 0,4        | 0,3    |
| Nafta 18 | 97,5   | 85,6   | 97,7   | 85,9   | -0,2       | -0,3   |
| Nafta 19 | 97,3   | 85,4   | 97     | 85,1   | 0,3        | 0,3    |
| Nafta 20 | 98,4   | 86,3   | 98,8   | 86,8   | -0,4       | -0,5   |
| Nafta 21 | 96,7   | 84,4   | 96,4   | 84,7   | 0,3        | -0,3   |
| Nafta 22 | 98,7   | 86,6   | 98,4   | 86,2   | 0,3        | 0,4    |
| Nafta 23 | 97,8   | 85,5   | 98     | 85,8   | -0,2       | -0,3   |
| Nafta 24 | 96,8   | 84,5   | 96,8   | 84,9   | 0          | -0,4   |
| Nafta 25 | 98,4   | 86,3   | 98,8   | 86     | -0,4       | 0,3    |
| Nafta 26 | 98,6   | 86,6   | 98,2   | 87     | 0,4        | -0,4   |
| Nafta 27 | 97,2   | 85,1   | 97,5   | 85,5   | -0,3       | -0,4   |
| Nafta 28 | 98,4   | 86,2   | 98,3   | 85,9   | 0,1        | 0,3    |
| Nafta 29 | 96,5   | 84,2   | 96,6   | 84,5   | -0,1       | -0,3   |
| Nafta 30 | 97,6   | 85,4   | 97,9   | 85,8   | -0,3       | -0,4   |
| Nafta 31 | 98,6   | 86,2   | 98,2   | 85,9   | 0,4        | 0,3    |

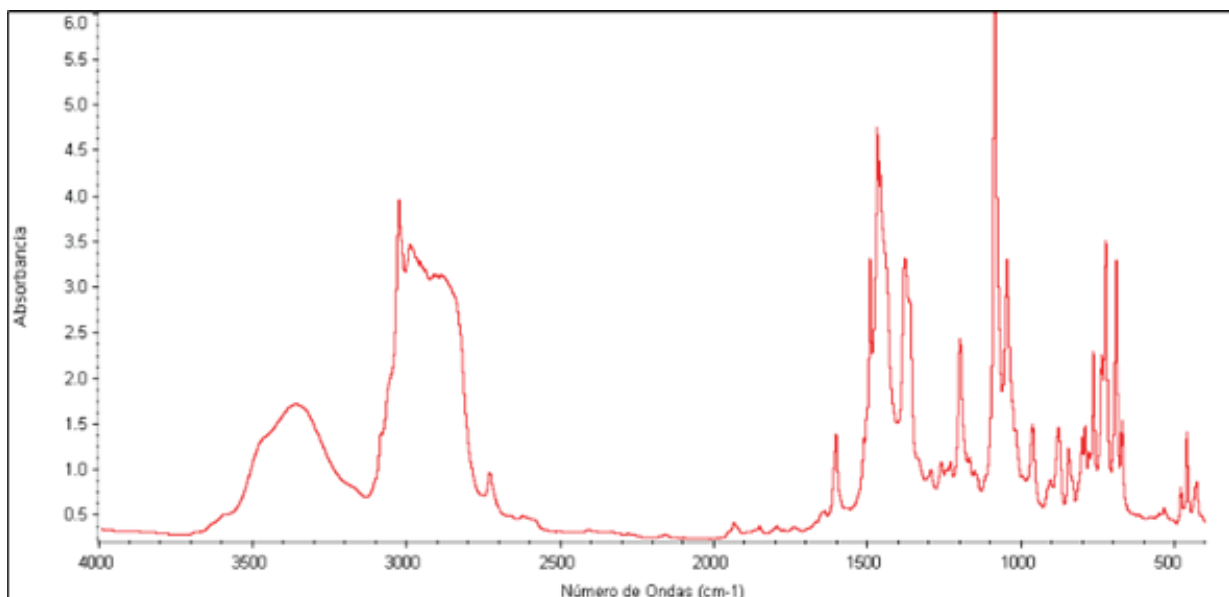
|                              | Motor  |        | FTIR   |        | Diferencia |        |
|------------------------------|--------|--------|--------|--------|------------|--------|
|                              | R.O.N. | M.O.N. | R.O.N. | M.O.N. | R.O.N.     | M.O.N. |
| Nafta 32                     | 96,8   | 84,4   | 97,1   | 84,7   | -0,3       | -0,3   |
| Nafta 33                     | 96,9   | 84,5   | 97,2   | 84,1   | -0,3       | 0,4    |
| Nafta 34                     | 97,4   | 85,2   | 97,5   | 85,5   | -0,1       | -0,3   |
| Nafta 35                     | 98,8   | 86,6   | 98,7   | 87     | 0,1        | -0,4   |
| Error del análisis por FT-IR |        |        | R.O.N. | M.O.N. |            |        |
|                              |        |        | 0,3    | 0,4    |            |        |

Tabla n°5

Dos de los espectros obtenidos en la validación fueron los siguientes:



Espectro n°3 (Nafta 4)



Espectro n°4(Nafta 33)



La muestra n°25 fue la seleccionada para realizar los ensayos para evaluar el desvío estándar del equipo, la cual tenía valores de 98,4 y 86,3 de R.O.N. y M.O.N. respectivamente.

Los resultados obtenidos de dichos análisis son los siguientes

| Pruebas                | Resultado |       | Diferencia |        |
|------------------------|-----------|-------|------------|--------|
|                        | R.O.N.    | M.O.N | R.O.N.     | M.O.N. |
| Prueba 1               | 98,4      | 86,5  | 0,0        | 0,2    |
| Prueba 2               | 98,4      | 86,3  | 0          | 0      |
| Prueba 3               | 98,3      | 86,1  | -0,1       | -0,2   |
| Prueba 4               | 98,2      | 86,6  | -0,2       | 0,3    |
| Prueba 5               | 98,5      | 86,3  | 0,1        | 0      |
| Prueba 6               | 98,3      | 86,5  | -0,1       | 0,2    |
| Prueba 7               | 98,2      | 86,5  | -0,2       | 0,2    |
| Prueba 8               | 98,7      | 86,4  | -0,3       | 0,1    |
| Prueba 9               | 98,4      | 86,1  | 0          | -0,2   |
| Prueba 10              | 98,2      | 86,1  | -0,2       | -0,2   |
| Promedio de resultados | 98,4      | 86,3  |            |        |
| Desvío Estándar        | 0,2       | 0,2   |            |        |

Tabla n°6

### 5.1. Cálculos de error

En ambos casos, los cálculos de los errores se realizaron sumando los valores absolutos de las diferencias entre ambos métodos y dividiéndolos por el número de ensayos realizados.

- Cálculo del error del análisis de R.O.N. del FT-IR:

$$0,3+0,2+0,2+0,3+0,4+0,3+0,4+0,4+0,2+0,2+0+0,1+0,4+0,3+0,2+0,4+0,2+0,3+0,4+0,3+0,3+0,2+0+0,4+0,4+0,3+0,1+0,1+0,3+0,4+0,3+0,3+0,1+0,1=8.8$$

Este valor dividido por las 35 muestras analizadas nos arroja un error de  $\pm 0.3$

- Cálculo de error del análisis de M.O.N. del FT-IR:

$$0,4+0,5+0,4+0,3+0,3+0,5+0,5+0,2+0,3+0,1+0,4+0,4+0,4+0,4+0,3+0,4+0,3+0,3+0,3+0,5+0,3+0,4+0,3+0,4+0,3+0,4+0,4+0,3+0,3+0,4+0,3+0,3+0,4+0,3+0,4=12.4$$

Si este valor ahora es dividido por el número de análisis realizados, obtenemos un error de  $\pm 0.4$

### 5.2. Cálculo de Desvío Estándar

La desviación estándar representa el promedio de las desviaciones (distancias) de los datos muestrales respecto de su media aritmética, expresada en las mismas unidades que la variable.

El cálculo del desvío estándar se realizó para saber cuánto pueden alejarse los valores obtenidos del promedio del mismo, de esta manera podemos obtener cuanto se dispersan los resultados, se acepta

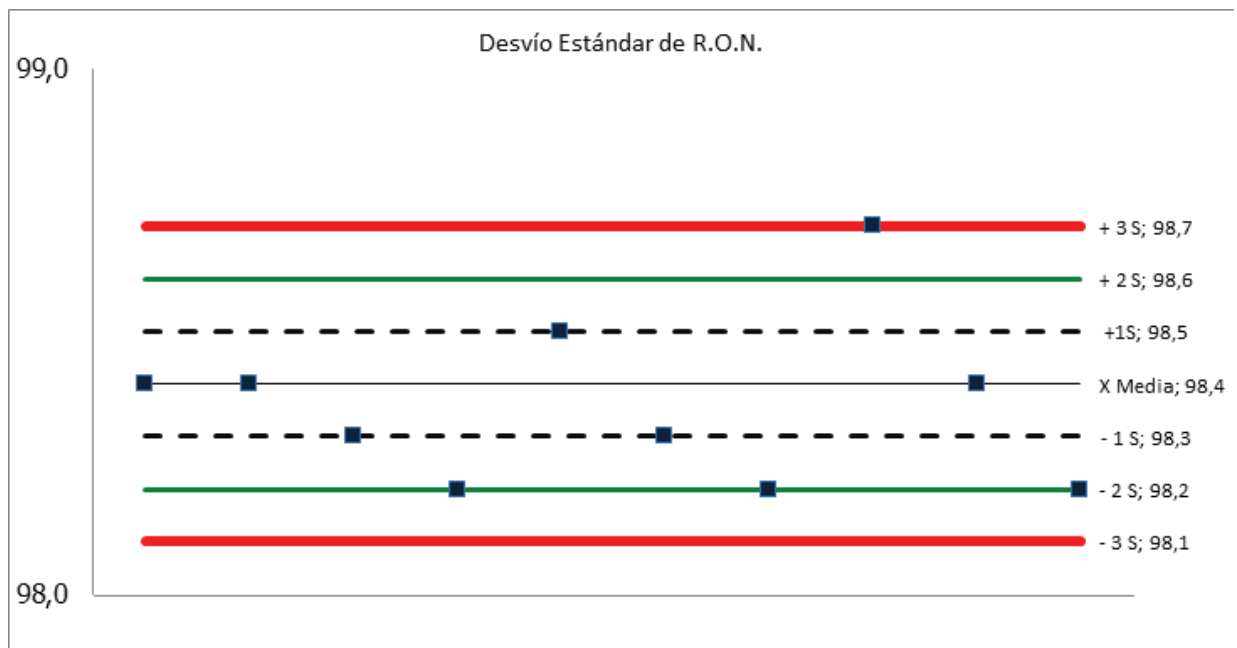
hasta dispersividad de dos veces el desvío estándar, entre dos y tres se debe tener cuidado y más de tres es inaceptable.

Para el análisis de R.O.N. los resultados obtenidos fueron los expresados en la tabla n°4:

|      |       | X Medio    |      | S                |      |                   |      |
|------|-------|------------|------|------------------|------|-------------------|------|
|      |       | 98,4       |      | 0,2              |      |                   |      |
|      |       | Distorsión |      | Advertencia (LA) |      | Intervención (LI) |      |
| DATO | Media | +1S        | -1S  | +2S              | -2S  | +3S               | -3S  |
| 98,4 | 98,4  | 98,5       | 98,3 | 98,6             | 98,2 | 98,7              | 98,1 |
| 98,4 | 98,4  | 98,5       | 98,3 | 98,6             | 98,2 | 98,7              | 98,1 |
| 98,3 | 98,4  | 98,5       | 98,3 | 98,6             | 98,2 | 98,7              | 98,1 |
| 98,2 | 98,4  | 98,5       | 98,3 | 98,6             | 98,2 | 98,7              | 98,1 |
| 98,5 | 98,4  | 98,5       | 98,3 | 98,6             | 98,2 | 98,7              | 98,1 |
| 98,3 | 98,4  | 98,5       | 98,3 | 98,6             | 98,2 | 98,7              | 98,1 |
| 98,2 | 98,4  | 98,5       | 98,3 | 98,6             | 98,2 | 98,7              | 98,1 |
| 98,7 | 98,4  | 98,5       | 98,3 | 98,6             | 98,2 | 98,7              | 98,1 |
| 98,4 | 98,4  | 98,5       | 98,3 | 98,6             | 98,2 | 98,7              | 98,1 |
| 98,2 | 98,4  | 98,5       | 98,3 | 98,6             | 98,2 | 98,7              | 98,1 |

Tabla n°7

De esta tabla se puede obtener el siguiente gráfico de Dispersividad:

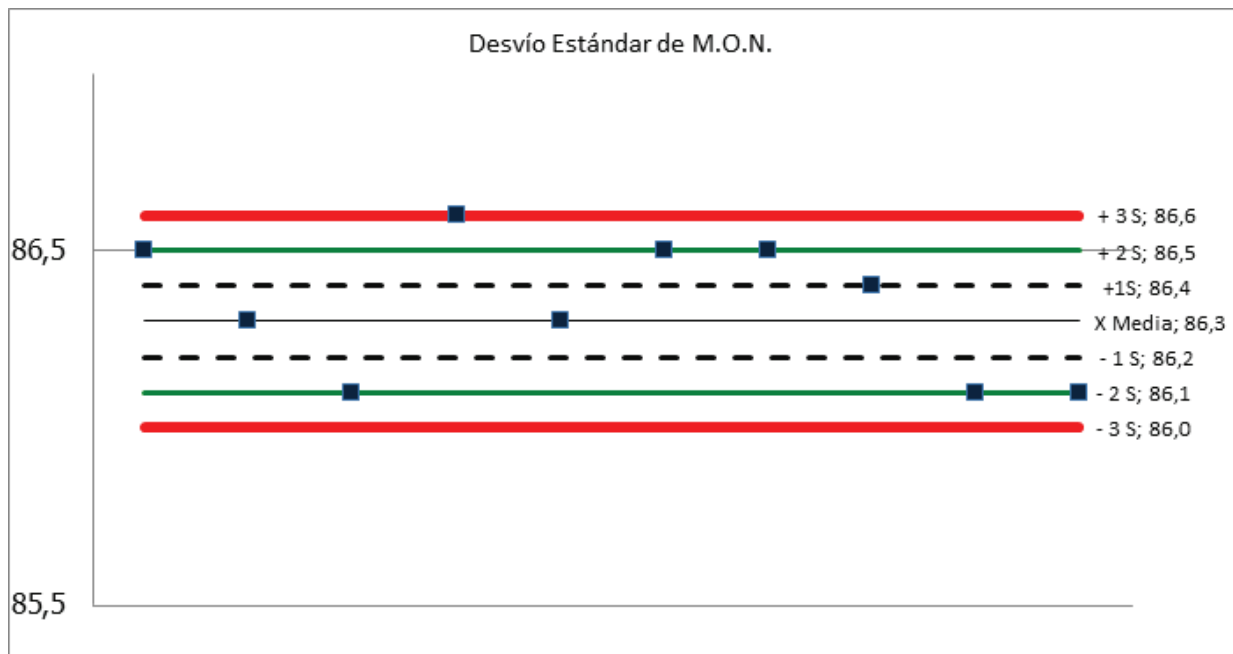


Para el análisis de M.O.N. la tabla resultante fue la siguiente:

|             |              | <b>X Medio</b>    |            | <b>S</b>                |            |                          |            |
|-------------|--------------|-------------------|------------|-------------------------|------------|--------------------------|------------|
|             |              | <b>86,3</b>       |            | <b>0,2</b>              |            |                          |            |
|             |              | <b>Distorsión</b> |            | <b>Advertencia (LA)</b> |            | <b>Intervención (LI)</b> |            |
| <b>DATO</b> | <b>Media</b> | <b>+1S</b>        | <b>-1S</b> | <b>+2S</b>              | <b>-2S</b> | <b>+3S</b>               | <b>-3S</b> |
| 86,5        | 86,3         | 86,4              | 86,2       | 86,5                    | 86,1       | 86,6                     | 86,0       |
| 86,3        | 86,3         | 86,4              | 86,2       | 86,5                    | 86,1       | 86,6                     | 86,0       |
| 86,1        | 86,3         | 86,4              | 86,2       | 86,5                    | 86,1       | 86,6                     | 86,0       |
| 86,6        | 86,3         | 86,4              | 86,2       | 86,5                    | 86,1       | 86,6                     | 86,0       |
| 86,3        | 86,3         | 86,4              | 86,2       | 86,5                    | 86,1       | 86,6                     | 86,0       |
| 86,5        | 86,3         | 86,4              | 86,2       | 86,5                    | 86,1       | 86,6                     | 86,0       |
| 86,5        | 86,3         | 86,4              | 86,2       | 86,5                    | 86,1       | 86,6                     | 86,0       |
| 86,4        | 86,3         | 86,4              | 86,2       | 86,5                    | 86,1       | 86,6                     | 86,0       |
| 86,1        | 86,3         | 86,4              | 86,2       | 86,5                    | 86,1       | 86,6                     | 86,0       |
| 86,1        | 86,3         | 86,4              | 86,2       | 86,5                    | 86,1       | 86,6                     | 86,0       |

Tabla n°8

De esta tabla se obtuvo, también un gráfico de dispersividad:



## 6. Conclusión

Como conclusión podemos decir que el error obtenido como diferencia entre los dos métodos es de  $\pm 0.3$  y  $\pm 0.4$  para los análisis de R.O.N. y M.O.N. respectivamente.

Este error es superior al que exige la legislación vigente en lo referente a la repetibilidad del método por motor Waukesha. Cabe aclarar nuevamente que el método por FT-IR solo se utilizará como control interno de la Compañía para acelerar los tiempos y disminuir costos. En estas condiciones los valores obtenidos cumplen largamente con las necesidades operativas.

No obstante lo mencionado, podemos inferir que cuando se disponga de una base de datos más amplia, la diferencia entre los métodos se hará menor, al punto de poder llegar a obtener la misma repetibilidad y reproducibilidad exigida para el análisis con el Motor Waukesha.

También, como podemos observar en los gráficos 1 y 2, en que en el análisis del desvío estándar hay puntos, tanto en R.O.N. como en M.O.N., que se encuentran al límite de la inaceptabilidad, estos serían el 98,7 y el 86,6 para los análisis de R.O.N. y M.O.N. respectivamente. Esto también se logrará mejorar si el modelo utilizado posee un número mayor de muestras.

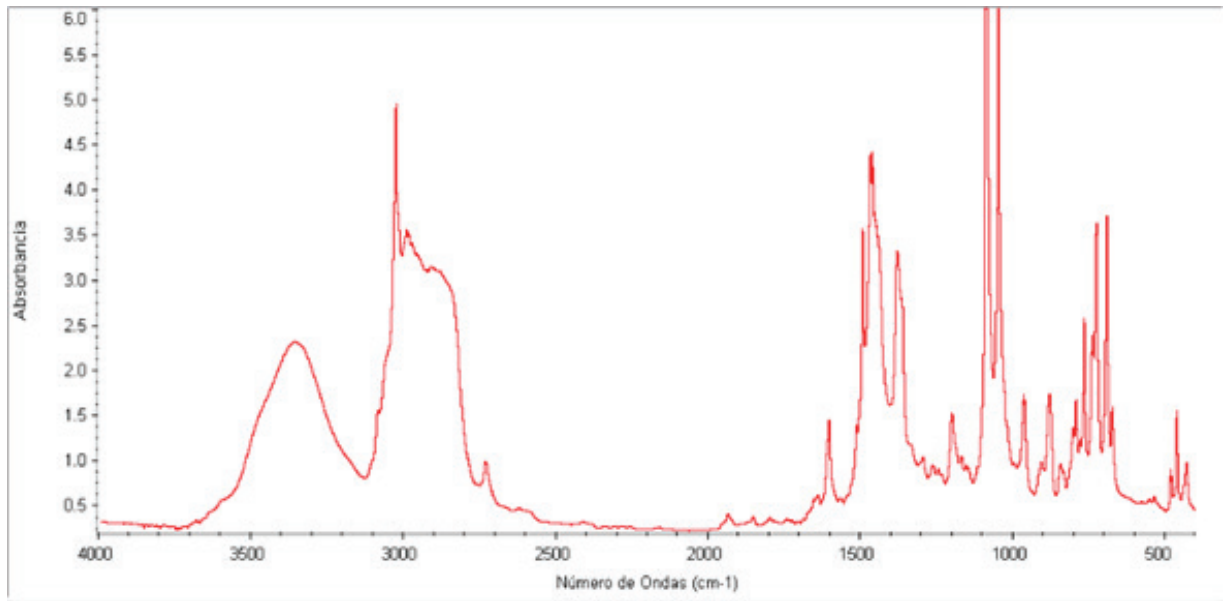
Esto se logrará con la incorporación de los análisis habituales de rutina a la base de datos mencionada anteriormente.

De alcanzar estas metas, se podría llegar a realizar la liberación de los tanques para ventas, si se cambia la legislación de manera de que el método por FT-IR sea aceptado para la certificación.

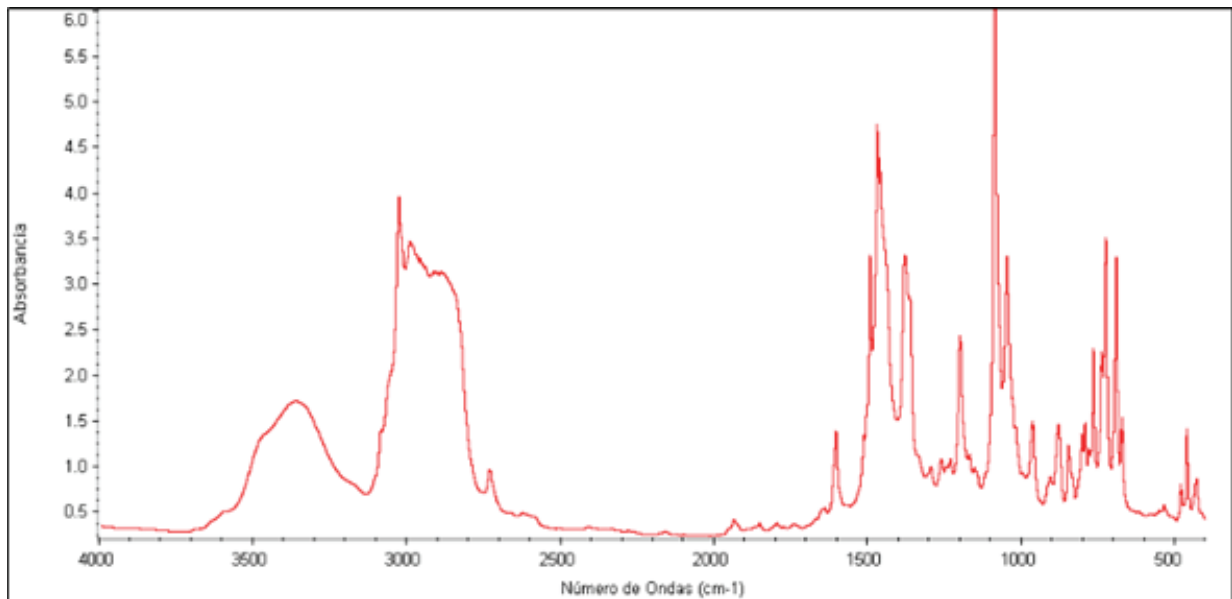
## 7. Bibliografía

- A.S.T.M. D2699 (2014), Método estándar para el análisis de Research Octane Number en naftas.
- A.S.T.M. D2700 (2014), Método estándar para el análisis de Motor Octane Number en naftas.
- A.S.T.M. D4052 (2014), Método estándar para el análisis de densidad y densidad relativa de líquidos por densímetro digital.
- A.S.T.M. D5191 (2014), Método estándar para el análisis de presión de vapor de productos de petróleo.
- A.S.T.M. D6839 (2014), Método estándar para el análisis de hidrocarburos, compuestos oxigenados y benceno por cromatografía gaseosa.
- A.S.T.M. D86 (2014), Método estándar para la destilación de productos de petróleo a temperatura ambiente.
- Blas, Teresa, Fernandez, Ana (2014), Ciclo de Otto, Recuperado de <http://acer.forestales.upm.es/basicas/udfisica/asignaturas/fisica/termo2p/otto.html>
- Castellano, Miguel Arturo (1995), Fundamentos de Química Orgánica, Editorial McGraw-Hill, Nueva York, Estados Unidos.
- Díaz, Juan Carlos (2014), Ingeniero en Petróleo, orientación Industrialización. 1977-2012 Empresa YPF S.A.(Refinación), 2013-Actual D.A.P.S.A (Director de operaciones), Profesor adjunto Industrialización y economía petrolera (I.T.B.A.),1998-200. Comunicación Personal.
- Hans Rudolf, Christen (1963), Química General, Editorial Reverté, Barcelona, España.
- Luko, Stephen(2011), What are Z Scores, Recuperado de [http://www.A.S.T.M..org/SNEWS/MA\\_2011/datapoints\\_ma11.html](http://www.A.S.T.M..org/SNEWS/MA_2011/datapoints_ma11.html)
- Martinez, José Luis (2007), Espectroscopía Infrarroja- Fundamentos. Recuperado de [http://www.upct.es/~minaees/espectroscopia\\_infrarroja.pdf](http://www.upct.es/~minaees/espectroscopia_infrarroja.pdf).
- Skoog, Douglas, Holler, James, Crouch, Stanley, Principios de Análisis Instrumental, (2007),Cengage Learning, Boston, Estados Unidos.

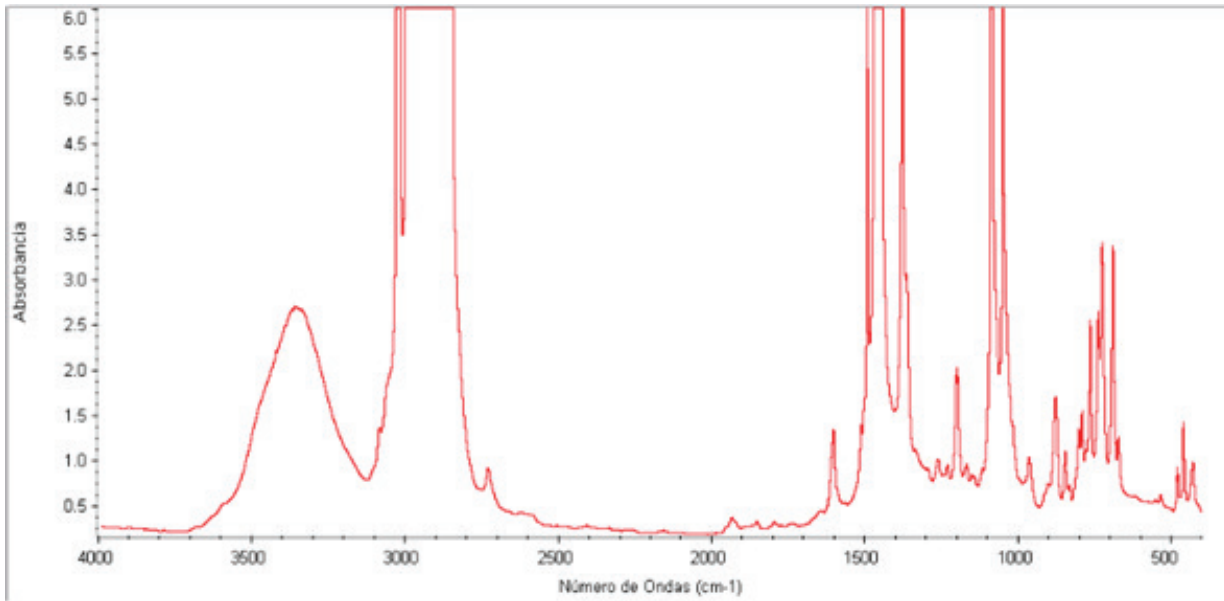
## 8. Apéndice 1: espectros realizados para calibración



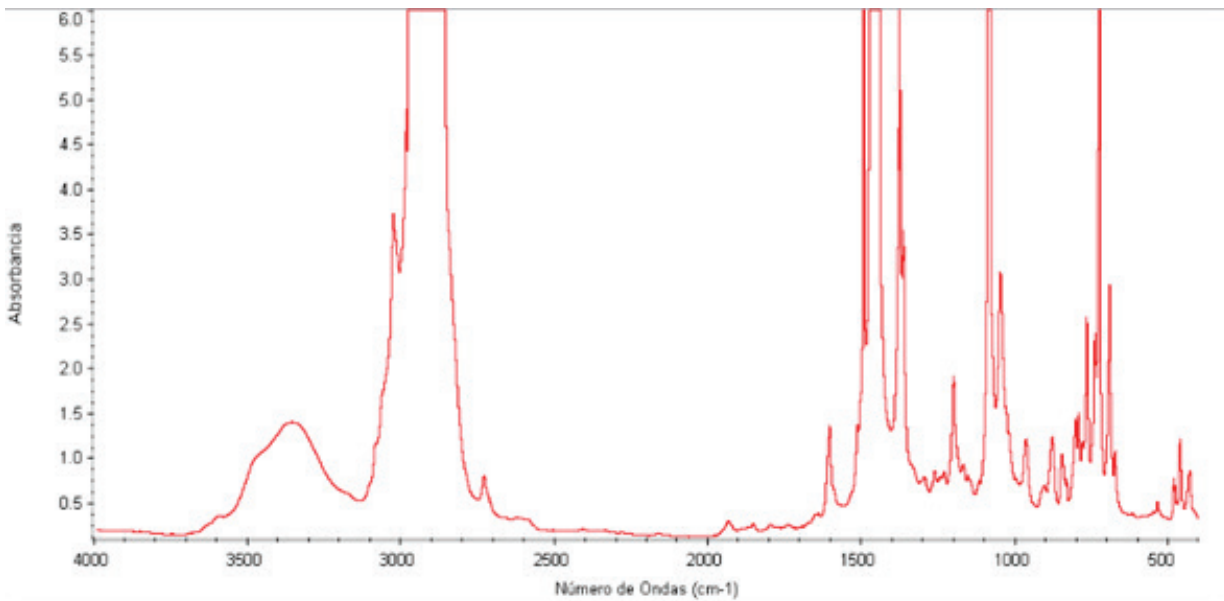
Referencia nº 1



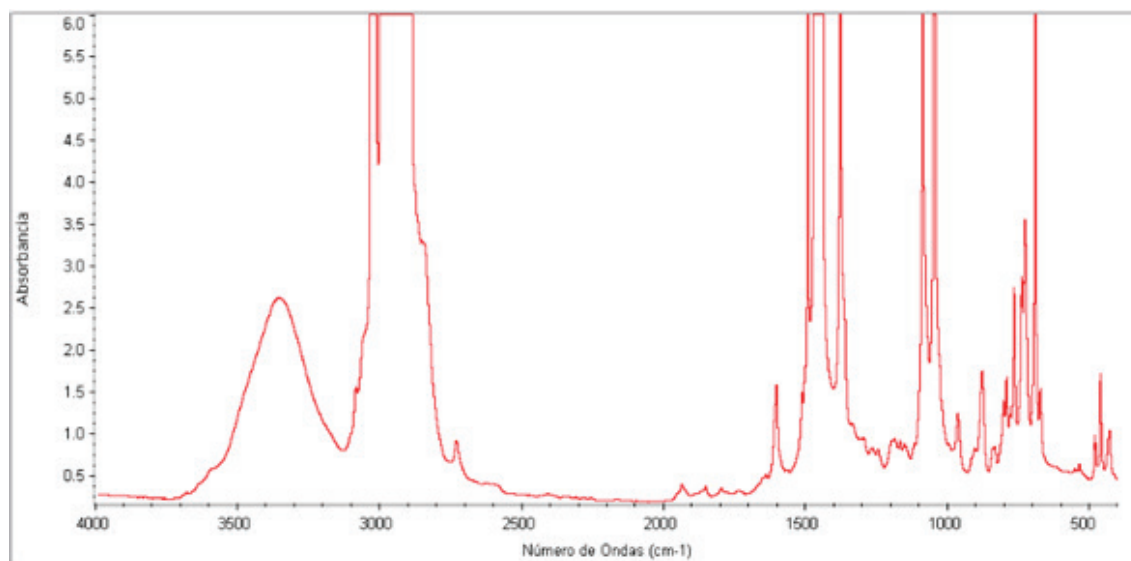
Referencia nº 2



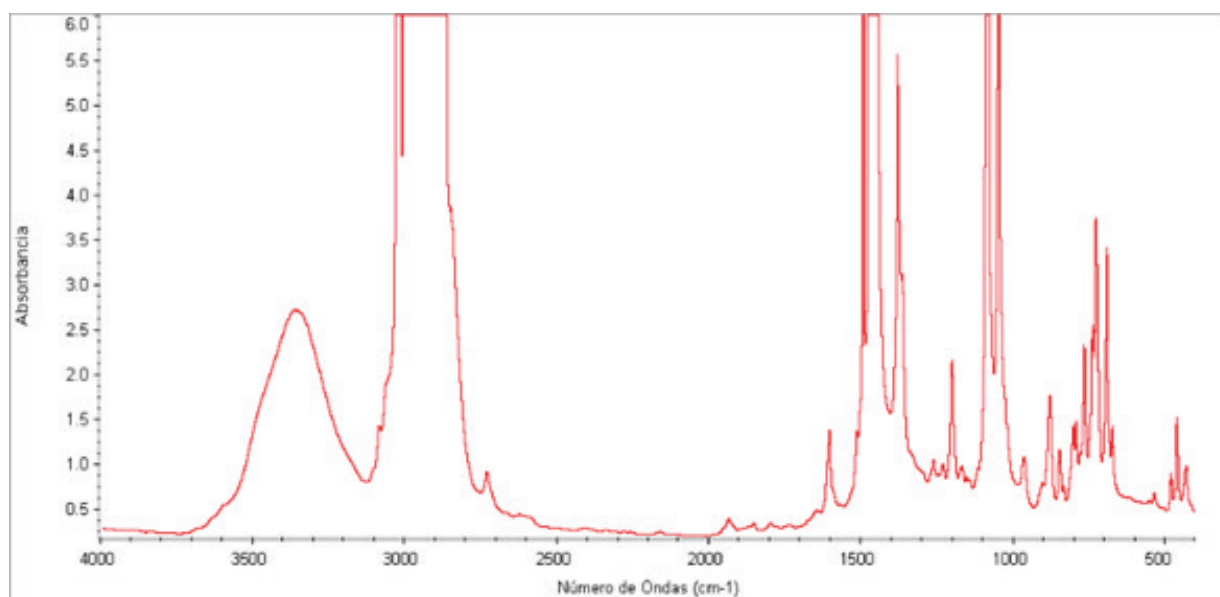
Referencia n° 3



Referencia n° 4

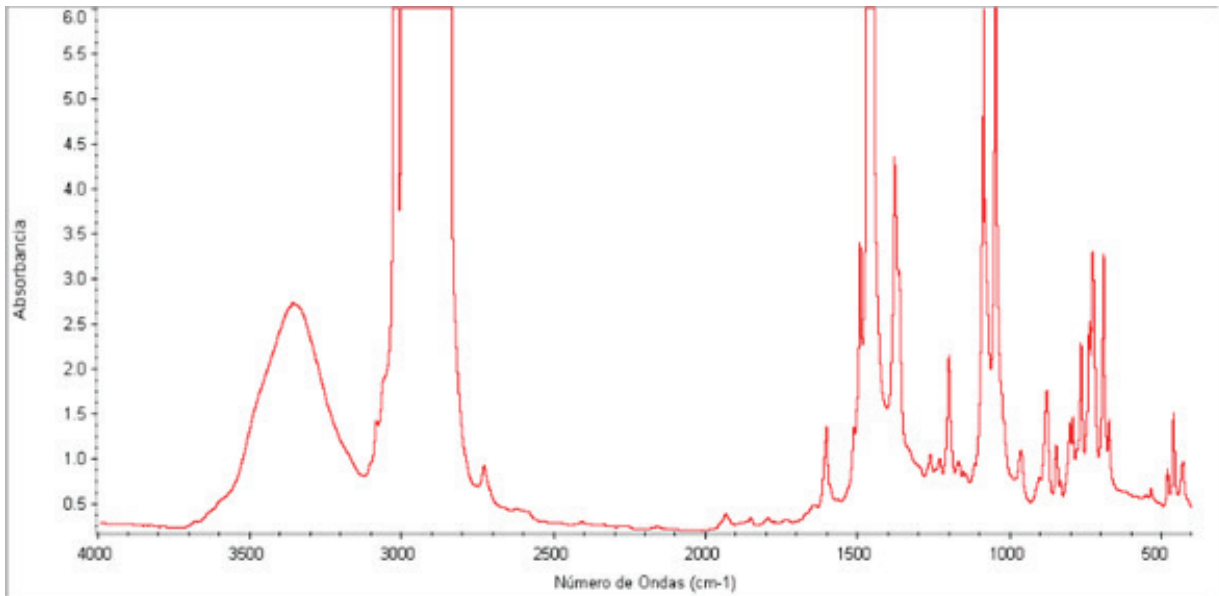


Referencia n° 5

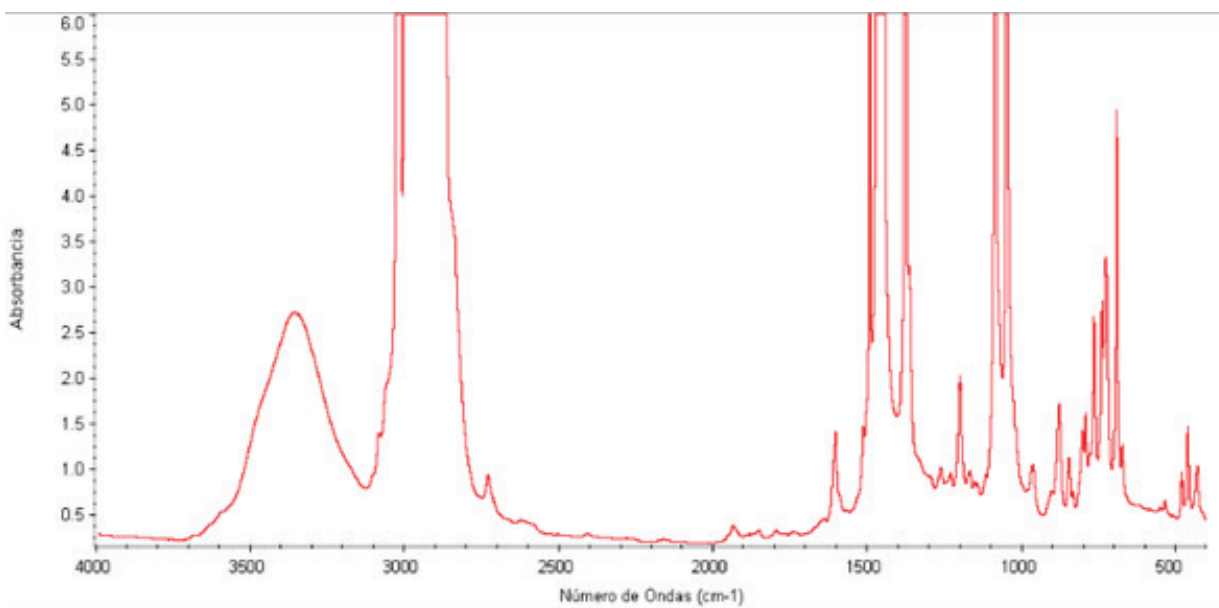


Referencia n° 6

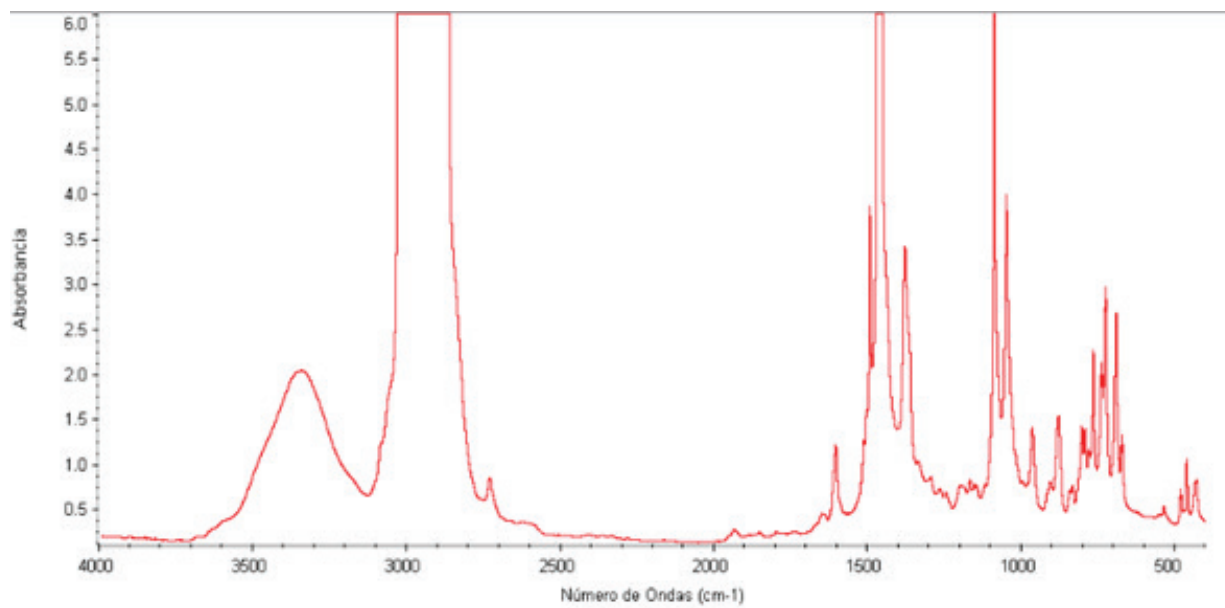




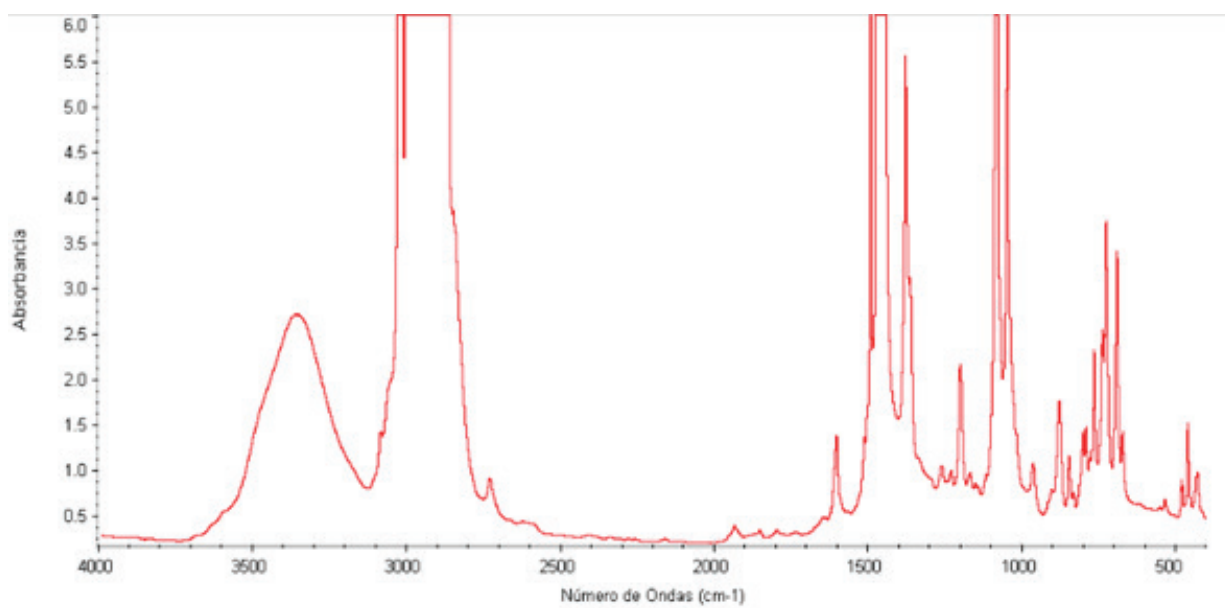
Referencia n° 7



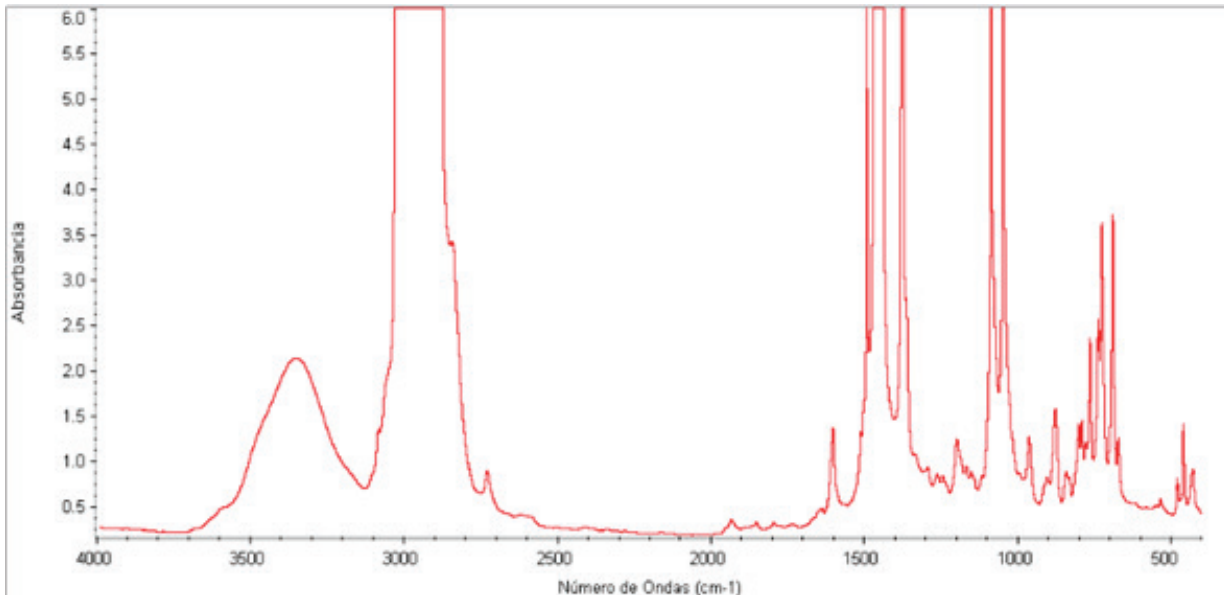
Referencia n° 8



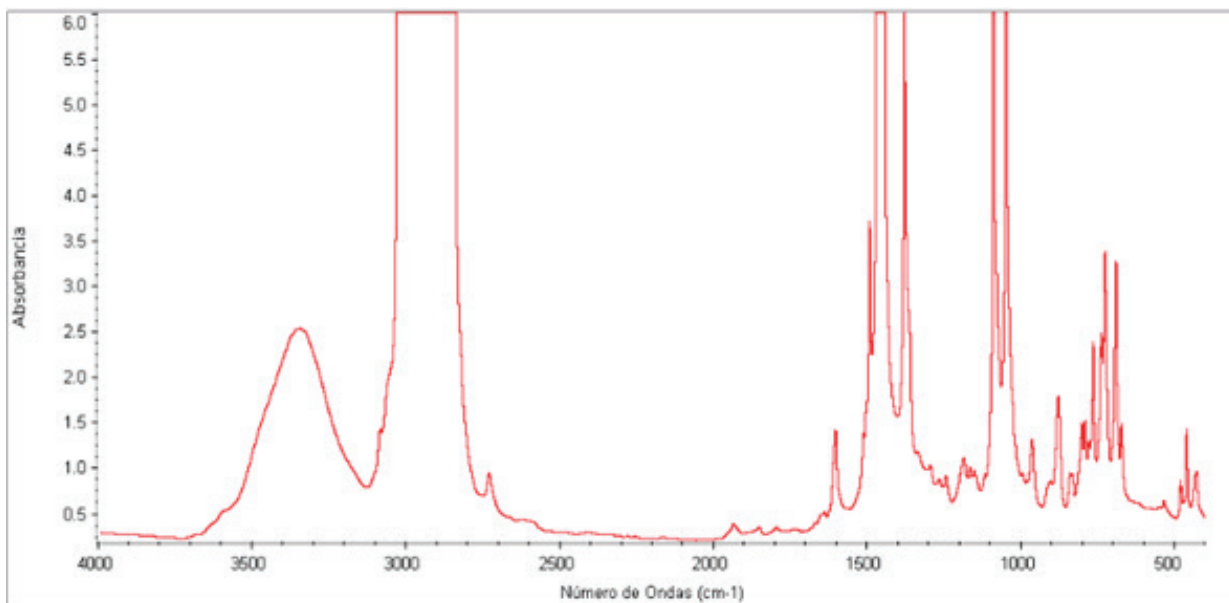
Referencia n° 9



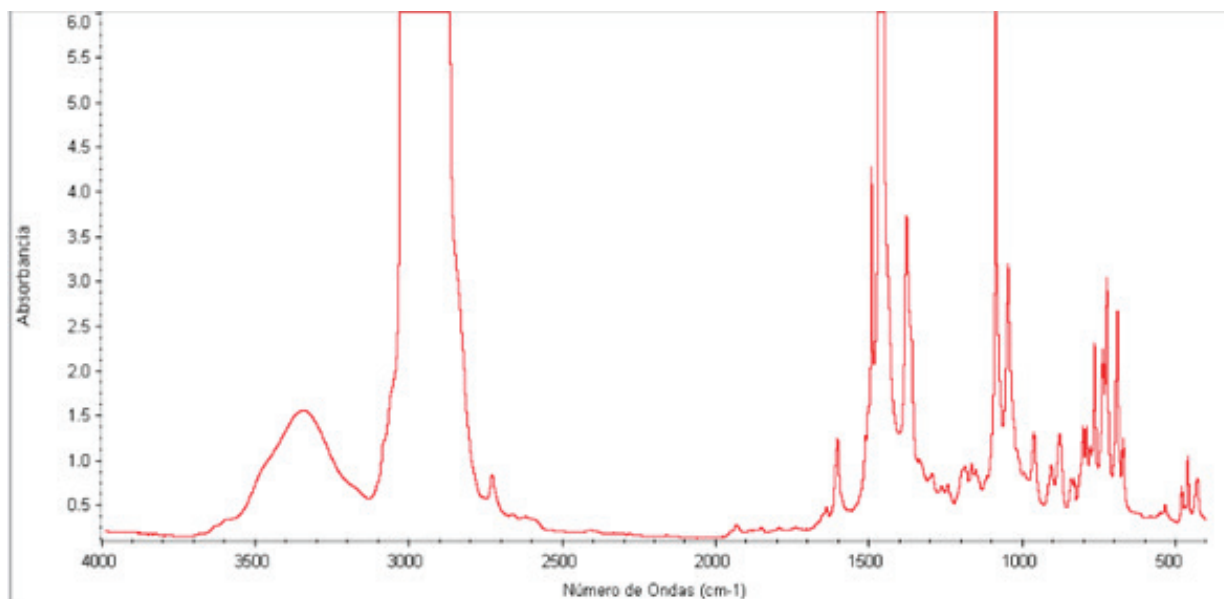
Referencia n° 10



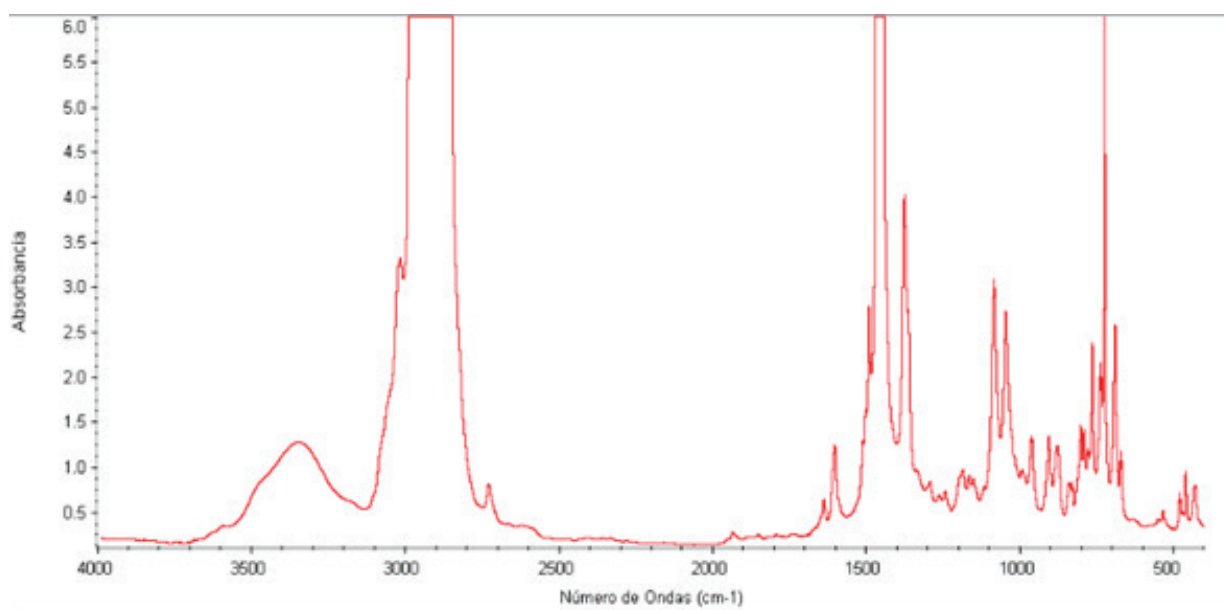
Referencia n° 11



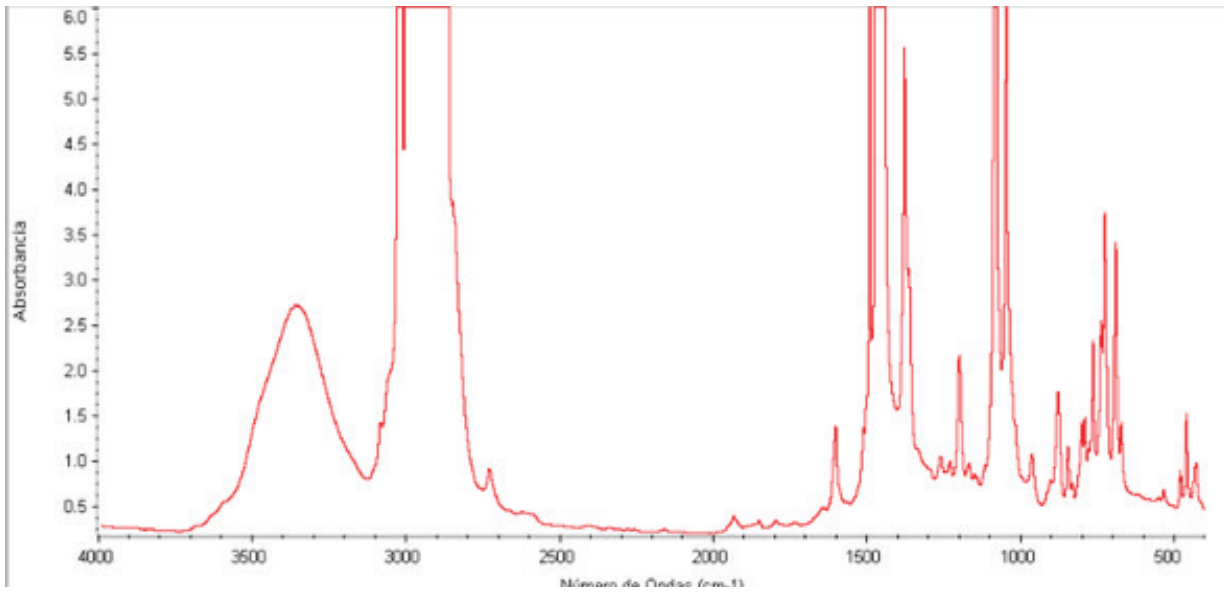
Referencia n° 12



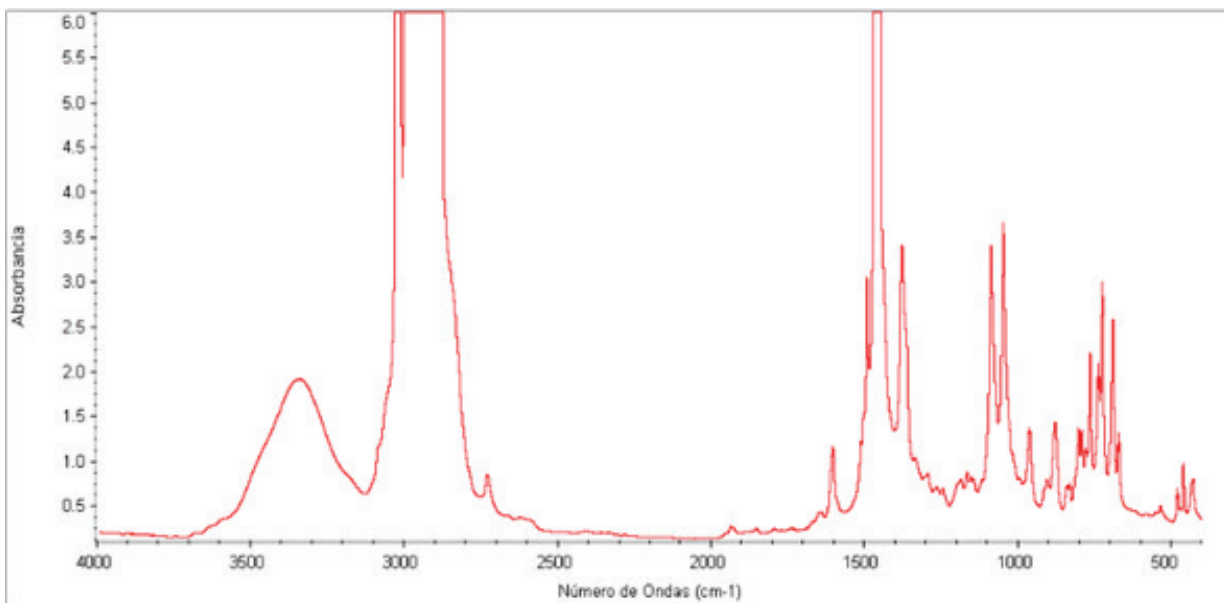
Referencia nº 13



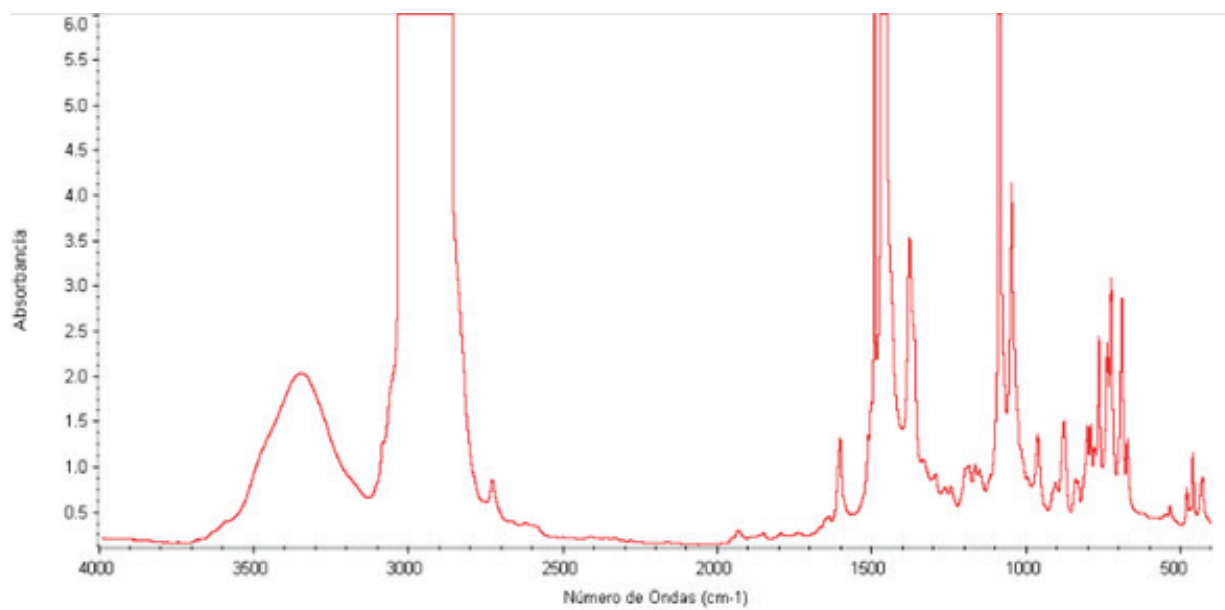
Referencia nº 14



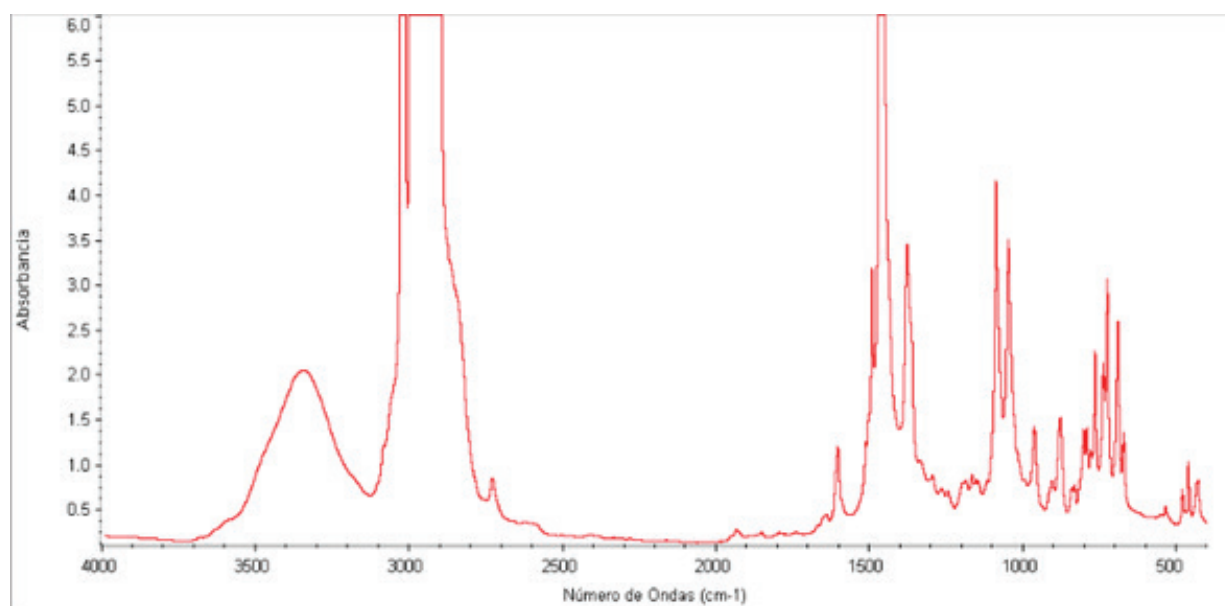
Referencia n° 15



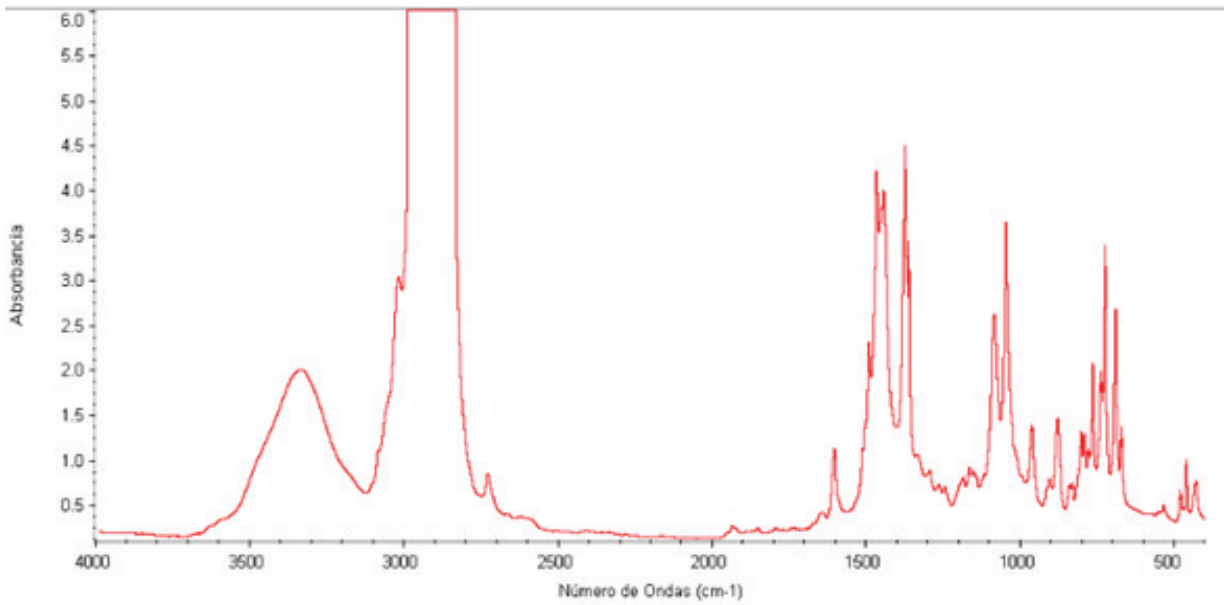
Referencia n° 16



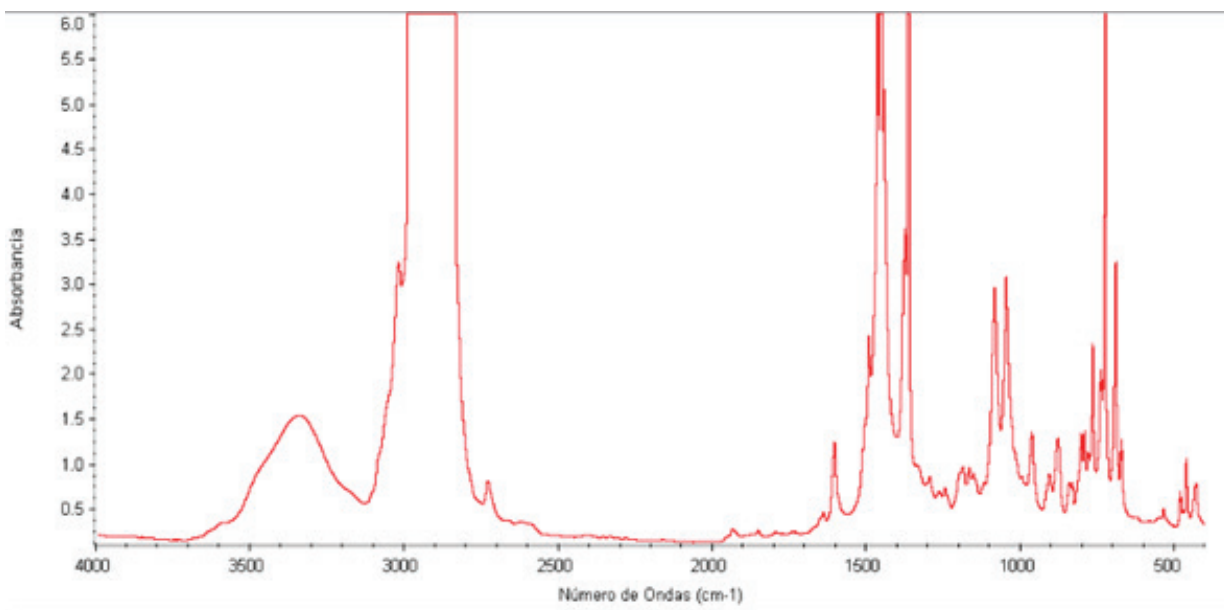
Referencia nº 17



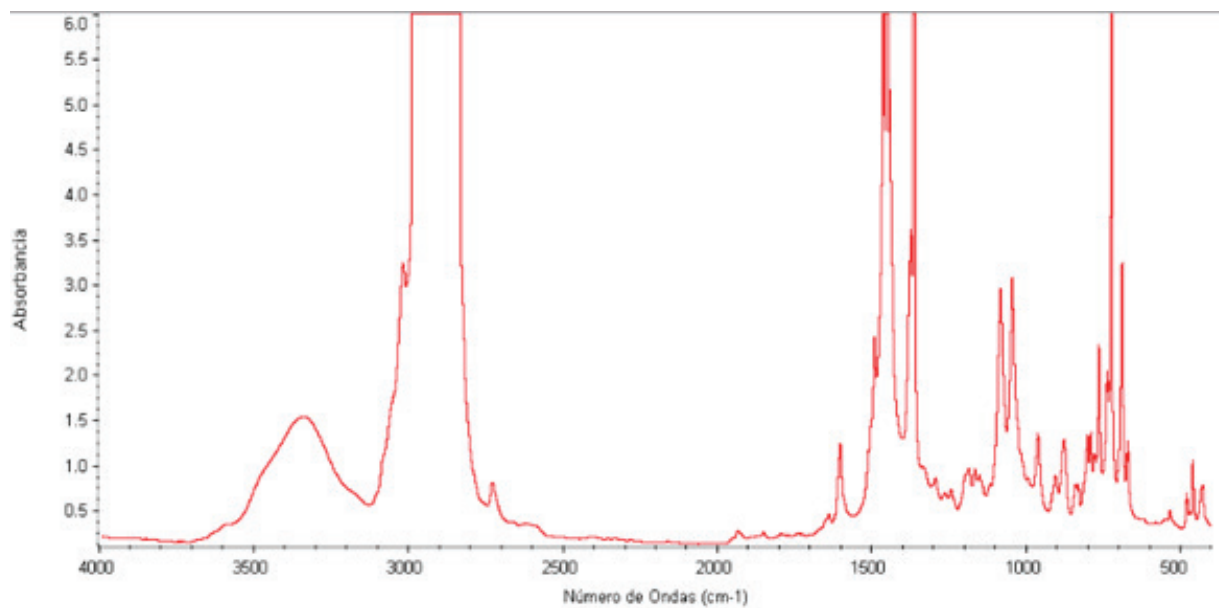
Referencia nº 18



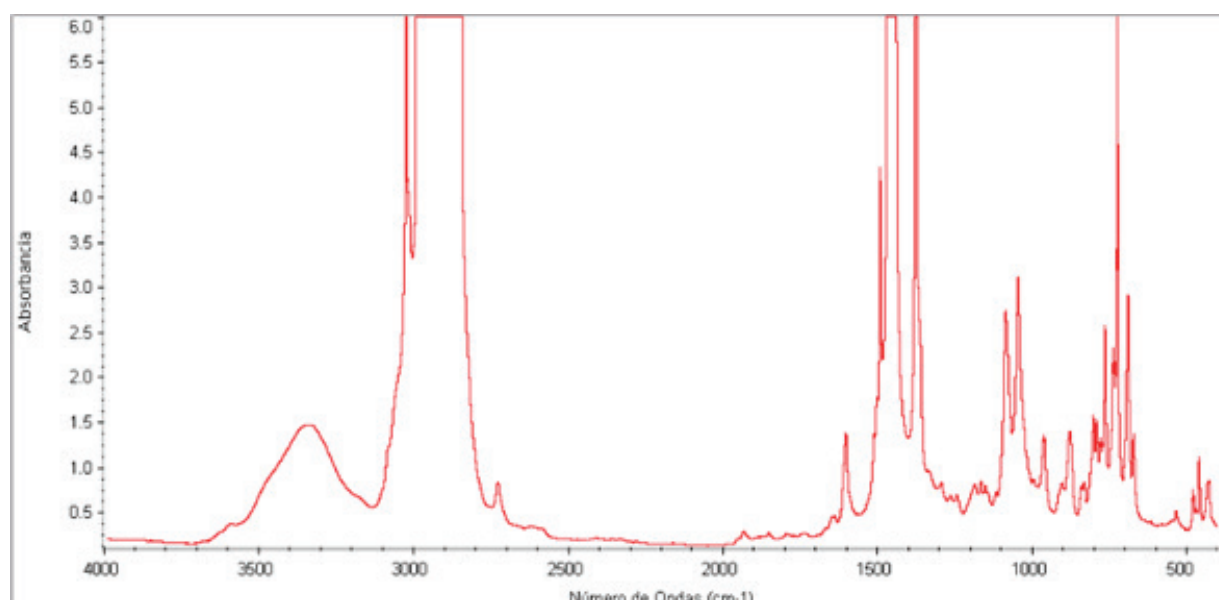
Referencia n° 19



Referencia n° 20

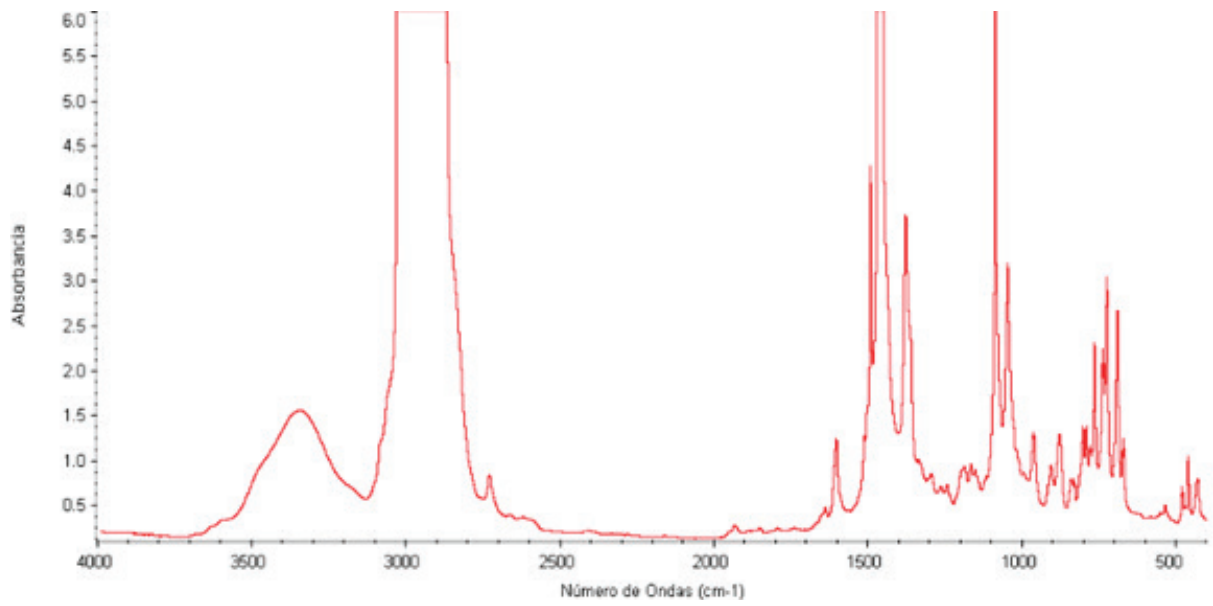


Referencia nº 21

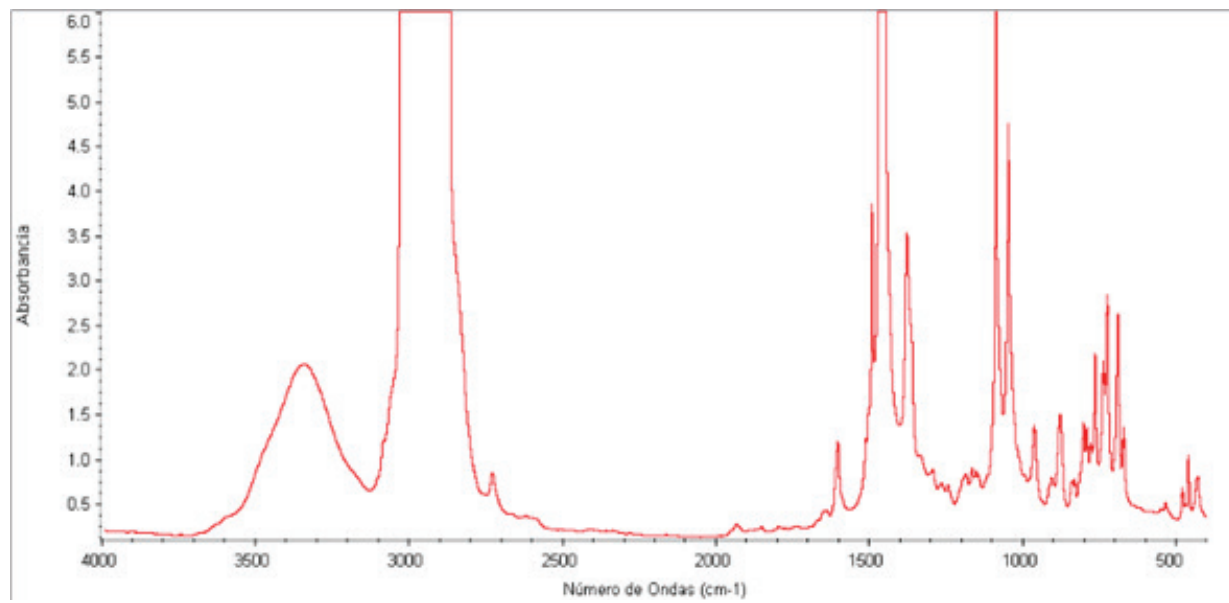


Referencia nº 22

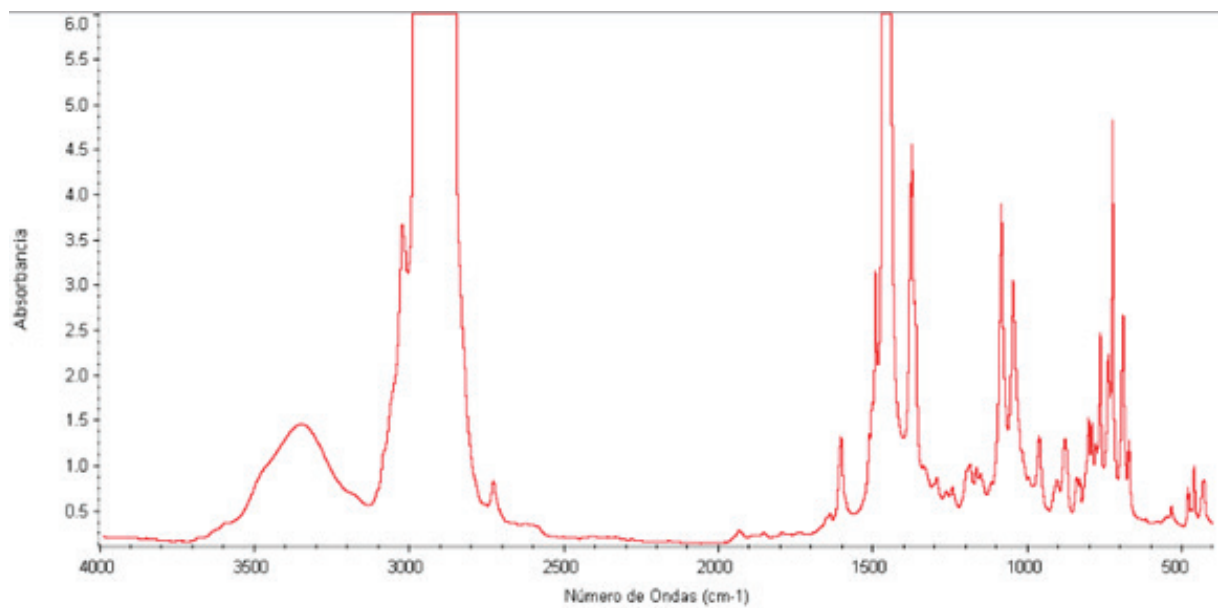




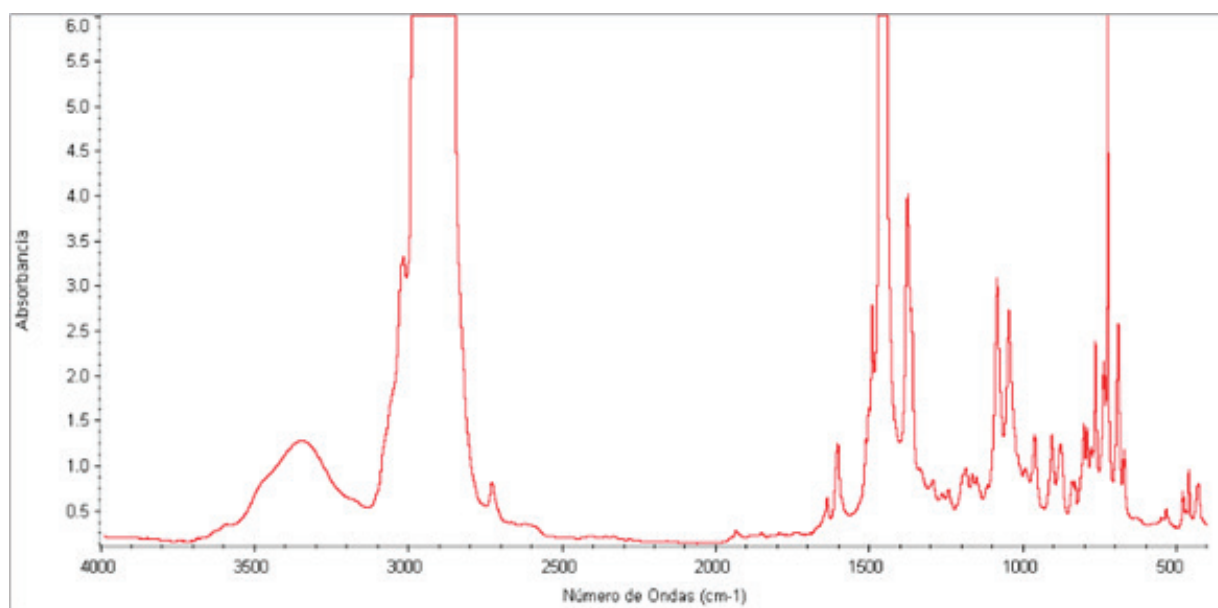
Referencia n° 23



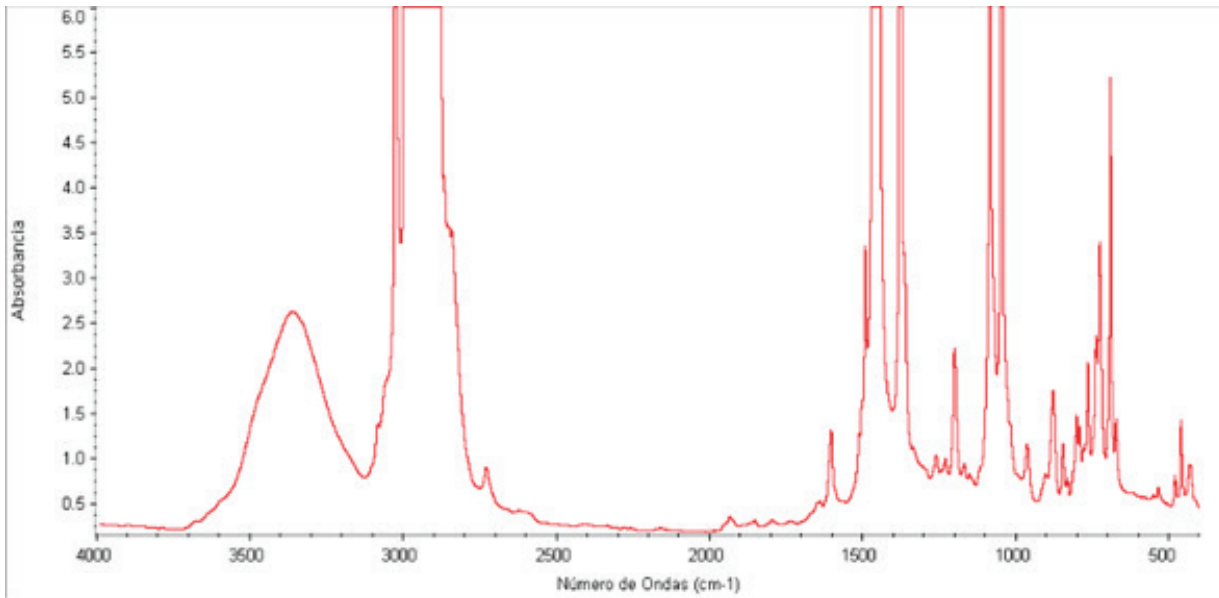
Referencia n° 24



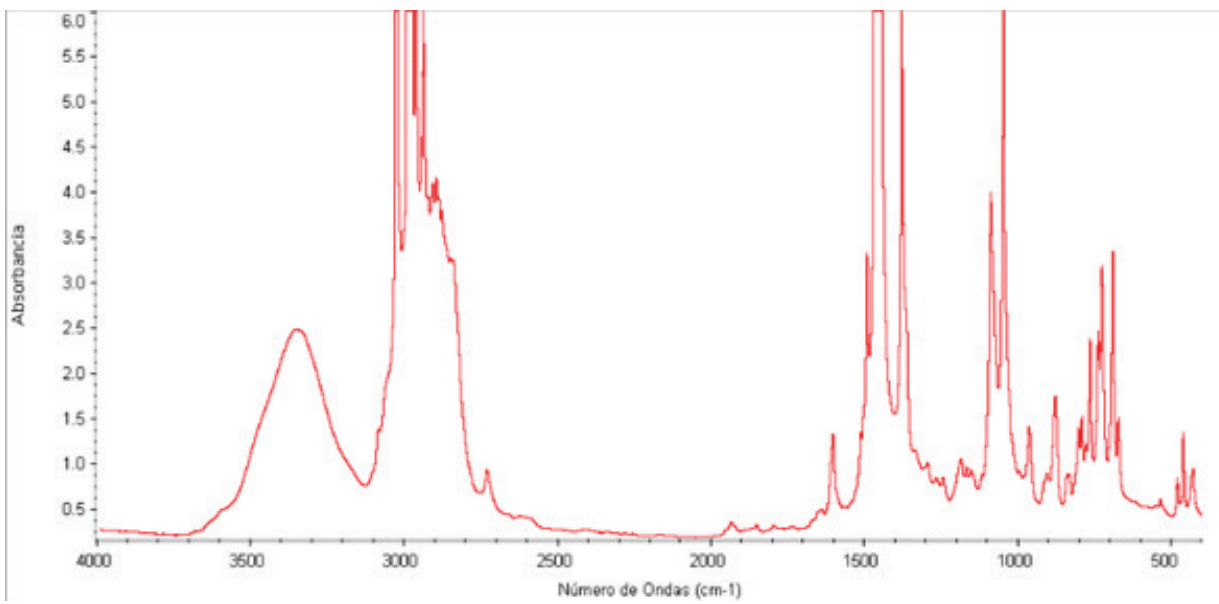
Referencia nº 25



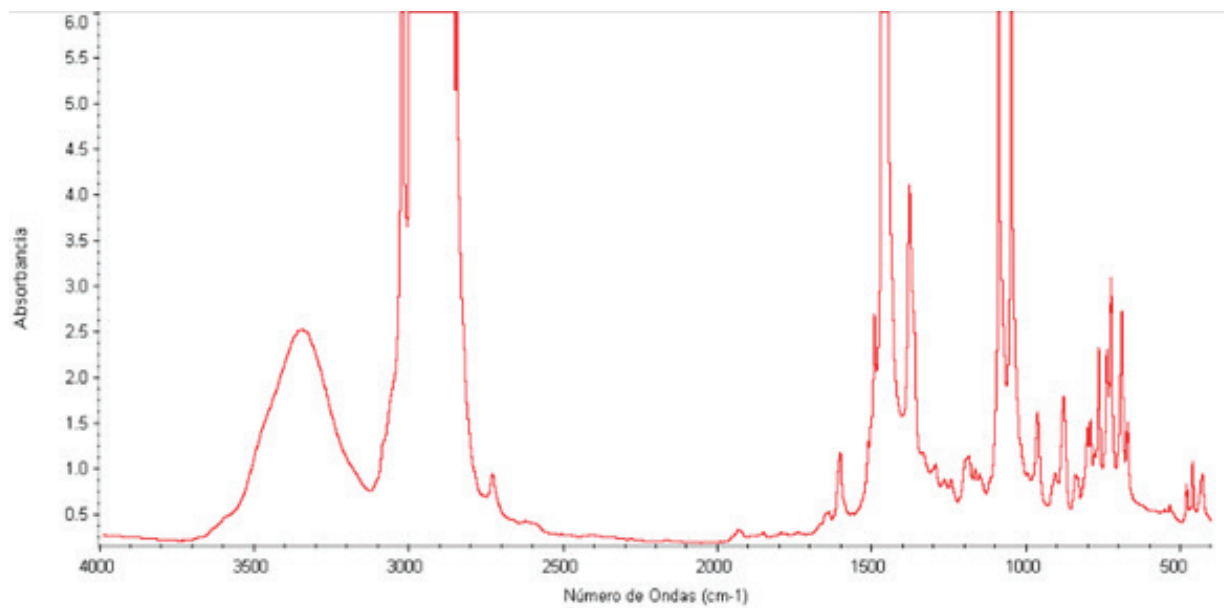
Referencia nº 26



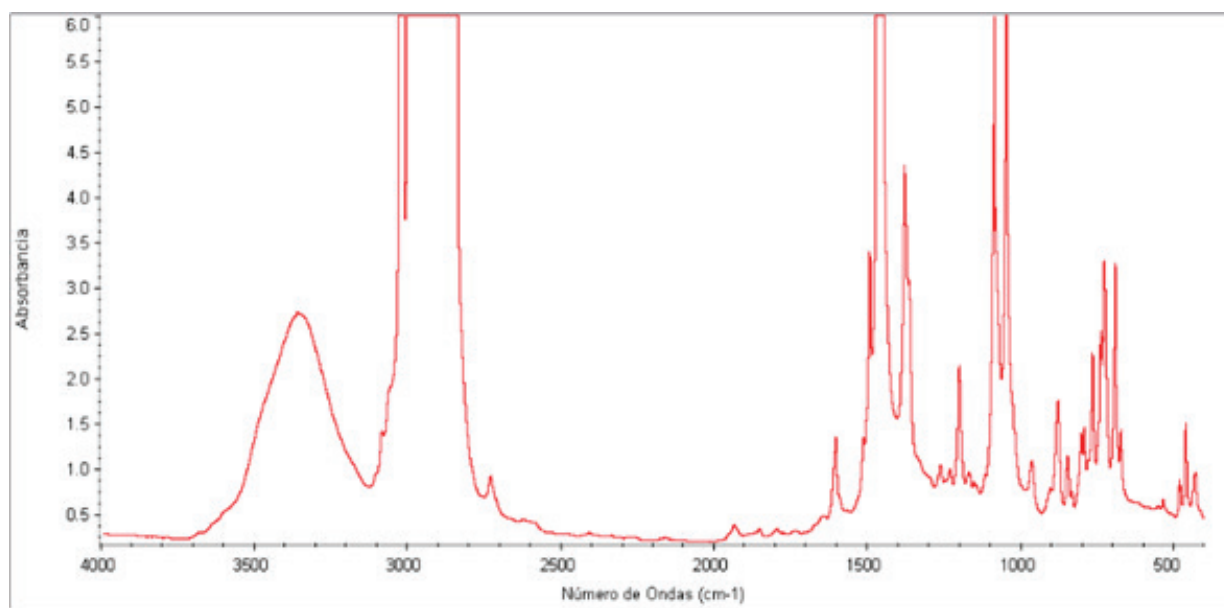
Referencia n° 27



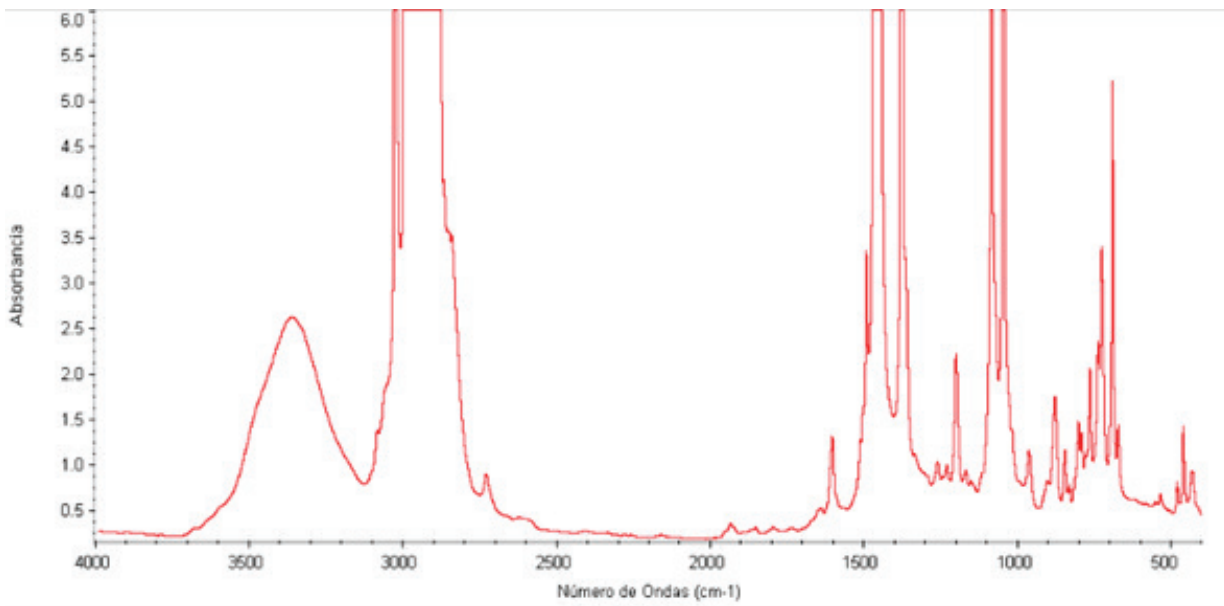
Referencia n° 28



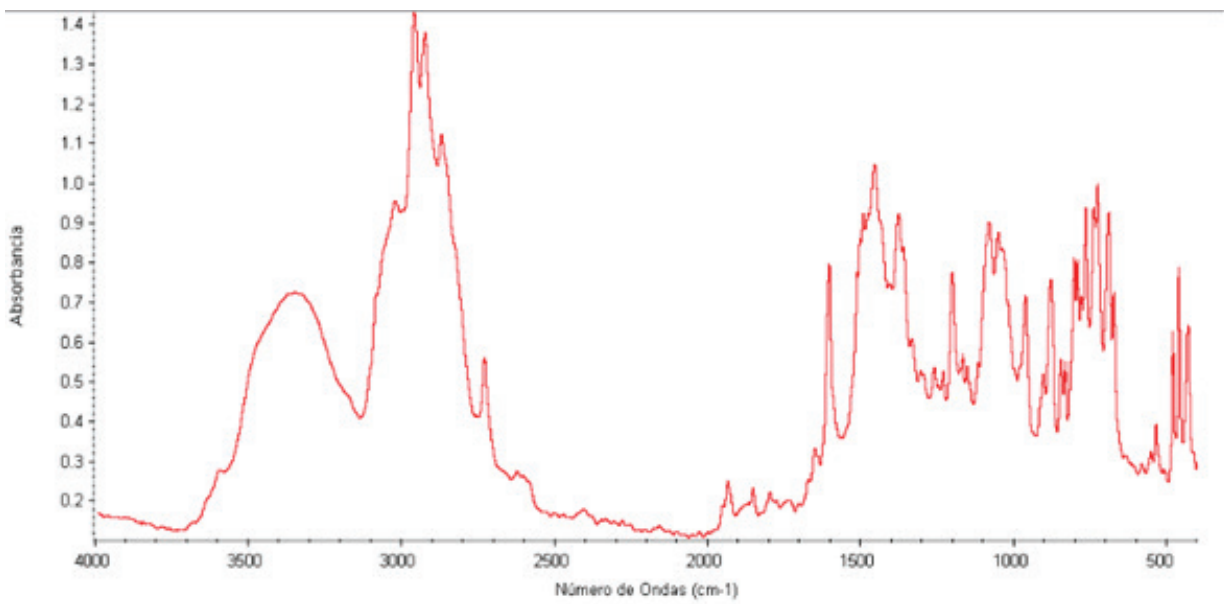
Referencia nº 29



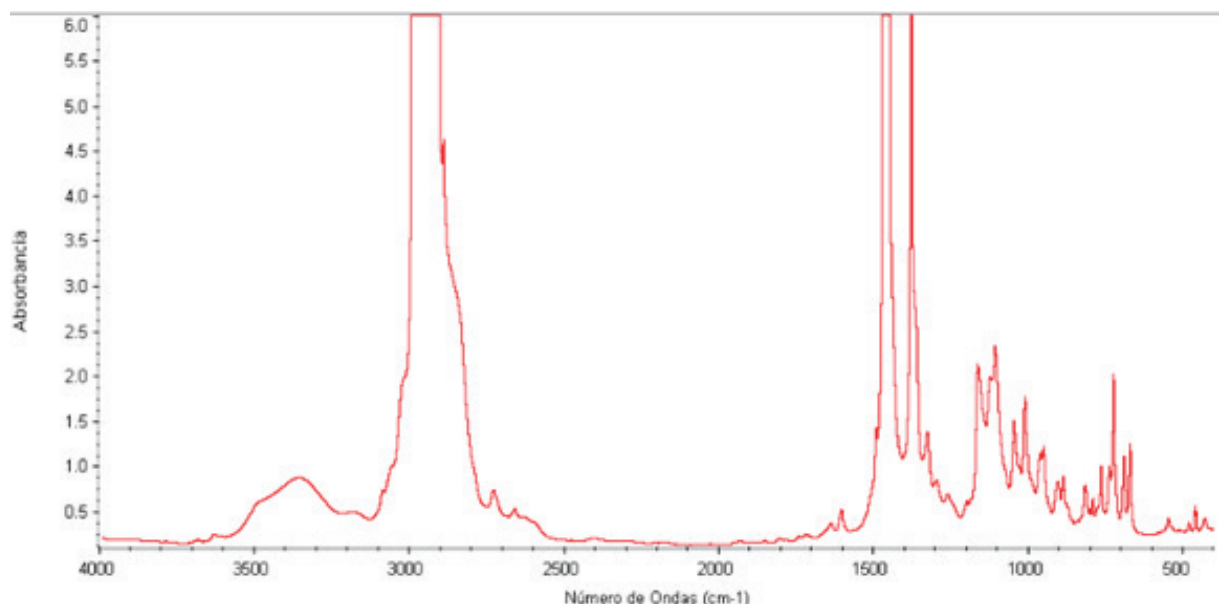
Referencia nº 30



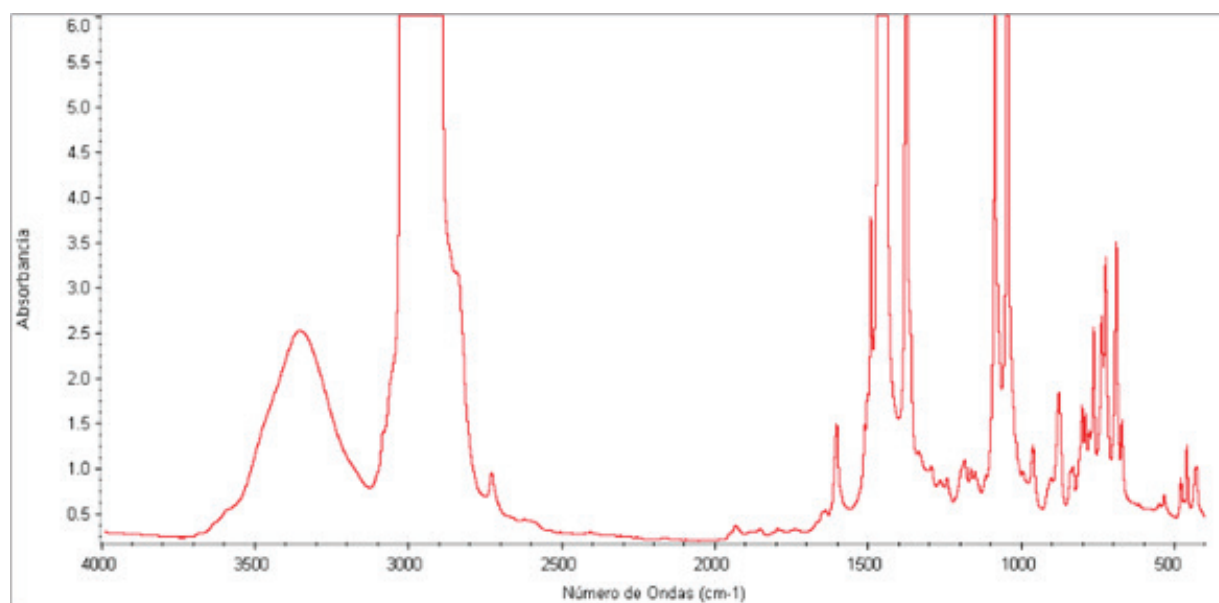
Referencia n° 31



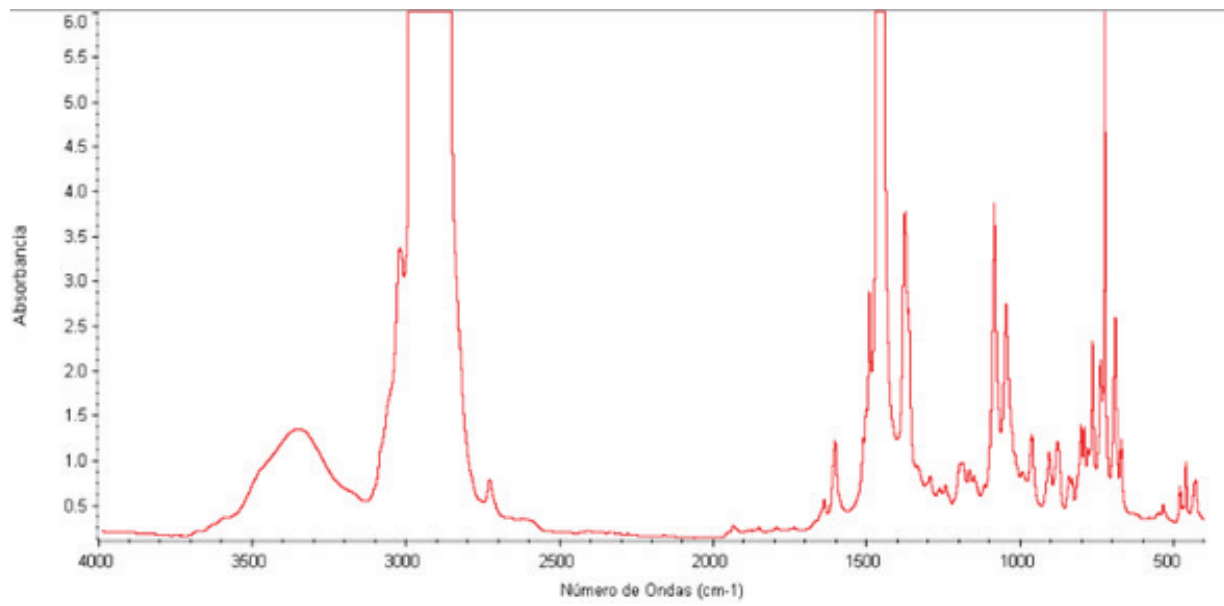
Referencia n° 32



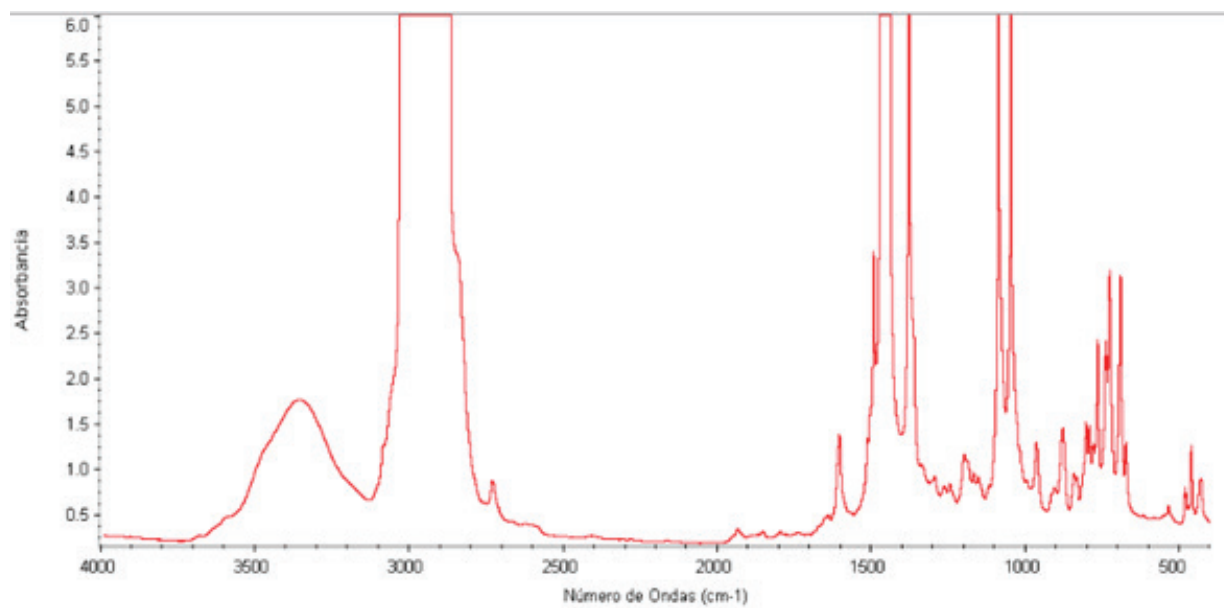
Referencia n° 33



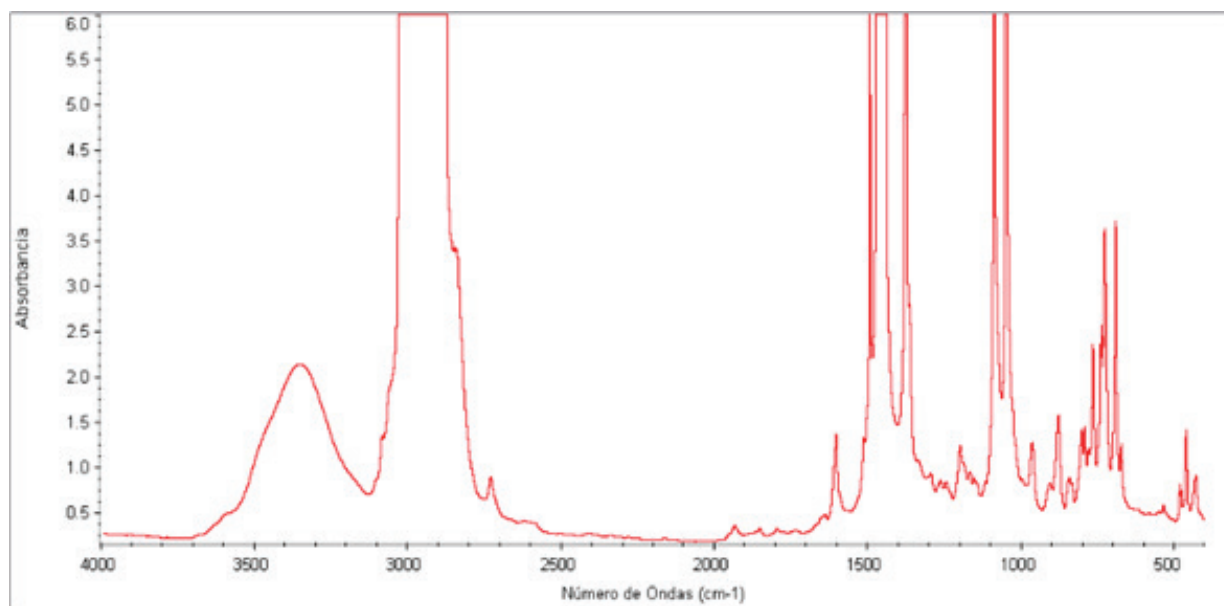
Referencia n° 34



Referencia n° 35



Referencia n° 36



Referencia nº 37