



INCALIN - Especialización en Calidad Industrial

COHORTE 2013 -2014 Trabajo Final Integrador-Francisco Javier Serra

Cuantificación de Emisiones Directas de Gases Efecto Invernadero en el CILP-Refinería de YPF S.A.

PRESENTACIÓN Trabajo Final Integrador

**TEMA Cuantificación de Emisiones Directas de Gases
Efecto Invernadero en el CILP-Refinería de YPF S.A**

**POSGRADO Especialización en Calidad Industrial
COHORTE 2013 -2014**

**INSTITUCIÓN INCALIN - Instituto de Calidad
Industrial**

ALUMNO Francisco Javier Serra



INCALIN - Especialización en Calidad Industrial

COHORTE 2013 -2014 Trabajo Final Integrador-Francisco Javier Serra

Cuantificación de Emisiones Directas de Gases Efecto Invernadero en el CILP-Refinería de YPF S.A.

INDICE DE CONTENIDOS

- 1.- PLANTEO GENERAL**
 - 1.1.- Descripción de actividades del Laboratorio
- 2.- EL COMPLEJO INDUSTRIAL LA PLATA y el PROYECTO DE DECLARACION DE EMISIONES DE GASES EFECTO INVERNADERO**
 - 2.1 DESCRIPCIÓN BÁSICA DE LA INSTALACIÓN.
 - 2.1.1 Refinación y Conversión.
 - 2.1.2 Lubricantes
 - 2.1.3 CLAB
 - 2.2 INVENTARIO Y CÁLCULOS DE LAS EMISIONES DE CO₂, CH₄, N₂O DE CILP REFINERIA.
 - 2.2.1 EMISIONES DIRECTAS DEL CILP
- 3.- ANÁLISIS INICIAL, MODELO Y HERRAMIENTAS**
 - 3.1 DIAGRAMA DE CAUSA-EFECTO
 - 3.2 ANÁLISIS FODA
 - 3.3 MODELO IMPLEMENTADO
 - 3.3.1 Doble Ciclo Combinado de la Calidad Industrial
 - 3.4 HERRAMIENTAS
 - 3.4.1 Ciclo Calidad
 - 3.4.2 Ciclo Técnico
- 4.- IMPLEMENTACIÓN DE ACCIONES**
 - 4.1 Del Muestreo
 - 4.2 De las Normas Técnicas
 - 4.3 De los Sistemas de Información
 - 4.4 De las calibraciones
 - 4.5 De las incertidumbres de las mediciones
 - 4.6 Del Aseguramiento de la Calidad de las mediciones
 - 4.6.1 Internas-Cartas Control
 - 4.6.2 Externas-Ensayos de Aptitud
 - 4.7 Seguimiento
- 5.- RESULTADOS DE LAS ACTIVIDADES y CONCLUSIONES**
- 6.- ANEXOS**
 - 6.1 –Instructivos Métodos Analíticos
 - 6.1.1 Instructivo C.C. - Agua en productos de Petróleo y Materiales Bituminosos por Destilación
 - 6.2.2 Instructivo C.C. - Azufre en productos de Petróleo por Rayos X
 - 6.2.3 Instructivo C.C. - Contenido de Cenizas en Productos de Petróleo
 - 6.2.4 Instructivo C.C. - Densidad, Densidad Relativa, o Gravedad API del Crudo y Productos de Petróleo mediante el Hidrómetro
 - 6.2 Procedimiento Especifico GC - Determinación de la Incertidumbre en los Resultados de las Mediciones del Laboratorio
- 7.- BIBLIOGRAFIA**

1.- PLANTEO GENERAL

La Cuantificación de Emisiones Directas de Gases Efecto Invernadero en el CILP-Refinería de YPF S.A. se ha definido como un objetivo estratégico de la Organización.



INCALIN - Especialización en Calidad Industrial

COHORTE 2013 -2014 Trabajo Final Integrador-Francisco Javier Serra

Cuantificación de Emisiones Directas de Gases Efecto Invernadero en el CILP-Refinería de YPF S.A.

Por la razón precedente, el CILP decide utilizar los requisitos de la norma ISO 14064-1:2006 como herramienta de gestión para el logro de dicho objetivo general.

Circunscripto a ello, establecer las bases de las actividades a implementar en el Laboratorio del CILP para el desarrollo de la cuantificación de las emisiones directas de la refinería para el inventario de emisiones de CO₂, CH₄, N₂O de acuerdo a los principios establecidos en la norma UNE-ISO 14064-1:2006 y su contribución para la certificación de la misma, es el aporte técnico y el desafío del Laboratorio.

El alcance de la presente monografía se enmarca en el modelo desarrollado por el área de Calidad del Laboratorio basado en los contenidos de la Especialidad en Calidad Industrial para responder a las actividades que el Laboratorio debe satisfacer para el alcance de los objetivos de la cuantificación de los GEI relacionados al laboratorio para el cálculo del **Poder Calorífico Inferior del Fuel Oil**, según:

Cálculo de PCI de Fuel Oil

$$\text{PCI (kcal/kg)} = 240 * [46,704 - (8,802 * \text{dens}^2 + 3,167 * \text{dens}) * (1 - 0,01 * (\%S + \%H_2O + \%cenizas)) + 0,0942 * \%S - 0,02449 * \%H_2O]$$

donde:

Dens: densidad del fuel oil

%S: contenido de azufre del fuel oil, P/P

%H₂O: contenido de agua del fuel oil, P/P

%cenizas: contenido de cenizas del fuel oil, P/P

1.1.- Descripción de actividades del Laboratorio

- Colaborar en la identificación de los puntos de muestreo.
- Implementar y/o mejorar las normas técnicas (1) de análisis, elaborar instructivos de trabajo para su desarrollo.
- Elaborar y mantener actualizado el programa de muestreo asociado a cada punto de control necesario en el cálculo de las emisiones directas. Controlar el cumplimiento del mismo.



INCALIN - Especialización en Calidad Industrial

COHORTE 2013 -2014 Trabajo Final Integrador-Francisco Javier Serra

Cuantificación de Emisiones Directas de Gases Efecto Invernadero en el CILP-Refinería de YPF S.A.

- d. Analizar las muestras enviadas por Operaciones e incorporar los resultados y cálculos derivados en la base de datos del laboratorio (LIMS-Laboratory Information Management System).
- e. Establecer el plan de calibración/verificación de los equipos analíticos asociados a dichas determinaciones. Mantener los registros de estas intervenciones.
- f. Determinar las incertidumbres de los datos analíticos reportados y enviar dicha información a Control de Gestión para su inclusión en la determinación de la incertidumbre general de las emisiones. Mantener los registros asociados a esta información.
- g. Mantener el control de los procesos definidos bajo su responsabilidad, identificar desvíos, analizar sus causas y definir acciones correctivas. Evaluar mejoras y adoptarlas cuando sea factible.

2.- EL COMPLEJO INDUSTRIAL LA PLATA y el PROYECTO DE DECLARACION DE EMISIONES DE GASES EFECTO INVERNADERO

2.1 DESCRIPCIÓN BÁSICA DE LA INSTALACIÓN.

La Refinería La Plata tiene sus plantas de procesamiento en Ensenada, provincia de Buenos Aires, República Argentina, ocupando una superficie de 350 hectáreas. Su principal actividad es la refinación de petróleo para la producción de distintos tipos de combustibles, asfaltos, lubricantes y materias primas para la industria petroquímica. Estas actividades están respaldadas por la generación y distribución de los fluidos energéticos provistos por el Departamento Energía, perteneciente a la Dirección de Producción de la Refinería.

Cuenta con un esquema de Conversión profunda, Upgrading y elaboración de Lubricantes con una capacidad de procesamiento de crudo de 189.000 bbl/d.

Es considerada, además, como una de las más importantes de América Latina.

Procesa una mezcla de crudos extraídos de las provincias patagónicas de Chubut y Santa Cruz, destinada a la elaboración de combustibles.

Los crudos que provienen de Neuquén son utilizados principalmente para elaborar lubricantes.



INCALIN - Especialización en Calidad Industrial

COHORTE 2013 -2014 Trabajo Final Integrador-Francisco Javier Serra

Cuantificación de Emisiones Directas de Gases Efecto Invernadero en el CILP-Refinería de YPF S.A.

Tiene instalaciones aptas para preparar gasolinas de calidad tan exigente como las especificadas por la EPA de USA, y gas oil como para los mercados del Brasil, Chile, Ghana, México y los Estados Unidos. Se han exportado importantes cantidades a dichos mercados en otros momentos de la economía del país.

Los lubricantes y parafinas llegan para competir en precio y calidad a Europa y la India.

Es la única de las refinerías de YPF S.A con acceso a puerto y posibilidad de importar crudos.

Por su proximidad al Complejo Industrial Ensenada posee una sinergia en el uso de mejoradores octánicos e hidrógeno de dicho Complejo.

Posee adicionalmente unidades de tratamiento de efluentes líquidos y gaseosos con el fin de reducir o eliminar los impactos ambientales de los mismos.

A continuación se describirán brevemente los procesos involucrados en los complejos donde serán estimadas las emisiones:

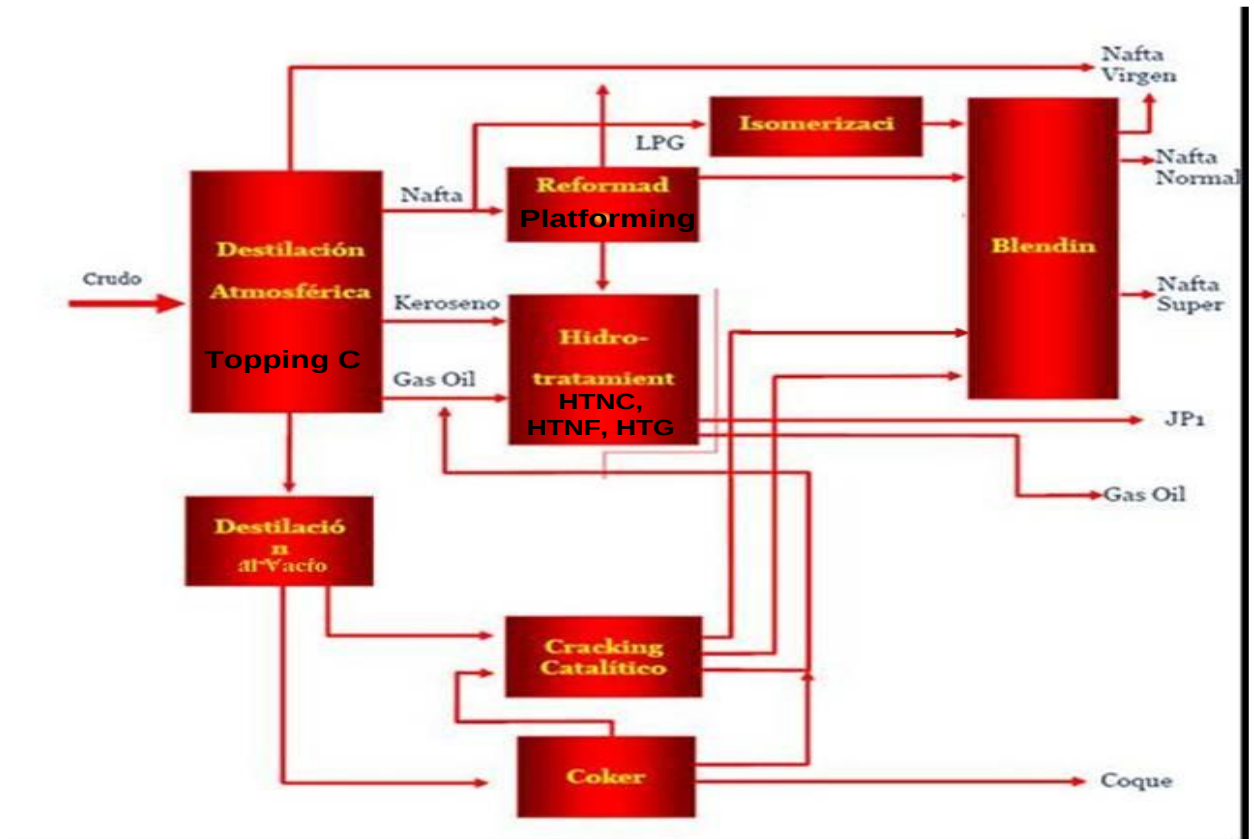
2.1.1 Refinación y Conversión.

Estos departamentos incluyen todas las unidades de elaboración de combustibles. Involucra los procesos de destilación atmosférica (Topping C), destilación al vacío (Vacío B), coke retardado (Cokes A y B), cracking catalítico (FCCA y FCCB), reformado (Platforming), hidrotratamientos (HTNC, HTNF, HTG) e isomerado de naftas (Isomerización).

La materia prima es el petróleo crudo, y los procesos se suceden de la manera mostrada en el esquema siguiente, con numerosos productos intermedios que se pueden mezclar (blending) o procesar aguas abajo para obtener diferentes calidades de productos finales.



Cuantificación de Emisiones Directas de Gases Efecto Invernadero en el CILP-Refinería de YPF S.A.

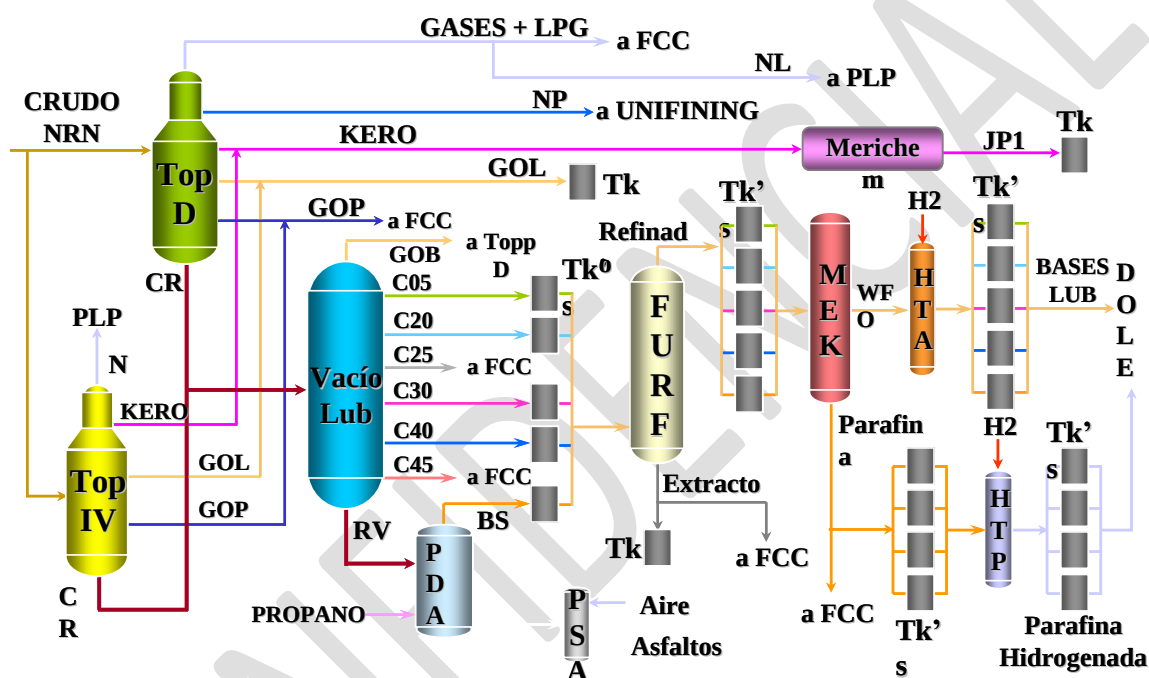


2.1.2 Lubricantes

Este departamento incluye todas las unidades de elaboración de aceites bases y derivados lubricantes, como extracto de furfural y parafinas de diferente calidad. Como productos secundarios se obtienen cortes de carga de unidades de combustibles. Involucra los procesos de destilación atmosférica (Topping 4 y D), destilación al vacío con extracciones laterales múltiples (Vacío Lubricantes), desasfaltado con propano (PDA), refinación con furfural (Furfural), desparafinado de aceites y desaceitado de parafinas (MEK), e hidrotratamiento de parafinas (HTP) y de aceites (HTA). La secuencia de dichos procesos y los productos obtenidos se muestra en el esquema siguiente:



Cuantificación de Emisiones Directas de Gases Efecto Invernadero en el CILP-Refinería de YPF S.A.



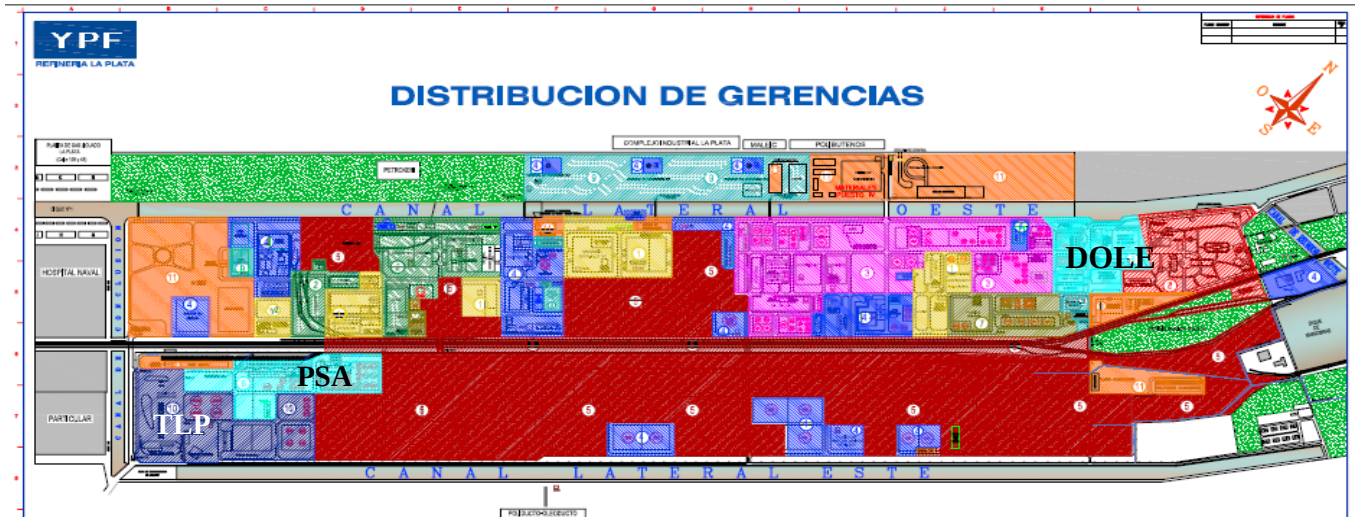
NOTA: la unidad de Soplado de Asfaltos (PSA) pertenece a la Dirección de Derivados, pero será incluida en el Inventario de CILP por estar dentro de su predio. Lo mismo sucede con la Dirección de Operación y Envasado de Lubricantes (DOLE) y Terminal La Plata (TLP), como se muestran en el esquema siguiente:



INCALIN - Especialización en Calidad Industrial

COHORTE 2013 -2014 Trabajo Final Integrador-Francisco Javier Serra

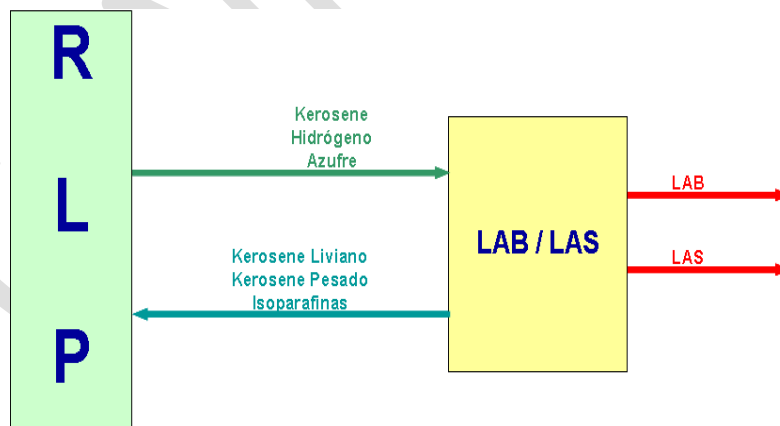
Cuantificación de Emisiones Directas de Gases Efecto Invernadero en el CILP-Refinería de YPF S.A.



2.1.3 CLAB

El complejo LAB-LAS, pertenecientes a Química, serán incluido en el Inventario de CILP.

Este departamento incluye las 5 unidades de elaboración de lineal alkil benceno (Fraccionamiento, Hydrobón, Molex, Pacol y Alkilación), y la unidad de LAS, que sulfona el LAB, el cual se vende luego a las empresas comercializadoras de detergentes. Como productos secundarios se obtienen isoparafinas que, junto con el kerosene liviano y pesado, se envían nuevamente a refinería para la formulación de gas oil o aerocombustible.





Cuantificación de Emisiones Directas de Gases Efecto Invernadero en el CILP-Refinería de YPF S.A.

2.2 INVENTARIO Y CÁLCULOS DE LAS EMISIONES DE CO₂, CH₄, N₂O DE CILP REFINERIA.

Como paso previo a la cuantificación de emisiones de GEI, es necesario identificar las **fuentes** que contribuyen a las mismas (Anexo A).

La misma supone un cálculo basado en datos de actividad medidos multiplicados por factores de emisión, estos últimos medidos o tomados de la bibliografía según el caso. El cálculo anterior se representa en forma básica para cada fuente como:

$$E = DA \times PCI \times FE \times Fox$$

Donde:

E = Emisión de CO₂ (toneladas CO₂)

DA = Dato de actividad (masa de combustible)

PCI = Poder calorífico inferior (energía/masa de combustible)

FE = Factor de emisión (masa de CO₂/energía)

Fox = Factor de oxidación (adimensional)

El dato de actividad siempre tiene asociado una medición en planta a través de un instrumento, el cual posee una denominación específica para su identificación tanto en el campo como en los sistemas de control/información. Dicha denominación se conoce como TAG.

Los datos de actividad son incorporados diariamente y en forma automática desde el sistema SPC de balance de masa del complejo en la planilla de cálculo según el detalle del apartado 4.8.1 y eventualmente corregidos conforme el apartado 4.8.2. Sólo algunos datos son obtenidos de terceras fuentes y cargados en forma manual, en cuyo caso se utilizan normalmente los valores consignados en facturas con el acumulado mensual. Esto se aplica al gas natural y las emisiones indirectas.

Los poderes caloríficos de las corrientes gaseosas los informa Laboratorio, calculado a partir de la cromatografía de los mismos y los PCI de cada componente. El del Fuel Oil se obtiene a partir de un cálculo empírico que considera la densidad, la humedad, y el contenido de azufre y cenizas, parámetros todos analizados e informados por Laboratorio con la frecuencia definida en su programa de análisis CILP-PRGA-7. Dicha información reside en el Sistema de Gestión Documental SGD anexada bajo el nombre Gases Efecto Invernadero/Mecanismo de Desarrollo Limpio en el programa de análisis.



INCALIN - Especialización en Calidad Industrial

COHORTE 2013 -2014 Trabajo Final Integrador-Francisco Javier Serra

Cuantificación de Emisiones Directas de Gases Efecto Invernadero en el CILP-Refinería de YPF S.A.

Por su parte, el factor de emisión puede ser obtenido experimentalmente en la planta, a través de determinaciones analíticas del laboratorio o utilizarse factores constantes obtenidos de la bibliografía para corrientes de proceso similares. En nuestro caso, a excepción de la emisión de regeneradores, en las restantes emisiones directas se tomarán valores de la Guía de Parámetros Ambientales (pág.38 de revisión 3-08/08/2005).

El CILP utiliza ambos criterios (medición o dato bibliográfico) y será puntualizado cuál ha sido elegido en cada fuente.

Adicionalmente a los factores anteriormente mencionados, el CILP utiliza otro factor de corrección asociado a una menor eficiencia en la combustión. Dicho factor se denomina factor de oxidación (FOx), su valor es constante e igual a 0,995. Este dato se obtiene de la Guía de Parámetros Ambientales (pág.38 de revisión 3-08/08/2005).

Como criterio general, se puede clasificar el **tipo de emisión** en dos categorías principales:

- a) **Emisiones directas:** Se consideran emisiones directas aquellas procedentes de fuentes cuya propiedad o control corresponde a la compañía. YPF S.A contabiliza en su inventario todas las emisiones directas de CO₂, CH₄, N₂O originadas por operaciones incluidas dentro de los límites establecidos. Las fuentes de emisiones directas son las comprendidas dentro de las siguientes sub-categorías:
 - i. **Emisiones de combustión:** sólo se incluyen las procedentes de fuentes estacionarias en el inventario de GEI de la compañía. En el caso del inventario de GEI de las áreas verificadas según la norma ISO 14064
- b) **Emisiones Indirectas:** Se consideran emisiones indirectas aquellas que, siendo consecuencia de la actividad de YPF S.A, ocurren desde fuentes cuya propiedad o control corresponde a una tercera parte. Para ello se utilizan factores de emisión con la máxima particularización posible para cada área geográfica donde se opera. Las emisiones indirectas de CO₂, CH₄, N₂O que se contabilizan en el inventario de GEI son las siguientes:
 - i. Emisiones asociadas a compras de energía eléctrica a una tercera parte.



INCALIN - Especialización en Calidad Industrial

COHORTE 2013 -2014 Trabajo Final Integrador-Francisco Javier Serra

Cuantificación de Emisiones Directas de Gases Efecto Invernadero en el CILP-Refinería de YPF S.A.

- ii. Emisiones asociadas a compras de vapor a una tercera parte, discriminando las que se compran a otras unidades de negocios (Química), que serán enteadas al conciliar el inventario de la empresa en su conjunto.
- iii. Emisiones asociadas a la compra de Hidrógeno a las unidades de Química-Ensenada. Aunque por criterios de ISO 14064 la inclusión de emisiones indirectas es voluntaria, es objetivo de YPF S.A y requisito por procedimientos corporativos la inclusión de este tipo de emisiones en los inventarios.

Como resumen, podemos segregar los cálculos de la siguiente manera:

- Cálculo basado en los datos de actividad de CO₂ para las fuentes: hornos, calderas y antorchas, y emisiones indirectas. Se efectúan de acuerdo a las fórmulas enunciadas en el punto 4.4; para el caso de las emisiones de antorcha, no corresponde considerar el poder calorífico.
- Cálculo basado en correlaciones específicas para las fuentes: vehículos propios y carretillas.
- Cálculo basado en la medición continua para las fuentes: existe un medidor de concentración de CO₂ en la chimenea de cada regenerador con el cual se calculará de manera más exacta la emisión de dichas fuentes. Con los datos medidos de concentración de CO₂, O₂ y contaminantes, y de caudales de aire de entrada al regenerador, se calcula el CO₂ emitido. Las fórmulas utilizadas son las siguientes:

$$\text{Emisión CO}_2 = Q_{fg} * [CO_2]$$

$$Q_{fg} = N_2 \text{ en aire} / \text{cte.}$$

$$N_2 \text{ en aire} = Q_{\text{aire}} / ([N_2] + [NOx])$$

$$[N_2] = \{1 - ([CO] + [SO_2] + [NOx] + [O_2] + [CO_2])\}$$

$$\text{--- > Emisión CO}_2 = \frac{Q_{\text{aire}} * [CO_2]}{\{1 - ([CO] + [SO_2] + [NOx] + [O_2] + [CO_2])\} + [NOx]}$$

donde: - las concentraciones son medidas por analizadores continuos
 - el caudal de aire se mide con placa de orificio
 - el valor constante surge de las ecuaciones de los gases ideales, conversiones de unidades y compensaciones de p y T.



INCALIN - Especialización en Calidad Industrial

COHORTE 2013 -2014 Trabajo Final Integrador-Francisco Javier Serra

Cuantificación de Emisiones Directas de Gases Efecto Invernadero en el CILP-Refinería de YPF S.A.

Las conversiones de aire húmedo (medido) a aire seco se efectúan con curvas experimentales extraídas del Módulo de Cálculo de Emisiones Gaseosas (definidas por el EFIG-USEPA)

Tomando como referencia la definición de “flujos fuente de minimis” de la Decisión 2007/589/CE, se podrán excluir de la cuantificación aquellas fuentes que emitan conjuntamente **como máximo 1000 t de CO₂ por año o que contribuyan en menos de un 2% a las emisiones anuales totales de CO₂.** Para excluirlas se tomará como referencia este inventario año 2010, y en adelante se revisará anualmente que no haya habido modificaciones que puedan suponer un cambio de la importancia relativa de estas fuentes.

2.2.1 EMISIONES DIRECTAS DEL CILP.

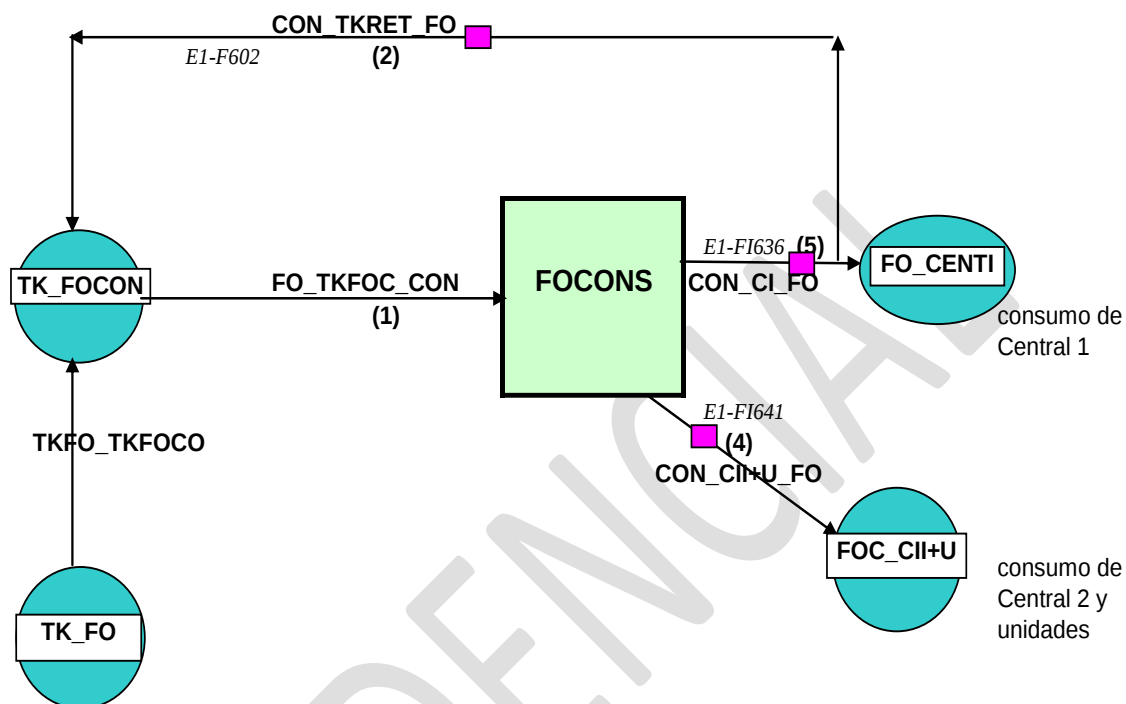
Las fuentes directas de emisión del CILP son las siguientes:

1. **Fuel Oil: almacenado en los tanques de Energía y distribuido desde allí a todos los hornos y calderas del Complejo.**
2. **Gas residual a consumo:** es la mezcla de gases de planta producidos por las unidades que va a consumo de hornos y calderas., descontado lo quemado en las antorchas (gas venteado). Si bien este gas tiene diferentes puntos de mezcla, su valor global se puede conocer a partir de la calidad de los productores. Su poder calorífico inferior se determina de manera global para toda la producción de gas a consumo.

FUEL OIL:



Cuantificación de Emisiones Directas de Gases Efecto Invernadero en el CILP-Refinería de YPF S.A.



- (5) : másico consumo Central I
(4) : másico consumo Central II+unidades
(2) : másico retorno
(1) : suma másicos (4) y (5) menos másico retorno (2)

$$\text{FO CONSUMO} = (\text{corriente 4} + \text{corriente 5} - \text{corriente 2})$$

Para Fuel oil:

$$E_{\text{CO}_2} = \text{DA} \times \% \text{C} \times (\text{PM}_{\text{CO}_2} / \text{PAC}) \times \text{FOX}$$

Donde:

E_{CO_2} = Dato de emisión de CO_2 (toneladas de CO_2)

DA = Dato de actividad (toneladas fuel oil)

%C = Porcentaje de carbono (toneladas de carbono/tonelada de fuel oil)



INCALIN - Especialización en Calidad Industrial

COHORTE 2013 -2014 Trabajo Final Integrador-Francisco Javier Serra

Cuantificación de Emisiones Directas de Gases Efecto Invernadero en el CILP-Refinería de YPF S.A.

PMCO₂= Peso Molecular Del CO₂ (Gr/mol)

PAC= Peso atómico del Carbono (gr/mol)

FOX= Factor de oxidación (adimensional)

$$E_{CH_4} = DA \times PCI \times FE_{CH_4}$$

Donde:

E_{CH₄}= Dato de emisión de CH₄ (toneladas de CH₄)

DA= Dato de actividad (toneladas fuel oil)

FE_{CH₄}= Factor de emisión para CH₄ por combustión (tonelada CH₄/ tonelada de fuel oil)

PCI= Poder calorífico inferior (GigaJoules/tonelada oil)

$$E_{N_2O} = DA \times PCI \times FE_{N_2O}$$

Donde:

E_{N₂O}= Dato de emisión de CH₄ (toneladas de N₂O)

DA= Dato de actividad (toneladas fuel gas)

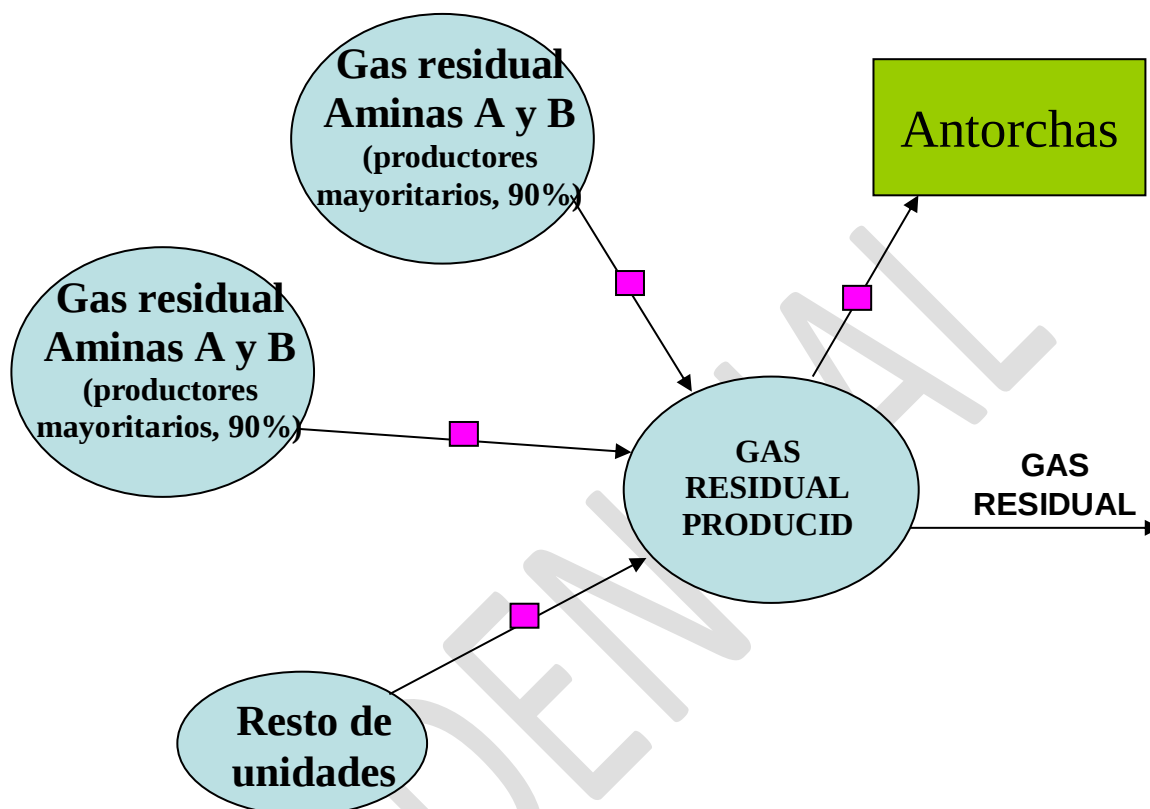
FE_{N₂O}= Factor de emisión para CH₄ por combustión (tonelada N₂O/ tonelada de fuel gas)

PCI= Poder calorífico inferior (GigaJoules/tonelada fuel oil)

- GAS RESIDUAL:



Cuantificación de Emisiones Directas de Gases Efecto Invernadero en el CILP-Refinería de YPF S.A.



$$\text{GR CONSUMO} = \text{GR AminasA} + \text{GR AminasB} + \text{GR otras unidades} - \text{Gas venteo Antorchas}$$

Para gas residual:

$$E_{\text{CO}_2} = \text{DA} \times \% \text{C} \times (\text{PM}_{\text{CO}_2} / \text{PAC}) \times \text{FOX}$$

Donde:

E_{CO_2} = Dato de emisión de CO_2 (toneladas de CO_2)

DA= Dato de actividad (toneladas gas residual)

%C= Porcentaje de carbono (toneladas de carbono/tonelada de gas residual)

PM_{CO_2} = Peso Molecular Del CO_2 (Gr/mol)

PAC= Peso atómico del Carbono (gr/mol)

FOX= Factor de oxidación (adimensional)



INCALIN - Especialización en Calidad Industrial

COHORTE 2013 -2014 Trabajo Final Integrador-Francisco Javier Serra

Cuantificación de Emisiones Directas de Gases Efecto Invernadero en el CILP-Refinería de YPF S.A.

$$E_{CH_4} = DA \times PCI \times FE_{CH_4}$$

Donde:

E_{CH_4} = Dato de emisión de CH_4 (toneladas de CH_4)

DA = Dato de actividad (toneladas gas residual)

FE_{CH_4} = Factor de emisión para CH_4 por combustión (tonelada CH_4 / tonelada de gas residual).

PCI = Poder calorífico inferior (GigaJoules/tonelada gas residual)

$$E_{N_2O} = DA \times PCI \times FE_{N_2O}$$

Donde:

E_{N_2O} = Dato de emisión de CH_4 (toneladas de N_2O)

DA = Dato de actividad (toneladas gas residual)

FE_{N_2O} = Factor de emisión para CH_4 por combustión (tonelada N_2O / tonelada de gas residual)

PCI = Poder calorífico inferior (GigaJoules/tonelada gas residual)

3.- ANÁLISIS INICIAL, MODELO Y HERRAMIENTAS

El Laboratorio toma conocimiento del alcance del proyecto y eleva la propuesta sobre las incumbencias sobre las que puede generar aportes significativos y positivos.

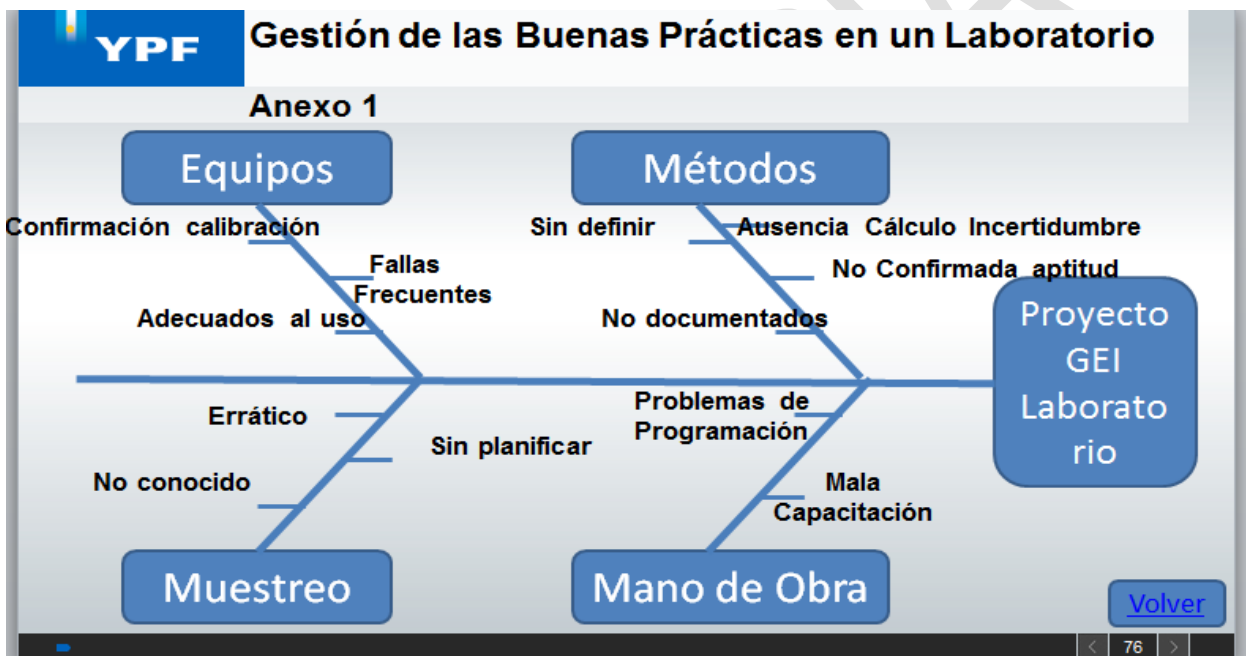
Estas incumbencias, relacionadas a las actividades a cumplimentar mencionadas en la descripción al inicio de esta monografía, se valoran internamente en base a un análisis combinado entre el diagrama de Causa-Efecto de Ishikawa (para agrupar las actividades del



Cuantificación de Emisiones Directas de Gases Efecto Invernadero en el CILP-Refinería de YPF S.A.

objetivo estratégico) y el análisis FODA para describir la situación real al momento inicial y generar una plataforma para lograr proyectarse a la situación deseada

3.1 DIAGRAMA DE CAUSA-EFECTO



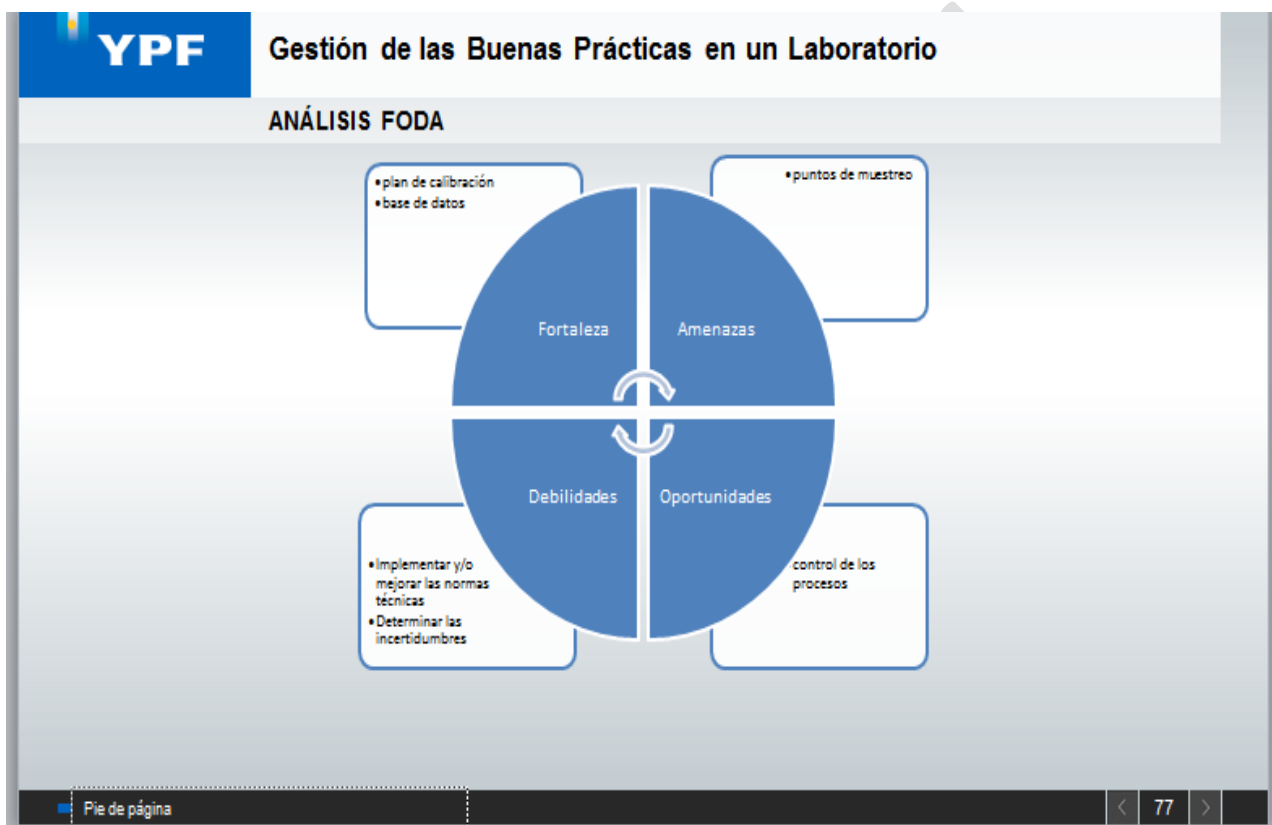


INCALIN - Especialización en Calidad Industrial

COHORTE 2013 -2014 Trabajo Final Integrador-Francisco Javier Serra

Cuantificación de Emisiones Directas de Gases Efecto Invernadero en el CILP-Refinería de YPF S.A.

3.2 ANÁLISIS FODA





3.3 MODELO IMPLEMENTADO

Del análisis de situación inicial (FODA) se desprenden claramente aquellas actividades que requirieron especial atención y sobre las cuales se implementaron acciones concretas.

No obstante y previamente al desarrollo de las acciones se trabajó sobre la necesidad de modelar un esquema de trabajo que contemplara herramientas de gestión de la calidad y técnicas, como corrientes afluentes que desemboquen como un modelo cuyo aporte sea el de brindar un enfoque sistémico sobre la manera que el laboratorio pueda gestionar de ahora en más sus desafíos.

Esta necesidad de desarrollar un modelo con estas características se basa en la historia cultural de nuestra organización, donde la gestión de la calidad como ciencia “blanda” y las actividades técnicas como ciencias “duras”, han sido hasta el momento divergentes.

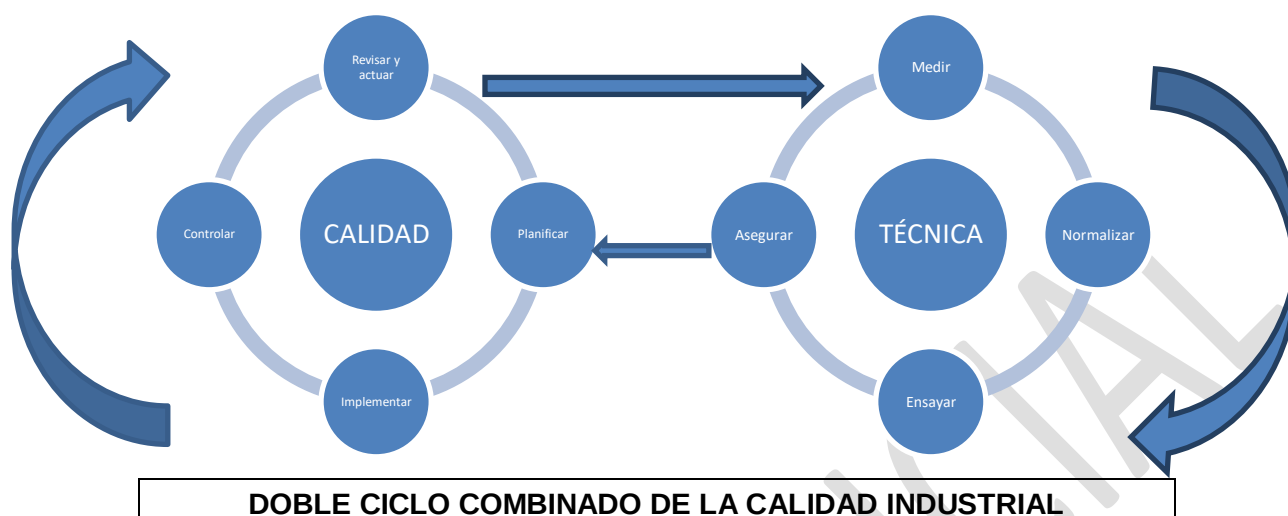
Se trabajó sobre el concepto de poseer un modelo, cuya visión la aporta la filosofía del Incalin, de instaurar entre la gestión de la calidad y la gestión técnica un solo motor, traccionado por ambas, y que estuvieran enlazados hacia la convergencia.

3.3.1 Combinado de la Calidad Doble Ciclo Industrial

Llamamos en el Laboratorio a este concepto, como “Doble Ciclo Combinado de la Calidad Industrial”; y lo concebimos como la respuesta hacia una eficaz gestión de la calidad industrial para dar respuesta a los desafíos permanentes de dar sustentabilidad a un área como la nuestra.



Cuantificación de Emisiones Directas de Gases Efecto Invernadero en el CILP-Refinería de YPF S.A.



El ciclo de la Calidad consiste en que todas las actividades son previamente planificadas para luego implementar lo planificado, continuar con una instancia de controlar la eficaz implementación y finalmente una revisión que todo lo anterior nos provea un marco adecuado para actuar.

Logrado que el ciclo de la calidad satisfaga las expectativas, esto se traduce en motorizar las mediciones de las magnitudes inherentes en el laboratorio, con el ciclo técnico. Se busca que nuestras mediciones estén basadas en criterios científicos, nos basamos en métodos normalizados, verificando el cumplimiento del alcance de los mismos para realizar las pruebas de ensayo sobre las muestras solicitadas en nuestros programas de acuerdo de servicios, asegurando la calidad de nuestras mediciones.

Con este ciclo técnico cerrado, logramos mantener traccionado con ambos ciclos la **calidad de la gestión de nuestras mediciones**

Cuando existan dudas u oportunidades de mejorar la calidad técnica de nuestras mediciones, suspendemos la tracción sobre nuestro sistema del ciclo técnico y damos lugar al ciclo de calidad. Nuestro Ciclo Combinado gira de esta manera nuevamente para fortalecer nuestra competencia técnica en base a cifras, datos y/o hechos.

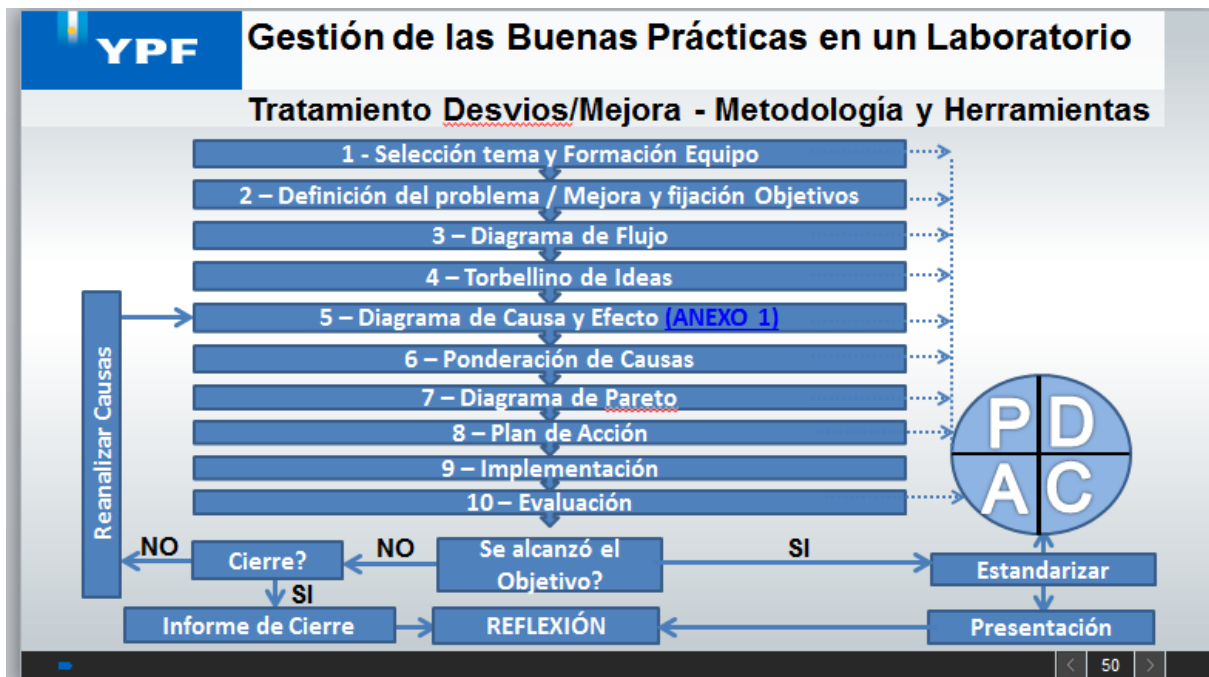
3.4 HERRAMIENTAS

3.4.1 Ciclo Calidad

Para lograr el enfoque sistémico del ciclo, en el laboratorio hemos seleccionado de las múltiples herramientas de la calidad, las que consideramos las más apropiadas a nuestra cultura organizacional y que nos garanticen la facilidad de su implementación para estandarizar su utilidad.



Cuantificación de Emisiones Directas de Gases Efecto Invernadero en el CILP-Refinería de YPF S.A.



3.4.2 Ciclo Técnico.

Para lograr el enfoque sistémico del ciclo, en el laboratorio desarrollamos herramientas y criterios técnicos para nuestras mediciones:

Así:

MEDICIÓN: Realizar las mediciones propuestas con el equipo de medición disponible y el conocimiento del personal técnico. Múltiples metodologías analíticas. Instancia de medir sin informar, adquisición de conocimiento técnico.

NORMALIZACIÓN: Implementación y desarrollo de Técnicas normalizadas por asociaciones reconocidas (ASTM, UOP, IRAM, IP, ISO, UNE, DIN, etc) de la mediciones, búsqueda bibliográfica de mejores técnicas y prácticas de la industria.



INCALIN - Especialización en Calidad Industrial

COHORTE 2013 -2014 Trabajo Final Integrador-Francisco Javier Serra

Cuantificación de Emisiones Directas de Gases Efecto Invernadero en el CILP-Refinería de YPF S.A.

PRUEBA: Desarrollo de métodos seleccionados de la Normalización, Selección de equipamiento adecuado para alcanzar el grado de precisión del método normalizado (Calibración, Material y/o patrones de referencia, Plan de Calibración) con Personal Competente. Confirmación de ensayo (pruebas de repetibilidad y precisión intermedia, entre analistas).

Cálculo de incertidumbre de la medición. Finalmente, alta de la nueva metodología en el laboratorio.

ASEGURAMIENTO DE LA CALIDAD (de las mediciones)

INTERNA: mediante la implementación de cartas de control, verificaciones con materiales de referencia

EXTERNA: Participación de ensayos de aptitud de las magnitudes (interlaboratorios)





INCALIN - Especialización en Calidad Industrial

COHORTE 2013 -2014 Trabajo Final Integrador-Francisco Javier Serra

Cuantificación de Emisiones Directas de Gases Efecto Invernadero en el CILP-Refinería de YPF S.A.

4.- IMPLEMENTACIÓN DE ACCIONES

De análisis de causa-efecto y análisis FODA, y de la implementación del modelo de ciclo combinado (PDCA-MNPQ), se describen a continuación los temas desarrollados con las necesidades de actuación y los indicadores asociados.

Nota: algunos de los resultados de dichas acciones se documentan como anexos de la monografía para que la extensión de la misma no dificulte el seguimiento del trabajo

4.1 Colaborar en la identificación de los puntos de muestreo. Amenaza

Estado actual: Errático, poco claro y no sistemático.

Estado deseado: Planificación de puntos de muestreo, trazabilidad de los mismos

Acción: Desarrollar un Programa de Muestreo documentado y con la información necesaria consolidada (Métodos Analíticos-Cálculos de Incertidumbre).

Indicadores: Numero de muestras programadas/Numero de muestras analizadas*100

Objetivo 85% minimo

Se visualiza en la siguiente página, la materialización del contenido necesario preestablecido, en el PROGRAMA DE ANÁLISIS como el acuerdo de servicio entre el Laboratorio y el Departamento de Medio Ambiente. Desde el punto de vista de la satisfacción del cliente, y referenciando al Modelo de Kano, este documento superó las expectativas que tenía el cliente para el acuerdo, por la concentración de temas y contenidos del mismo. El CILP “exportó” la forma de acuerdo de servicio al resto de los complejos industriales de YPF de Luján de Cuyo en Mendoza (CILC) y de Plaza Huincul en Neuquén (CIPH).



INCALIN - Especialización en Calidad Industrial

COHORTE 2013 -2014 Trabajo Final Integrador-Francisco Javier Serra

Cuantificación de Emisiones Directas de Gases Efecto Invernadero en el CILP-Refinería de YPF S.A.



CILP REFINO-DEPARTAMENTO DE MEDIO AMBIENTE		REVISIÓN:	2	Fecha Vigencia desde:		27/05/2013						
				Fecha Vigencia hasta:		27/05/2015						
PROGRAMA DE ANÁLISIS-GASES EFECTO INVERNADERO (GEI)												
PRODUCTO	ANÁLISIS	MÉTODO DE ANÁLISIS	INCERTIDUMBRE DE LA MEDICIÓN	FRECUENCIA								
			Desde 27/12/2012 Hasta 27/12/2014	HORA	LU	MA	MI	JU	VI	SA	DO	
Entrada Aminas FCCA (Entrada E760)	Poder Calorífico Inferior, Kcal/m3	CG-EN 15984	2,50%	08:00					X			
Residual FCCB				08:00						X		
Residual Coke A				08:00		X						
Residual Coke B				08:00		X						
Salida Aminas A (Salida E760)				08:00				X				
Salida Aminas B				08:00						X		
Fuel Oil CONSUMO en Tanque de Usina	Densidad, gr/cm3	ASTM D1298	0,00085 gr/cm3	En cada Extracción de Tanque								
	Agua, % en volumen	ASTM D95	0,14 % en volumen	En cada Extracción de Tanque								
	Azufre, % en peso	ASTM D4294	0,0236 % en peso	En cada Extracción de Tanque								
	Cenizas, % en peso	ASTM D482	0,0036 % en peso	Mensual								
PROGRAMA DE ANÁLISIS-MECANISMO DE DESARROLLO LIMPIO (MDL)												
PRODUCTO	ANÁLISIS	MÉTODO DE ANÁLISIS	INCERTIDUMBRE DE LA MEDICIÓN	FRECUENCIA								
			Desde 27/12/2012 Hasta 27/12/2014	HORA	LU	MA	MI	JU	VI	SA	DO	
Salida Compresor C300 - Coke A	Poder Calorífico Inferior, Kcal/m3	CG-EN 15984	2,50%	08:00	X							
	Densidad Relativa al Aire, CNPT	CG-EN 15984	2,30%	08:00	X							
Salida Compresor C100/C200 - Topping D	Poder Calorífico Inferior, Kcal/m3	CG-EN 15984	2,50%	08:00	X							
	Densidad Relativa al Aire, CNPT	CG-EN 15984	2,30%	08:00	X							
Observaciones: 1)El cálculo de la estimación de las Incertidumbres en las mediciones se revisa con una frecuencia de dos años coincidente con la fecha de vencimiento del presente acuerdo. 2)CG-Cromatografía Gaseosa. 3) CNPT-Condiciones Normales de Presión y Temperatura												
REVISARON:											HOJA	

4.2 Implementar y/o mejorar las normas técnicas (1) de análisis, elaborar instructivos de trabajo para su desarrollo.

Estado actual: Solo definidas las magnitudes a medir, Sin definir métodos normalizados. Falta de Instructivos Documentados

Estado deseado: Utilización de métodos normalizados y comparables

Acción: Implementar Técnicas Analíticas Normalizadas para medir

Poder Calorífico Inferior en Gases Residuales de refinería (EN 15984), Densidad (ASTM D1298),

Agua (ASTM D95),

Azufre (ASTM D4294),

Cenizas (ASTM D482)



INCALIN - Especialización en Calidad Industrial

COHORTE 2013 -2014 Trabajo Final Integrador-Francisco Javier Serra

Cuantificación de Emisiones Directas de Gases Efecto Invernadero en el CILP-Refinería de YPF S.A.

Indicador: Cumplimiento

1.- Normas documentas y procedimientos escritos

Nota: Ver Punto 6 ANEXOS

4.3 Analizar las muestras enviadas por Operaciones e incorporar los resultados y cálculos derivados en la base de datos del laboratorio (LIMS-Laboratory Information Management System).Fortaleza

Estado actual: El Sistema de información del Laboratorio (LIMS) es un software validado internacionalmente y su uso está difundido en la organización y es de utilización permanente como único válido para informar resultados

4.4 Establecer el plan de calibración/verificación de los equipos analíticos asociados a dichas determinaciones. Mantener los registros de estas intervenciones. Fortaleza

Estado actual: Todos los equipos utilizados poseen un plan de calibración, traceable al Sistema Internacional y llevado adelante por un laboratorio acreditado bajo norma IRAM 301:2005

4.5 Determinar las incertidumbres de los datos analíticos reportados y enviar dicha información a Control de Gestión para su inclusión en la determinación de la incertidumbre general de las emisiones. Mantener los registros asociados a esta información. Amenaza-Debilidad (crítica)

Estado actual: El laboratorio no cuenta con el cálculo de incertidumbre de las mediciones requeridas ni con un procedimiento para el cálculo de incertidumbre de las mediciones; y es el punto crítico solicitado por el CILP para la cuantificación de las emisiones GEI

Estado deseado: Poseer un procedimiento propio para el cálculo de incertidumbre, afianzado y que provea herramientas para estandarizar la manera de calcular las incertidumbres de las mediciones.

Realizar el cálculo de Incertidumbre para los métodos de ensayos implementados.

Anexo 3 Procedimiento Específico CILP-PET_-15



INCALIN - Especialización en Calidad Industrial

COHORTE 2013 -2014 Trabajo Final Integrador-Francisco Javier Serra

Cuantificación de Emisiones Directas de Gases Efecto Invernadero en el CILP-Refinería de YPF S.A.

Incertidumbres calculadas: Se realiza el cálculo de las incertidumbres de las mediciones sobre los criterios establecidos en el Procedimiento específico que se elaboró para adecuar de manera sistémica la metodología a emplear en el Laboratorio en dichos cálculos.

Se presentan a continuación los resultados y la forma estandarizada de presentación y registro.

CONFIDENCIAL



INCALIN - Especialización en Calidad Industrial

COHORTE 2013 -2014 Trabajo Final Integrador-Francisco Javier Serra

Cuantificación de Emisiones Directas de Gases Efecto Invernadero en el CILP-Refinería de YPF S.A.

EVALUACIÓN DE INCERTIDUMBRE

METODO: ASTM D-95

EQUIPO:

A- Identificación de fuentes de incertidumbre y cálculo de incertidumbre combinada:



Fuentes de Incertidumbre	Incert.	Fuente	Distrib.	C _i Coef. Sens.	u _c noc	(u _c) ² noc	Composición %
Probeta -100 ml -Incert Resol (ml)	0,5	Probeta (13)	Rectangular	0,01	0,002886751	8,33333E-06	0,225658924
Probeta -100 ml -Incert Cal. (ml)	0,4	MAC	Normal	0,01	0,00200	0,000004	0,108316284
Trampa-5 ml-Incert Resol (ml)	0,05	Trampa (T5-4)	Rectangular	1	0,028867513	0,000833333	22,56589241
Trampa-5 ml-Incert Cal (ml)	0,05	MAC	Normal	1	0,025	0,000625	16,9244193
Incert. Repetibilidad	0,047	Repetibilidad	Normal	1	0,04714	0,002222222	60,17571308

$$\Sigma (U_i \cdot C_i)^2 = 0,00369289$$

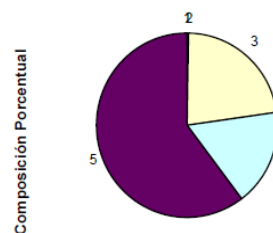
Incertidumbre combinada

$$u_c = \sqrt{\Sigma (u_i \cdot C_i)^2} = 0,060769$$

Estimación de incertidumbre expandida a partir de todas las fuentes:

$$U = k \cdot u_c = 0,1215$$

Factor de expansión $k = 2$, correspondiente a un nivel de confianza de 95%



Coefficientes de sensibilidad:

Coefficiente de sensibilidad del Agua con los ml de muestra: 0,01 ml/100 ml de muestra

B- Estimación de incertidumbre a partir de R:

$$R = 0,2 \quad U = R / \sqrt{2} = 0,14 \text{ ml/ } 100 \text{ ml de muestra}$$

C- Conclusión:

Debido a que la **incertidumbre expandida calculada** a partir de todas las fuentes es **menor** que la **incertidumbre estimada a partir de la R del método**, se informa como **incertidumbre del ensayo a esta última**.

Como se parte de 100 ml de muestra la incertidumbre es de:

0,14%



INCALIN - Especialización en Calidad Industrial

COHORTE 2013 -2014 Trabajo Final Integrador-Francisco Javier Serra

Cuantificación de Emisiones Directas de Gases Efecto Invernadero en el CILP-Refinería de YPF S.A.

EVALUACIÓN DE INCERTIDUMBRE

METODO: ASTM D-4294

EQUIPO: VQ-2265

YPF

A- Identificación de fuentes de incertidumbre y cálculo de incertidumbre combinada:

Fuentes de Incertidumbre	Incert.	Fuente	Distrib.	C _i Coef. Sens.	u ^c noc	(u ^c) ² noc	Composición %
Equipo- Incert Resol (%)	0,001	XRF	Rectangular	1	0,00057735	3,33333E-07	0,962649211
Patrones- SWM-LT-Incert (%)	0,010	Certificados	Normal	1	0,00500	0,000025	72,1986908
Incert Calibración p/0,3%, (%)	0,0014	Cal.de aplicación	Normal	1	0,0014	0,00000196	5,660377358
Incert. Repetibilidad	0,0027	Repetibilidad	Normal	1	0,00271	7,33333E-06	21,17828263

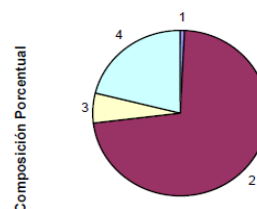
$$\sum (U_i \cdot C_i)^2 = 0,00003463$$

$$u_c \approx \sqrt{\sum (u_i \cdot C_i)^2} = 0,0059$$

Estimación de incertidumbre expandida a partir de todas las fuentes:

$$U = k \cdot u_c = 0,0118$$

Factor de expansión $k = 2$, correspondiente a un nivel de confianza de 95%



Coefficientes de sensibilidad:

B- Estimación de incertidumbre a partir de R:

$$R(0,5\%): 0,0334 \quad U = R / \sqrt{2} = 0,0236\%$$

C- Conclusión:

Debido a que la **incertidumbre expandida calculada** a partir de todas las fuentes es **menor** que la **incertidumbre estimada a partir de la R del método**, se informa como **incertidumbre del ensayo a esta última**.

La incertidumbre es de: **0,0236%**



INCALIN - Especialización en Calidad Industrial

COHORTE 2013 -2014 Trabajo Final Integrador-Francisco Javier Serra

Cuantificación de Emisiones Directas de Gases Efecto Invernadero en el CILP-Refinería de YPF S.A.

EVALUACIÓN DE INCERTIDUMBRE

METODO: ASTM D-482
EQUIPO: VQ-2302 / VQ-2394



A- Identificación de fuentes de incertidumbre y cálculo de incertidumbre combinada:

Fuentes de Incertidumbre	Incert.	Fuente	Distrib.	C _i Coef. Sens.	u _c noc	(u _c) ² noc	Composición %
Mufla- -Incert Temp. (°C)	5	MAC	Normal	0,00004	0,0001	0,00000001	0,308885609
Balanza- -Incert Resol (Grs)	0,0001	Balanza	Rectangular	1	5,7735E-05	3,33333E-09	0,10296187
Balanza- -Incert Cal. >10 Gr (Grs)	0,00014	MAC	Normal	1	0,00007	4,9E-09	0,151353949
Balanza- -Incert Cal. < a 1 Gr (Grs)	0,00009	MAC	Normal	2	0,00009	8,1E-09	0,250197344
Incert. Repetibilidad	0,00179	Repetibilidad	Normal	1	0,00179	3,21111E-06	99,18660123

$$\sum (U_i \cdot C_i)^2 = 0,00000324$$

Incertidumbre combinada

$$u_c = \sqrt{\sum (u_i \cdot C_i)^2} = 0,001799$$

Estimación de incertidumbre expandida a partir de todas las fuentes:

$$U = k \cdot u_c = 0,003599$$

Factor de expansión $k = 2$, correspondiente a un nivel de confianza de 95%

Coefficientes de sensibilidad:

Coefficiente de sensibilidad de las Cenizas con la temp.: 0,00004 Gr/°C

B- Estimación de incertidumbre a partir de R:

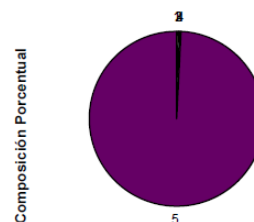
$$R: 0,005 \quad U = R / \sqrt{2} = 0,0036$$

C- Conclusión:

Debido a que la **incertidumbre expandida calculada** a partir de todas las fuentes es **menor** que la **incertidumbre estimada a partir de la R del método**, se informa como **incertidumbre del ensayo a esta última**.

Como se parte de 50 gr de muestra la incertidumbre es de:

0,0036%





INCALIN - Especialización en Calidad Industrial

COHORTE 2013 -2014 Trabajo Final Integrador-Francisco Javier Serra

Cuantificación de Emisiones Directas de Gases Efecto Invernadero en el CILP-Refinería de YPF S.A.

EVALUACIÓN DE INCERTIDUMBRE

METODO: ASTM D-1298

EQUIPO :



A- Identificación de fuentes de incertidumbre y cálculo de incertidumbre combinada:

Fuentes de Incertidumbre	Incert.	Fuente	Distrib.	C _i Coef. Sens.	u ^c noc	(u ^c) ² noc	Composición %
Hidróm. 1999019-Incert Resol. (Gr./cc)	0,0005	Hidrómetro	Rectangular	1	0,000288675	8,33333E-08	46,9777565
Hidróm. 1999019-Incert Cal. (Gr./cc)	0,0005	Cert. N° 8056 Parc 55 INTI	Normal	1	0,00025	6,25E-08	35,23331738
Term. 12 C 46137 Incert Resol.(°C)	0,2	Termómetro	Rectangular	0,0009	0,000103923	1,08E-08	6,088317243
Term. 12 C 46137 Incert Cal.(°C)	0,13	Cert. AOST08/AMA0389127/04	Normal	0,0009	0,0000585	3,42225E-09	1,929235526
Incert. Repetibilidad	0,00013	Repetibilidad 10/10	Normal	1	0,000132	1,73333E-08	9,771373352

Incetidumbre combinada

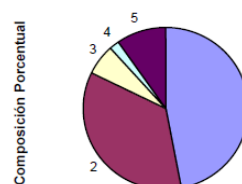
$$u_c = \sqrt{\sum (u_i C_i)^2} = 0,000421$$

$$\sum (U_i^2 C_i^2) = 0,00000018$$

Estimación de incertidumbre expandida a partir de todas las fuentes:

$$U = k * u_c = 0,000842$$

Factor de expansión $k = 2$, correspondiente a un nivel de confianza de 95%



Coefficientes de sensibilidad:

Coefficiente de sensibilidad de la densidad con la temp.: De Tabla 53B => 0,0009 Gr/cc/°C

B- Estimación de incertidumbre a partir de R:

$$R: 0,0012 \quad U = R / \sqrt{2} = 0,00085 \text{ Gr./cc}$$

C- Conclusión:

Debido a que la **incertidumbre expandida calculada** a partir de todas las fuentes es **menor** que la **incertidumbre estimada a partir de la R del método**, se informa como **incertidumbre del ensayo a esta última**.

La incertidumbre es de: **0,00085 gr/cm3**



INCALIN - Especialización en Calidad Industrial

COHORTE 2013 -2014 Trabajo Final Integrador-Francisco Javier Serra

Cuantificación de Emisiones Directas de Gases Efecto Invernadero en el CILP-Refinería de YPF S.A.

4.6 Mantener el control de los procesos definidos bajo su responsabilidad, identificar desvíos, analizar sus causas y definir acciones correctivas. Evaluar mejoras y adoptarlas cuando sea factible. Oportunidad

Estado Actual: Aseguramiento de la calidad de las mediciones no definidas

Estado deseado:

Aseguramiento de calidad interno de las mediciones:

Acción: implementar Cartas de Control, cuyas graficas aporten indicios de manera temprana sobre la aparición de posibles errores sistemáticos en la precisión

Aseguramiento de calidad externo de las mediciones

Acción: Participación de ensayos de aptitud inter laboratorios

4.6.1 CARTAS DE CONTROL

Como metodología para asegurar la calidad interna de las mediciones, se selecciona la Carta de Control de tendencias X-R (de medias y rango) sobre el ensayo de Densidad en la fase inicial del proceso de aseguramiento de la calidad. Por las características del método, la dispersión de resultados medidos en términos de precisión intermedia del laboratorio, es el mayor aporte sobre la incertidumbre de medida.

Control con material de referencia “estable”:

Se construyen las cartas de control para valores individuales y Rango siguiendo los lineamientos de la Norma ASTM E 2587 pero con las siguientes salvedades:

Se realizan ocho determinaciones con el material de referencia y con los valores obtenidos y registrados en el LIMS se calculan los rangos y límites superior e inferior, como así también el valor central (promedio de las X), LCS y LCI (límites de control superior e inferior) y los límites de alarma ($\pm 2s$). Se verifica que la desviación estándar de los datos sea inferior a la desviación estándar del Método de ensayo aplicado (ASTM E 177 y ASTM D 6299).

Se incorporan al gráfico los valores de los límites de Reproducibilidad del método analítico de referencia de la carta, como límites de tolerancia.

Con los valores resultantes de las veinte determinaciones siguientes utilizando el material de referencia, se construyen los gráficos de rango y de X manteniendo los límites anteriores. A partir de allí se recalculan los límites y se continúan graficando los valores con estos nuevos límites. Este procedimiento se repite cada veinte determinaciones.

2.1.1 Análisis de las Cartas de Control:

Cuando hay una secuencia de tres puntos con dos más allá de los Límites de Advertencia (Alerta) LA ($\pm 2s$), un punto más allá de los Límites de Intervención (Control) (LCS y LCI),

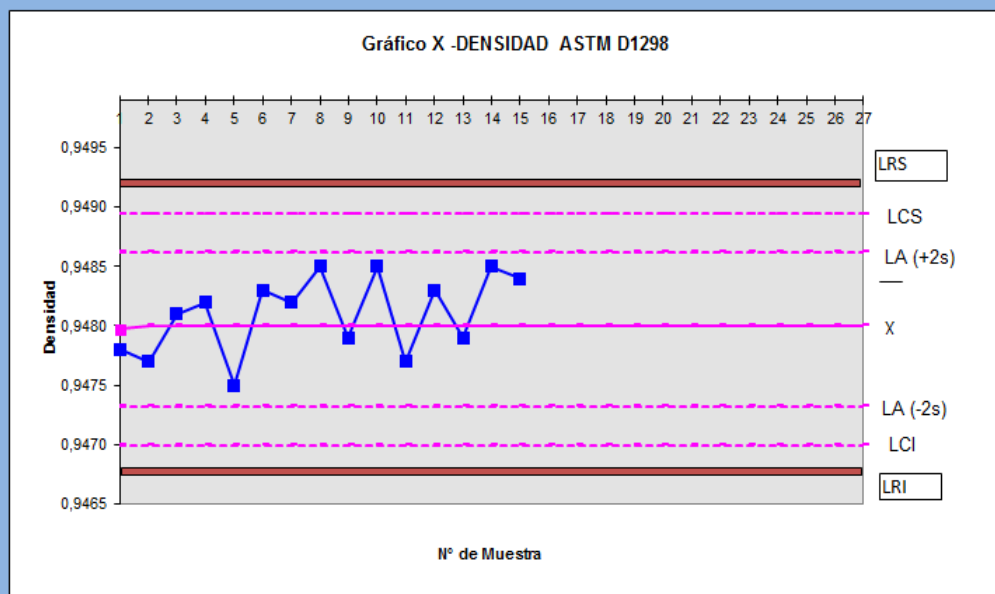
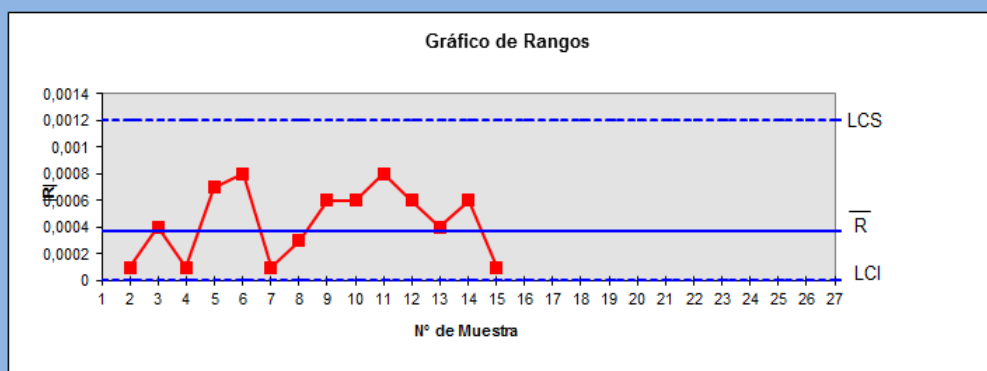


INCALIN - Especialización en Calidad Industrial

COHORTE 2013 -2014 Trabajo Final Integrador-Francisco Javier Serra

Cuantificación de Emisiones Directas de Gases Efecto Invernadero en el CILP-Refinería de YPF S.A.

siete puntos consecutivos con tendencia creciente o decreciente por sobre la media o debajo de ella, se interviene el equipo y se analiza la situación.





INCALIN - Especialización en Calidad Industrial

COHORTE 2013 -2014 Trabajo Final Integrador-Francisco Javier Serra

Cuantificación de Emisiones Directas de Gases Efecto Invernadero en el CILP-Refinería de YPF S.A.

DENSIDAD - ASTM D1298

Fecha	N° Muestra	X	R	R	X medio	R medio	LCS(R)	LCI(R)	LCS(X)	LCI(X)	+2 s	-2 s
	1	0.9478			0.9480	0.00037	0.0012	0.0	0.9489	0.9470	0.9486	0.9473
	2	0.9477	-0.00010	0.00010	0.9480	0.00037	0.0012	0.0	0.9489	0.9470	0.9486	0.9473
	3	0.9481	0.00040	0.00040	0.9480	0.00037	0.0012	0.0	0.9489	0.9470	0.9486	0.9473
	4	0.9482	0.00010	0.00010	0.9480	0.00037	0.0012	0.0	0.9489	0.9470	0.9486	0.9473
	5	0.9475	-0.00070	0.00070	0.9480	0.00037	0.0012	0.0	0.9489	0.9470	0.9486	0.9473
	6	0.9483	0.00080	0.00080	0.9480	0.00037	0.0012	0.0	0.9489	0.9470	0.9486	0.9473
	7	0.9482	-0.00010	0.00010	0.9480	0.00037	0.0012	0.0	0.9489	0.9470	0.9486	0.9473
19-may	8	0.9485	0.00030	0.00030	0.9480	0.00037	0.0012	0.0	0.9489	0.9470	0.9486	0.9473
19-jun	9	0.9479	-0.00060	0.00060	0.9480	0.00037	0.0012	0.0	0.9489	0.9470	0.9486	0.9473
19-jul	10	0.9485	0.00060	0.00060	0.9480	0.00037	0.0012	0.0	0.9489	0.9470	0.9486	0.9473
19-ago	11	0.9477	-0.00080	0.00080	0.9480	0.00037	0.0012	0.0	0.9489	0.9470	0.9486	0.9473
19-sep	12	0.9483	0.00060	0.00060	0.9480	0.00037	0.0012	0.0	0.9489	0.9470	0.9486	0.9473
19-oct	13	0.9479	-0.00040	0.00040	0.9480	0.00037	0.0012	0.0	0.9489	0.9470	0.9486	0.9473
19-nov	14	0.9485	0.00060	0.00060	0.9480	0.00037	0.0012	0.0	0.9489	0.9470	0.9486	0.9473
19-dic	15	0.9484	-0.00010	0.00010	0.9480	0.00037	0.0012	0.0	0.9489	0.9470	0.9486	0.9473
	16				0.9480	0.00037	0.0012	0.0	0.9489	0.9470	0.9486	0.9473
	17				0.9480	0.00037	0.0012	0.0	0.9489	0.9470	0.9486	0.9473
	18				0.9480	0.00037	0.0012	0.0	0.9489	0.9470	0.9486	0.9473
	19				0.9480	0.00037	0.0012	0.0	0.9489	0.9470	0.9486	0.9473
	20				0.9480	0.00037	0.0012	0.0	0.9489	0.9470	0.9486	0.9473
	21				0.9480	0.00037	0.0012	0.0	0.9489	0.9470	0.9486	0.9473
	22				0.9480	0.00037	0.0012	0.0	0.9489	0.9470	0.9486	0.9473
	23				0.9480	0.00037	0.0012	0.0	0.9489	0.9470	0.9486	0.9473
	24				0.9480	0.00037	0.0012	0.0	0.9489	0.9470	0.9486	0.9473
	25				0.9480	0.00037	0.0012	0.0	0.9489	0.9470	0.9486	0.9473
	26				0.9480	0.00037	0.0012	0.0	0.9489	0.9470	0.9486	0.9473
	27				0.9480	0.00037	0.0012	0.0	0.9489	0.9470	0.9486	0.9473

$r = 0.0005$

$R = 0.0012$

Desv std Método = $\frac{(r+R)/2}{2.8} = 0.00031$

Desv std Práctica = 0.0003

4.6.2 PROGRAMA INTERLABORATORIO

Las participaciones en Ensayos de Aptitud (Inter laboratorios) refuerzan los controles internos y reportan evidencias objetivas sobre el desempeño del Laboratorio respecto a sus mediciones. Cuando el Programa del Proveedor del Ensayo de Aptitud es concurrido con un número de participantes que superan los 100, la media de los valores se acerca a inferir que podemos establecer conclusiones sobre la veracidad de las mediciones.

(No poseemos material de referencias certificados a partir de los cuales se puedan construir las Cartas de Control, estas reportan la información solamente sobre la evolución de la precisión del Laboratorio).

Se persigue evaluar el desempeño del Laboratorio en lo que se refiere a calibración de equipos e idoneidad del personal para realizar los ensayos.

Se ha participado en un Programa provisto por la ASTM- PTP FO1311 (Fuel Oil Noviembre 2013), con resultado satisfactorio, medido en un valor de $Z=0.9$

Donde Z Score = diferencia entre el dato del Laboratorio con la media de los datos correspondientes al parámetro *crosscheckeado* con ASTM, medida en desviaciones



INCALIN - Especialización en Calidad Industrial

COHORTE 2013 -2014 Trabajo Final Integrador-Francisco Javier Serra

Cuantificación de Emisiones Directas de Gases Efecto Invernadero en el CILP-Refinería de YPF S.A.

estándar.

Cálculo:

$$Z \text{ score} = \frac{(a - X)}{S}$$

Donde:

a: dato del laboratorio

X: media de los datos reportados válidos por el resto de los participantes

S: Desviación estándar del programa

ASTM calcula las medias y las desviaciones estándares utilizando un procedimiento de dos etapas que está diseñado para limitar la influencia de resultados inusualmente grandes o pequeños.

Después de la primera etapa los resultados que difieren de la media (primer etapa) en más de tres veces la desviación estándar son indicados como rechazados y excluidos del análisis para la segunda etapa. La media robusta y la desviación estándar que surgen de la segunda etapa son publicados por ASTM.

Para el Cálculo del Indicador de Gestión de Laboratorio se utiliza el Z Score publicado por ASTM para cada parámetro salvo en los siguientes casos:

- a) Resultado fuera de las 3 Desv. Std de los datos de ensayo (2° etapa)
- b) Resultado fuera de las 3 Desv. Std. de Reproduc ASTM (2° etapa)

en los que este Laboratorio asigna a Z el valor 3, como así también cuando el resultado figura como rechazado (descartado en la primera etapa).

Cuando así fuera, se utiliza una herramienta didáctica que se elaboró para evaluar las causas posibles del resultado insatisfactorio. La misma es una secuencia preestablecida desarrollada sobre el concepto de Causa-Efecto de Ishikawa, que reemplaza las 5M tradicionales por criterios específicos de la medición.



INCALIN - Especialización en Calidad Industrial

COHORTE 2013 -2014 Trabajo Final Integrador-Francisco Javier Serra

Cuantificación de Emisiones Directas de Gases Efecto Invernadero en el CILP-Refinería de YPF S.A.

YPF		PROGRAMAS DE ENSAYO DE APTITUD EVALUACIÓN DE RESULTADOS INSATISFACTORIOS LABORATORIO CILP					
OBJETIVO: Completar una lista de verificación para la investigación de la causa raíz del desempeño analítico INSATISFACTORIO PROCESO: Identificar qué datos del laboratorio pueden haber sido considerado fuera de los límites estadístico y / o para mejorar la precisión , se proponen los siguientes puntos para hallar las posibles causas y disponer de acciones que corrijan el desempeño analítico							
ENTRADA	DATOS	1. Compruebe los resultados de los errores tipográficos , errores de cálculo y errores de transcripción.	2. Reanalizar la muestra, comprobar la repetibilidad.	3. Compruebe la muestra para la homogeneidad o la contaminación , y que un ejemplar representativo ha sido analizada	4. Revisar el método de prueba y asegurarse de que se está utilizando la última versión del método de ensayo ASTM . Compruebe el procedimiento paso a paso con el analista .	5. Compruebe la calibración del instrumento.	6. Consulte la tabla de control de calidad estadístico para ver si el problema se ha venido desarrollando con anterioridad.
PROGRAMA DEL ENSAYO DE APTITUD							
FECHA REALIZADO ENSAYO							
FECHA RECEPCIÓN RESULTADOS							
FECHA DE TRATAMIENTO							
ENSAYO							
DESCRIPCIÓN							

YPF		PROGRAMAS DE ENSAYO DE APTITUD EVALUACIÓN DE RESULTADOS INSATISFACTORIOS LABORATORIO CILP										
OBJETIVO: Completar una lista de verificación para la investigación de la causa raíz del desempeño analítico INSATISFACTORIO PROCESO: Identificar qué datos del laboratorio pueden haber sido considerado fuera de los límites estadístico y / o para mejorar la precisión , se proponen los siguientes puntos para hallar las posibles causas y disponer de acciones que corrijan el desempeño analítico												
ENTRADA	DATOS	7. Compruebe la calidad de los reactivos y estándares utilizados , y si están vencidos o contaminada	8. Compruebe el correcto funcionamiento del equipo contra el manual de instrucciones del proveedor.	9. Llame al proveedor para el mantenimiento y / o reparación.	10. Después de que el problema se ha resuelto , analizar un material de referencia certificado , si está disponible , o la muestra de control de calidad del laboratorio para determinar que la operación de análisis se encuentra bajo control	11. Proporcionar formación a los nuevos analistas y , si es necesario , cursos de actualización para los analistas experimentados.	12. Documentar el incidente y los aprendizajes para su uso en el futuro problemas similares.	13. Comunicar al cliente del laboratorio si se detectara que sus intereses han sido perjudicados por los resultados de ensayo previos				
PROGRAMA DEL ENSAYO DE APTITUD												
FECHA REALIZADO ENSAYO												
FECHA RECEPCIÓN RESULTADOS												
FECHA DE TRATAMIENTO												
ENSAYO												
DESCRIPCIÓN												

4.7 SEGUIMIENTO DE OBJETIVOS

El laboratorio diseña una planilla de seguimiento del Plan de Objetivos y acciones, esta herramienta concentra el enfoque de los recursos tanto de tiempo, talentos y económicos en pos de la consecución del objetivo estratégico y permite el seguimiento a corto y mediano plazo del avance de las tareas para identificar acciones tempranas de corrección e hitos alcanzados.



INCALIN - Especialización en Calidad Industrial

COHORTE 2013 -2014 Trabajo Final Integrador-Francisco Javier Serra

Cuantificación de Emisiones Directas de Gases Efecto Invernadero en el CILP-Refinería de YPF S.A.

DIRECCIÓN					PRESUPUESTO ANUAL DOCUMENTO: PLAN ANUAL DE LABORATORIO CILP Actualizado a: 21-03-14			
Línea estratégica		Plan de acciones			Objetivos de las acciones para 2014		Seguimiento	
Líneas de actuación	Acciones previstas	Detalle Acciones	Responsable	Fecha / Duración	Indicador	Objetivo	Índice	Situación de avance (cualitativa)
2.1. OBJETIVOS ESTRATÉGICOS CILP								
Proyecto Cuantificación de Emisiones Gases Efecto Invernadero CILP	Confeccionar Programa de Muestreo	Incluir puntos de muestreo, técnicas asociadas, frecuencia, Incertidumbre de la medición	Responsable de Calidad del Laboratorio	31/12/2013	Programa acordado	Si	Si	Elaborado, acordado con el cliente y documentado en el Sistema de Gestión Documental (SGD)
	Implementación de Nuevas Técnicas	ASTM D95 / ASTM 1296 / ASTM D4294 / ASTM D482 / Generar los Instructivos Documentados	Jefe Asistencia Técnica / Responsable Calidad	30/06/2014	N° técnicas implementadas/N° Técnicas	1	1	Técnicas implementadas y referenciadas en instructivos de trabajo documentados en el SGD
	LIMS- Registro y Trazabilidad Programa Muestreo	Generar plan en LIMS	Encargado del LIMS / Responsable Calidad Laboratorio	31/07/2014	Programa en autolog de LIMS	Si	Si	Generación de pedido de trabajo automático por LIMS, Registros
	Calibración equipos asociados a Técnicas	Incluir los equipos dentro del plan de calibraciones, establecer puntos de control y frecuencia	Responsable Calidad Laboratorio	30/03/2014	N° Equipos incorporados Plan/N° equipos totales	1	1	Equipos incorporados en el Plan de calibraciones/resultados satisfactorios en función de la frecuencia establecida
	Incertidumbre de las mediciones	Generar un procedimiento para el cálculo de incertidumbres y realizar el cálculo de incertidumbre de Técnicas solicitadas	Asistencia Técnica y Responsable de Calidad	30/03/2014	N° Técnicas con UN° Técnicas	1	1	Procedimiento confeccionado y cálculo de las incertidumbres de las técnicas realizadas en su totalidad. Informadas a Control de Gestión para incorporar al cálculo de PCI de Fuel Oil
	Desempeño del Servicio	Reporte mensual Seguimiento del muestreo y análisis según Programa	Encargado de LIMS/ Responsable de Calidad	Mensual	N°Muestras Program/N°Muestras Analizadas	>85%	90%	Se pasó del 50% de muestras analizadas a un promedio de 88% (mín reportado 86%, máximo 94%) luego de elaborado el Programa
	Desempeño de las mediciones analíticas	Elaborar Cartas de control	Responsable Calidad Laboratorio/Técnicos Especialistas	31/12/2014	N° Cartas Control/N° Técnicas	1	0,25	Se realizó cartas de control de la Densidad (ASTM D1298), se están elaborando las de Azufre
		Seleccionar Proveedor de Ensayos de Aptitud para participar	Responsable Calidad Laboratorio/Técnicos Especialistas/Técnicos de Turno	31/07/2014	N°participaciones/ N° Técnicas	0,5	0,25	Se participó en PROGRAMA ILDE ASTM en matriz de Fuel Oil, para la técnica ASTM D1298 de Densidad, resultados satisfactorios Z-2

5.- RESULTADOS DE LAS ACTIVIDADES y CONCLUSIONES

Los resultados de las acciones implementadas fueron satisfactorias, las metas cumplidas en función de lo esperado y el proyecto finalizado exitosamente cuando la Auditoría de la ISO 14064-1 se hizo presente durante el presente año para la declaración de las emisiones; y los cálculos reportados aceptados.

Sin embargo, no ha sido un proyecto más para el Laboratorio. Los motivos están fundados en que el modelo desarrollado en base a lo aportado por el INCALIN se ha podido ejecutar transversalmente en todo el Laboratorio.

El ciclo combinado PDCA-MNPQ, está traducido en un cambio cultural en nuestro Laboratorio donde la gestión de la calidad y la técnica jerarquizan el desempeño del Laboratorio, de manera enlazada y convergente.

La facilidad con la que se generan equipos de trabajo interdisciplinario, con metodologías precisas utilizadas como herramientas, se debe a que se ha aceptado que los aportes con diferentes visiones de los desafíos reducen la carga del trabajo y mejoran la respuesta a los mismos con un nivel profesional que es permanentemente valorado dentro del CILP y manifestado por los equipos de auditores que revisan nuestro sistema.

El enfoque sistémico buscado a partir del desafío descrito en la presente monografía, podemos manifestar que se ha instaurado

Como corolario, la frase que resume la experiencia INCALIN en mi desarrollo profesional, es la que he presentado a la Dirección como conclusión.



INCALIN - Especialización en Calidad Industrial

COHORTE 2013 -2014 Trabajo Final Integrador-Francisco Javier Serra

Cuantificación de Emisiones Directas de Gases Efecto Invernadero en el CILP-Refinería de YPF S.A.

“La Mejora Continua de los procesos de una Organización se nutre de las ideas y proyectos innovadores que crea y aporta un Equipo de trabajo capaz de construir, a partir de distintos enfoques con base en el conocimiento, un ámbito en el cual la Comunicación es una virtud”

6.- ANEXOS

6.1 –Instructivos Métodos Analíticos

- 6.1.1 Instructivo C.C. - Agua en productos de Petróleo y Materiales Bituminosos por Destilación
- 6.2.2 Instructivo C.C. - Azufre en productos de Petróleo por Rayos X
- 6.2.3 Instructivo C.C. - Contenido de Cenizas en Productos de Petróleo
- 6.2.4 Instructivo C.C. - Densidad, Densidad Relativa, o Gravedad API del Crudo y Productos de Petróleo mediante el Hidrómetro

6.2 Procedimiento Especifico GC - Determinación de la Incertidumbre en los Resultados de las Mediciones del Laboratorio

7.- BIBLIOGRAFIA

- 7.1 ASTM D 95 Standard Test Method for Water in Petroleum Products and Bituminous Materials by Distillation
- 7.2 ASTM D4294 Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry
- 7.3 ASTM D 1298 Standard Test Method for Density, Relative Density, or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method
- 7.4 ASTM D 482 Standard Test Method for Ash from Petroleum Products
- 7.5 ASTM E 2587 Standard Practice for Use of Control Charts in Statistical Process Control
- 7.6 ASTM E 177 Standard Practice for Use of the Terms Precision and Bias in ASTM Test Methods
- 7.7 ASTM D 6299 Standard Practice for Applying Statistical Quality Assurance and Control Charting Techniques to Evaluate Analytical Measurement System Performance
- 7.8 Guia GUM. Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement.
- 7.9 ISO 14064-1 Gases de Efecto Invernadero. Parte 1
- 7.10 Módulos de DGQ I, II, III, IV
- 7.11 Metrología General, Valdez. INCALIN
- 7.12 Principios de Calidad. López. INCALIN
- 7.13 Introducción Calculo de Incertidumbres. Kornblit. INCALIN
- 7.14 Normalization. Wittner. INCALIN
- 7.16 Masa. Sánchez. INCALIN



INCALIN - Especialización en Calidad Industrial

COHORTE 2013 -2014 Trabajo Final Integrador-Francisco Javier Serra

Cuantificación de Emisiones Directas de Gases Efecto Invernadero en el CILP-Refinería de YPF S.A.

7.17 Temperatura. INCALIN

7.18 Presión. Forastieri. INCALIN

7.15 HACPP. Renaud. INCALIN

7.16 VIM 2008. Vocabulario Internacional de Metrología.

CONFIDENCIAL